

50376
1972

N° d'ordre 344

125

50376
1972

THESE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

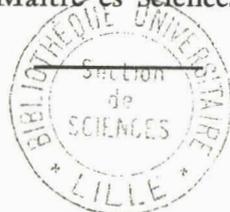
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITÉ
MENTION CHIMIE PHYSIQUE

par

Benoît LANCRENON

Maître es Sciences



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MÉCANISME D'OXYDATION
DE BUTENES SUR Co_3O_4**

Soutenu le 30 octobre 1972 devant la commission d'examen

MM. J.P. BEAUFILS

Président

J.P. BONNELLE

Examineurs

L.R. SOCHET

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, ÇAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERJET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE. PASCAL. PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BECART Maurice	Physique
M.	BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M.	BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUGHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Botanique
M.	CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Physique Industrielle
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	DECUYPER Marcel	Mathématiques
M.	DEDECKER Paul	Mathématiques
M.	DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité et Electronique
M.	GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique)
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	POUZET Pierre	Informatique

.../...

Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M.	VAILLAND Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques
M.	PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie
M.	LANDAIS Jean	Chimie Organique
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES ET CHARGES DES FONCTIONS

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Zoologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale.
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie (Béthune)
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Analyse Numérique
M.	CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique

M.	COULON Jean Paul	Electrotechnique
M.	DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M.	FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M.	FROELICH Daniel	Chimie
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M.	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M.	JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Gestion
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie (E.N.S.C.L.)
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF Renée	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M.	MAES Serge	Physique
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M.	MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique (E.N.S.C.L.)
M.	NOWOGROCKI Guy	Chimie (Amiens)
M.	OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M.	PANET Marius	Physique Industrielle
M.	PAQUET Jacques	Géotechnique
M.	PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M.	PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie
M.	POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M.	RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M.	SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	SMET Pierre	Physique

M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Biochimie
M.	THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M.	TREANTON Jean-René	Psychologie
M	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique
M.	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

--oo 0 oo--

A mes parents,
en témoignage de ma reconnaissance.

A mes amis.

A Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS,

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de
Lille, qui a suggéré et dirigé ce travail.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Jean-Pierre BONNELLE,
Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, pour
l'attention constante qu'il a portée à ce travail et pour les conseils et
encouragements qu'il m'a prodigués au cours de cette étude.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je remercie Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS de la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire.

Je remercie également Messieurs J.P. BONNELLE et L.R. SOCHET qui ont accepté d'examiner ce travail.

Que tous mes camarades de laboratoire reçoivent ici le témoignage de mon amitié.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE

A - LE CATALYSEUR -

B - RAPPELS THEORIQUES -

- I - Activité catalytique
- II - Microréacteur différentiel
- III - Sélectivité
- IV - Couplage réacteur-pompe à recyclage
 - a) *Principe*
 - b) *Mise en équation*

C - APPAREILLAGE - MONTAGE EXPERIMENTAL

- I - Purification
 - a) *L'air*
 - b) *Les hydrocarbures*
- II - Circuit de recyclage
 - a) *Pompe à recyclage*
 - b) *Microréacteur et four*
- III - Le système d'analyse des gaz
 - a) *Le doseur de gaz carbonique*
 - b) *Chromatographie en phase gazeuse*
 - 1° - Deux types de détecteurs
 - a) Détecteur catharométrique
 - β) Détecteur F.I.D.
 - γ) Couplage
 - 2° - Choix de la colonne
 - 3° - Etalonnage
- IV - Intégration des pics et traitement des données

CHAPITRE II : D E F I N I T I O N D U D O M A I N E D E R E A C T I O N

A - DEBIT F1 -

B - PRESSION PARTIELLE D'HYDROCARBURE -

C - PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE -

D - DOMAINE DE TEMPERATURE -

CHAPITRE III : O X Y D A T I O N T O T A L E D' O L E F I N E S

A - COMPARAISON DES VITESSES DE REACTION DE DIFFERENTES OLEFINES -

I - Mode opératoire

a) *Essai à blanc*

b) *Dépôt du catalyseur*

c) *Mise en chauffe du four*

d) *Mise en route de la pompe*

e) *Envoi du mélange réactionnel*

f) *Remarque*

II - Variation de l'activité avec le temps

III - Résultats

B - MECANISME DE MARS VAN KREVELEN -

I - Description des deux étapes du mécanisme

II - Résultats expérimentaux

III - Conclusion

C - OXYDATION DU BUTADIENE -

I - Oxydation totale

a) *Rappel*

b) *Résultats expérimentaux*

II - Compétition entre butène et butadiène sur les sites d'oxydation totale

a) *Rapport des coefficients d'adsorption*

b) *Conclusion*

D - CONCLUSION -

CHAPITRE IV : OXYDATION MENAGÉE DU BUTÈNE EN
BUTADIÈNE

A - ETUDE GÉNÉRALE DU MÉCANISME D'OXYDATION DU BUTÈNE -

- I - Formation du butadiène dans la réaction d'oxydation du butène
- II - Influence de la pression partielle du butadiène sur la cinétique d'oxydation du butène 1
- III - Mécanisme d'oxydation ménagée
 - a) *Le mécanisme du type série*
 - b) *Le mécanisme du type parallèle*
 - c) *Le mécanisme du type série parallèle*

B - NATURE DU COMPLEXE INTERMÉDIAIRE -

- I - Coefficients d'adsorption de différentes oléfines sur les sites d'oxydation ménagée : S_2
 - a) *Méthode*
 - b) *Résultats*

C - NATURE DES SITES -

CONCLUSION GÉNÉRALE

ANNEXE

INTRODUCTION

De nombreux oxydes de métaux de transition sont de bons catalyseurs pour l'oxydation hétérogène des hydrocarbures.

Cependant on peut obtenir différents produits d'oxydation suivant le catalyseur choisi. Ainsi les butènes se transforment en butadiène sur les catalyseurs formés d'oxyde de bismuth et de molybdène (1), en anhydride maléique, acide acétique et produits carbonylés sur oxyde de vanadium et de molybdène (2), en produits carbonylés sur l'oxyde de cuivre (3).

En général l'oxyde de cobalt est un catalyseur d'oxydation très actif, il donne lieu à une oxydation totale des hydrocarbures en CO_2 et H_2O . Cependant Caron (4), puis Honoré (5) ont montré que le butène se transformait en butadiène sur Co_3O_4 avec une sélectivité moyenne de 22%.

Nous avons repris l'étude de cette réaction en utilisant le montage du microréacteur différentiel à recyclage qui permet de travailler à un taux de conversion global plus élevé que celui du microréacteur différentiel simple, donc dans des conditions de détection meilleures.

Notre travail a consisté à préciser les mécanismes qui conduisent soit à l'oxydation totale, soit à l'oxydation ménagée des oléfines. La méthode des oxydations compétitives et la comparaison des vitesses d'oxydation totale de ces oléfines sont utilisées pour cette détermination des schémas réactionnels.

--ooooo--

CHAPITRE I

--0000000--

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous reprendrons dans un premier temps les données principales concernant le catalyseur ainsi que les définitions de l'activité catalytique, du microréacteur différentiel, de la sélectivité et les résultats du couplage microréacteur-pompe à recyclage.

Puis nous présenterons l'appareillage expérimental.

A - LE CATALYSEUR -

Le catalyseur étudié est l'oxyde de cobalt dont le mode de préparation a été mis au point au laboratoire par J. Hardy (6) et M. Guilbert (7). Les conditions dans lesquelles est préparé le catalyseur nous indiquent que le seul oxyde susceptible de se former est l'oxyde de cobalt Co_3O_4 . Le diagramme Debye Scherrer confirme l'existence d'une phase spinelle, phase dans laquelle cristallise Co_3O_4 , mais ne prouve pas de façon définitive l'homogénéité du catalyseur.

B - RAPPELS THEORIQUES -

I - Activité catalytique :

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

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

$$a_i = \frac{a_s}{S}$$

II - Microréacteur 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 réactifs, 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 (17).

On obtient un microréacteur 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 (9) (10) et il a fait l'objet de nombreuses études (11) (12) (13) (14) (15).

III - Sélectivité :

Deux grandeurs nous permettent de définir la sélectivité :

- **Le taux de transformation global** ou T.T.G. est le rapport entre la quantité de butène consommé par oxydation et isomérisation et la quantité de butène introduit.

- **Le taux de transformation utile** ou T.T.U. est 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.

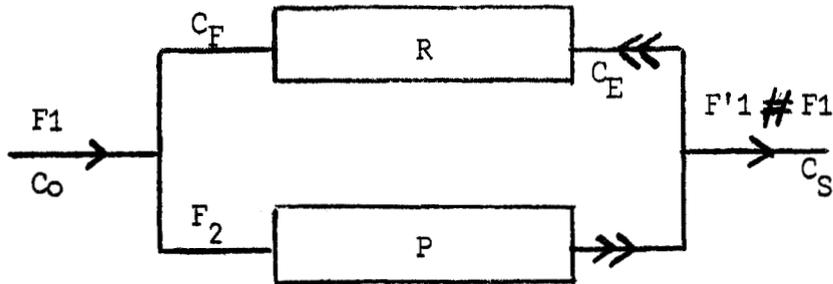
La sélectivité du catalyseur pour un produit déterminé est alors égale au rapport du T.T.U. sur T.T.G..

IV - Couplage réacteur-pompe à recyclage :

L'intérêt d'un tel montage est d'abord d'obtenir un taux de conversion global, variable, tout en respectant les conditions imposées par le régime de Schwab au niveau du réacteur, ensuite de permettre une analyse des produits plus aisée.

a) Principe :

Représentons le système par le schéma suivant :



- | | |
|----------------------------|--|
| P : pompe | F_2 : débit de recyclage |
| R : réacteur | C_0 : concentration initiales des réactifs |
| F_1 : débit à l'entrée | C_S : concentration des réactifs à la sortie du circuit |
| F'_1 : débit à la sortie | 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 est recyclée 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 stationnaire soit atteint entre l'entrée et la sortie ; la réaction fonctionne alors en régime différentiel.

b) Mise en équation :

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

$$\tau_p = \frac{C_E - C_F}{C_E} \approx 1\%$$

La vitesse de réaction est :

$$V = (C_E - C_S) F_2$$

On a également $V = (C_0 - C_S) F_1$

Le taux global mesuré est :

$$\tau_g = \frac{C_o - C_S}{C_o}$$

Soit $V = C_o \tau_g F_1 = C_S \tau_p F_2$

Il suffit de faire varier F_1 pour avoir un taux global variable et on vérifie que l'on est bien dans les conditions du régime de Schwab en mesurant la vitesse de réaction qui ne doit pas varier quand on modifie F_2 pour F_1 donné.

Les taux partiel et global peuvent encore s'écrire :

$$\tau_g = \frac{R_2}{P} \qquad \tau_g = \frac{R_1}{P_o}$$

- 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'état stationnaire, la vitesse globale de réaction $V_g = F_1 R_1$ est égale à la vitesse partielle de réaction $V_p = F_2 R_2$.

Soit $F_1 R_1 = F_2 R_2$ ou $F_1 P_o \tau_g = F_2 P \tau_p$

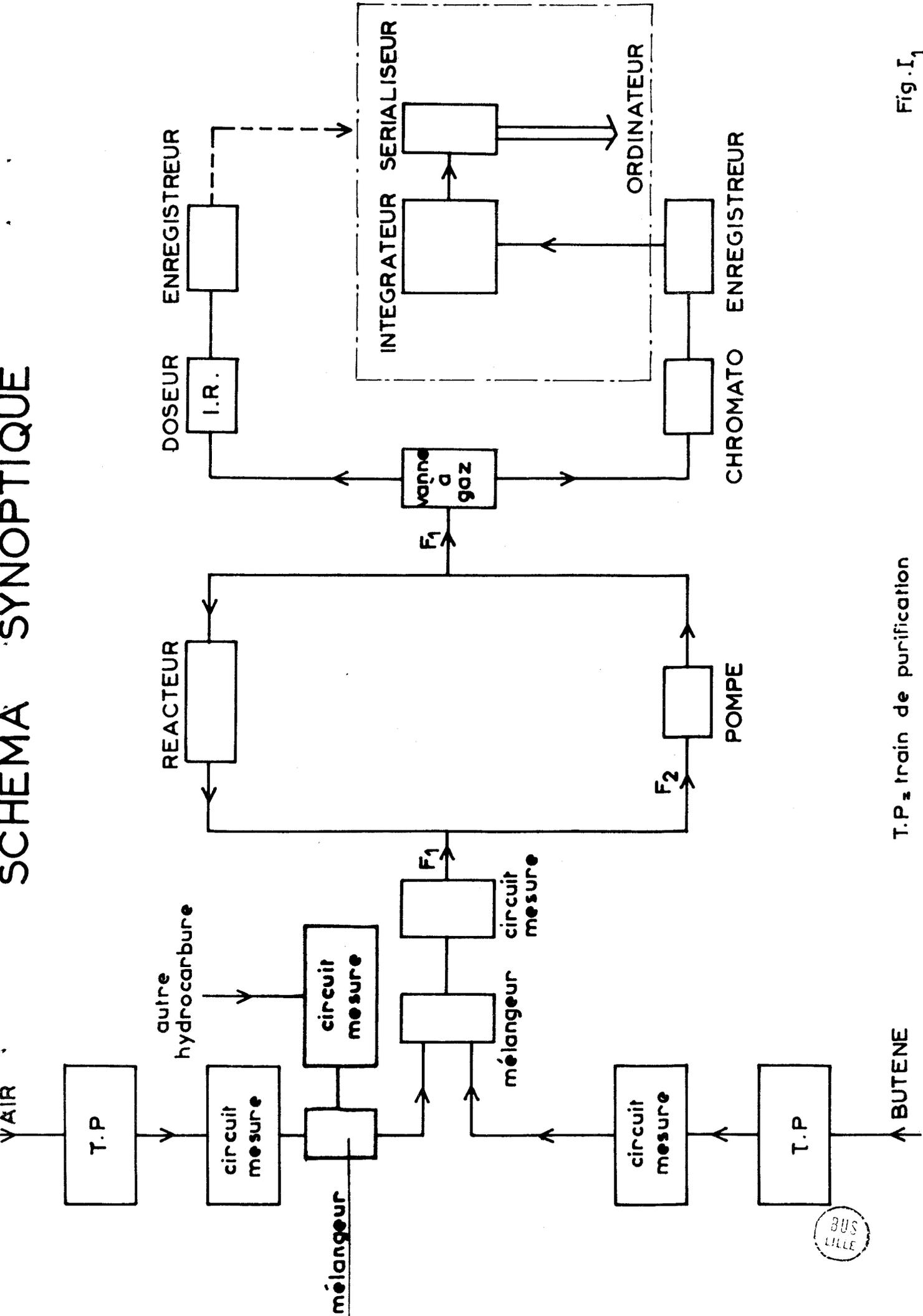
Cette équation nous permet de calculer, le régime de Schwab étant atteint, le débit F_1 nécessaire pour obtenir un taux global quelconque.

C - APPAREILLAGE - MONTAGE EXPERIMENTAL -

Le montage expérimental que nous avons utilisé peut être divisé en trois parties (fig. I₁) :

- L'alimentation en gaz avec les trains de purification et les débitmètres.
- Le circuit de recyclage comportant la pompe à circulation, le micro-réacteur et le four.
- Le système d'analyse des gaz et l'enregistrement des résultats.

SCHEMA SYNOPTIQUE



T.P. 2 train de purification

Fig. I, 1

I - Purification :

Les trains de purification des gaz sont ceux qu'Honoré (5) utilisait.

a) L'air :

L'air provient de bouteilles d'air synthétique B50, azote oxygène 80-20 fournies par la Société "l'Air Liquide".

L'azote est de qualité "R" (oxygène et eau < 10 VpM, hydrogène < 5 VpM). L'oxygène est de qualité N45 (99,995% de pureté).

Cet air est détendu ; son débit, réglé au moyen d'une vanne de précision, est mesuré à l'aide d'un rotamètre de laboratoire associé à un manomètre à mercure.

Il est encore purifié par passage dans des pièges à ascarite qui éliminent les traces de gaz carbonique, puis par passage dans un piège à ponce sulfurique et un piège à glace carbonique qui enlèvent les dernières traces d'eau.

b) Les hydrocarbures :

Le butène provient de bouteilles B20 fournies par la Société "l'Air Liquide". Il est de qualité N20 (99% de pureté).

Les impuretés essentielles sont le butène 2 (0,6%), le butane (0,2%), le propane (0,1%), l'hydrogène sulfuré, l'acétylène et le gaz carbonique (0,1%). Comme pour l'air, ce gaz est détendu et son débit réglé par une vanne de précision. Il traverse deux pièges à ascarite, puis un rotamètre de laboratoire qui permet la lecture de son débit.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé également du butadiène N20, de l'éthylène N20, du propène N20 et les isomères du butène 1 : butène 2 cis, butène 2 trans, isobutène N20 livrés par la Société "l'Air Liquide" en cartouches de 9 litres à 14 bars pour les gaz permanents et de 20 litres pour les hydrocarbures liquéfiés.

II - Circuit de recyclage :

L'ensemble réacteur-pompe à recyclage a été mis au point par J.F. Bailly-Lacresse (16) et A. D'Huysser (17).

a) Pompe à recyclage :

Il s'agit d'une pompe alternative à piston à double effet. L'admission et le refoulement des gaz se font par un jeu de quatre soupapes. Le déplacement du piston est assuré par la mise alternée sous tension d'une bobine magnétique centrale.

b) Microréacteur et four :

Le réacteur est du type replié, c'est à dire que les gaz sortant préchauffent les gaz entrant.

La surface de l'extrémité de la sonde sur laquelle se fait le dépôt du catalyseur permet un dépôt en couche mince de quelques milligrammes. 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 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.

Ce réacteur est placé à l'intérieur d'un four ouvrant à trois colliers chauffants alimentés en courant alternatif 220V.

La puissance maximale disponible est de 600 Watts. Les deux éléments externes sont continuellement branchés sur le secteur ; le troisième collier est placé à hauteur du lit catalytique ; il est alimenté par un régulateur électronique de température "Tout ou rien" qui régule à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

III - Le Système d'analyse des gaz :

Le système d'analyse des gaz comprend deux éléments : un doseur infrarouge à gaz carbonique et une chromatographie en phase gazeuse.

a) Le doseur de gaz carbonique : (Analyseur infrarouge ONERA 80)

Il permet l'enregistrement en continu de ce gaz. La vapeur d'eau et les butènes contenus dans les produits de réaction qui absorbent également dans l'I.R. sont retenus dans un piège à carboglace.

Un combineur alterne la mesure de la température du catalyseur et celle du pourcentage de gaz carbonique, lues sur un enregistreur HONEYWELL potentiométrique.

b) Chromatographie en phase gazeuse :

Nous avons utilisé un chromatographe PERKIN ELMER F11 couplé à une vanne à gaz automatique qui permet d'injecter des prises d'échantillons de volume connu à des intervalles de temps compris entre 1 et 100 minutes.

1° - Deux types de détecteurs ont été mis en place :

α) Un détecteur catharométrique :

Il détecte aussi bien le gaz carbonique que les molécules organiques mais il est peu sensible.

Pour exploiter valablement les mesures, il fallait pouvoir lire correctement le pic de butadiène dont la pression partielle était dans

certaines conditions très faible. Nous avons dû recourir à un autre type de détecteur plus sensible.

β) Un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.) :

Ce type de détecteur est environ 100 fois plus sensible que l'autre mais ne met en évidence que les composés organiques. Nous avons récupéré le détecteur d'un vieil appareil PERKIN ELMER F116 avec son électronique.

γ) Couplage de deux détecteurs :

Pour avoir un système d'analyse homogène, nous avons monté en série les deux détecteurs de façon à pouvoir enregistrer successivement :

- le pic de l'air	}	au catharomètre
du CO ₂		
du butène 1		
du butène 1	}	au F.I.D.
de l'isobutène		
du butène 2 trans		
du butène 2 cis		
du butadiène		

2° - Choix de la colonne :

Après plusieurs essais, nous avons fabriqué une colonne dont les caractéristiques sont énumérées ci-dessous :

- longueur 11 mètres
- diamètre 1/8 inch
- support chromosorb G.60 80 mesh
- phase stationnaire diméthylsulfolane
- taux d'imprégnation 10%
- température de travail : température ambiante.

Le gaz vecteur est l'hélium.

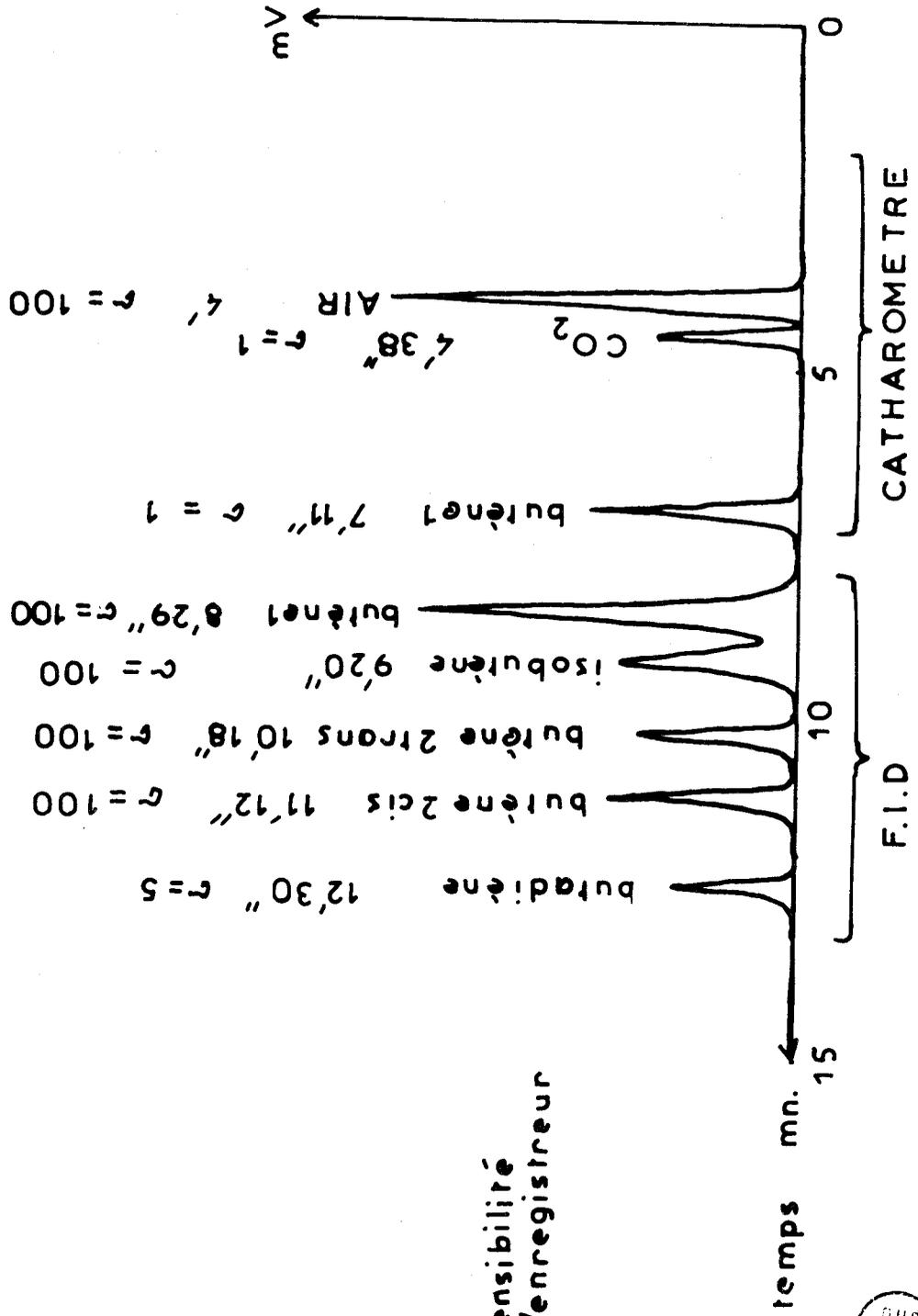
Le type de chromatogramme obtenu sur un enregistreur SEFRAM est donné par la figure (I.2).

3° - Etalonnage :

Les étalonnages ont été réalisés en introduisant dans la colonne de mesure des mélanges air, hydrocarbure, dont les compositions étaient déterminées au moyen des débitmètres.

Nous avons ensuite tracé la courbe hauteur de pic en fonction du pourcentage d'hydrocarbure dans l'air.

TEMPS DE RETENTION
 pour différents produits détectés
 au chromatographe



G : sensibilité
 de l'enregistreur



Fig 12

Nous avons vérifié que la réponse des deux détecteurs est une fonction linéaire de la concentration de chaque substance.

IV - Intégration des pics et traitement des données :

La mise au point d'un intégrateur et d'un programme de traitement des données est en cours de réalisation.

Nous développerons ce point en annexe.

C'est un des domaines d'extension du montage expérimental en vue d'améliorer la précision des mesures.

--ooo0ooo--

CHAPITRE II

-=0000000=-

DEFINITION DU DOMAINE DE REACTION

Le domaine de réaction est défini par les intervalles de variation des paramètres d'étude compatibles avec des mesures précises et significatives.

Les paramètres sont :

- le débit F1 d'entrée des gaz dans le circuit de recyclage
- la pression partielle d'hydrocarbure
- la pression partielle d'oxygène
- la température du réacteur

A - LE DEBIT F1 -

Il a une grande influence sur la pression partielle des produits de réaction puisqu'il détermine le taux de conversion global. Or le microréacteur différentiel à circulation nous donne un ordre apparent analogue à un ordre en fonction du temps qui peut différer de l'ordre vrai ou ordre en fonction des concentrations initiales (29). Cela peut se produire si un des produits formés agit lors de sa formation sur la cinétique de la réaction.

D'Huysser (17) et Honoré (5) ont montré que l'ordre en fonction du temps représente aussi l'ordre vrai si le débit F2 d'entrée dans le circuit de recyclage atteint une valeur supérieure à 10 l/heure. Nous avons toujours réglé F1 autour de 20 litres/heure. Avec un T.T.G. de l'ordre de 10% nous nous sommes donc toujours affranchis de l'influence de CO_2 et H_2O sur la cinétique. Nous avons cependant contrôlé l'influence de la pression partielle de butadiène dans les conditions de la réaction: d'oxydation du butène.

B - PRESSION PARTIELLE D'HYDROCARBURE -

Il n'y a pas de limite inférieure autre que celle imposée par le seuil de détection des appareils d'analyse.

Les limites d'inflammabilité du butène dans l'air étant de 1,7% et 9%, nous avons fait varier la pression partielle de butène entre 0,1 et 1,7%. En fait, il nous est arrivé de dépasser légèrement le seuil de 1,7% sans observer de phénomène anormal.

L'étude de la réaction à faible pression d'hydrocarbure présente deux avantages :

- La réaction d'oxydation s'effectue toujours avec un excès d'oxygène.
- Les effets d'encrassement de la surface par l'hydrocarbure sont limités.

Les mesures d'ordre par rapport à l'hydrocarbure sont effectuées à pression partielle d'oxygène et température constantes.

Pour une pression d'hydrocarbure donnée P_{HC} , on attend que le régime stationnaire soit atteint et on mesure la vitesse de réaction $V = F_1 R_1$.

F_1 : Débit d'entrée dans le circuit de recyclage

R_1 : % de produit de réaction

La vitesse peut s'écrire : $V = K(P_{HC})^a$

$$\boxed{\log V = a \log P_{HC} + \text{constante}}$$

C - PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE -

La pression partielle d'hydrocarbure étant constante, nous réalisons des dilutions d'air dans l'azote de façon à obtenir des compositions donnant des pressions partielles d'oxygène variant entre 0 et 20%.

On peut également écrire :

$$V = K(P_{O_2})^b \quad \text{ou} \quad \boxed{\log V = b \log P_{O_2} + \text{constante}}$$

D - DOMAINE DE TEMPERATURE -

- La limite inférieure est définie par la vitesse minimum mesurable avec une erreur acceptable.

La valeur de T minimum oscille entre 250°C et 270°C.

La détermination de la limite supérieure est très délicate. Pour une masse de catalyseur, une pression partielle initiale de butène, un débit F1 donnés et un débit de recyclage maximum (≈ 150 litres/heure), elle dépend de la température d'emballlement de la réaction.

Nous pensons qu'il s'agit du phénomène d'allumage du réacteur très bien étudié par Kamenetskii (18).

Rappelons l'analyse théorique du phénomène :

Considérons les flux de chaleur résultant de la production de chaleur par la réaction exothermique et de la perte de chaleur par conduction et convection à la surface du catalyseur immergé dans un courant gazeux. Pour une concentration donnée de réactif, la courbe de production de chaleur fonction de la température du catalyseur présente une forme sigmoïde typique, alors que la courbe de perte de chaleur est une fonction linéaire : fig. (II₁)

Ces deux courbes se coupent en trois points TH₁, TU₁, TD₁.

La température TH₁ correspond à la condition d'état stationnaire associée avec la réaction de surface de contrôle cinétique.

Le point TU₁ représente une condition instable dans la transition contrôle cinétique \rightarrow contrôle diffusion.

Une augmentation de la température du catalyseur, due à un chauffage extérieur, cause un glissement de la courbe "perte de chaleur" de a à b sans changer la pente puisque le coefficient de transfert de chaleur reste constant.

En l'absence d'une réaction chimique de surface, la température du gaz en contact avec le catalyseur a été élevée de T₀₁ à T₀₂ et en présence de réactifs, la température à l'état stationnaire de contrôle cinétique est déplacée de TH₁ à TH₂.

Pour chaque température initiale du catalyseur, le système va atteindre une température d'état stationnaire TH_m (m = 1,2...) ou TH_m > T_{0m}. Cependant, quand le système atteint les conditions spécifiées par la ligne c (fig. II₁), la courbe de perte de chaleur et la courbe de dégagement de chaleur sont tangentes l'une

REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES FLUX DE PRODUCTION DE CHALEUR (courbe pleine)
 DES FLUX DE PERTE DE CHALEUR (trait mixte)
 A DIFFERENTES TEMPERATURES INITIALES DU CATALYSEUR

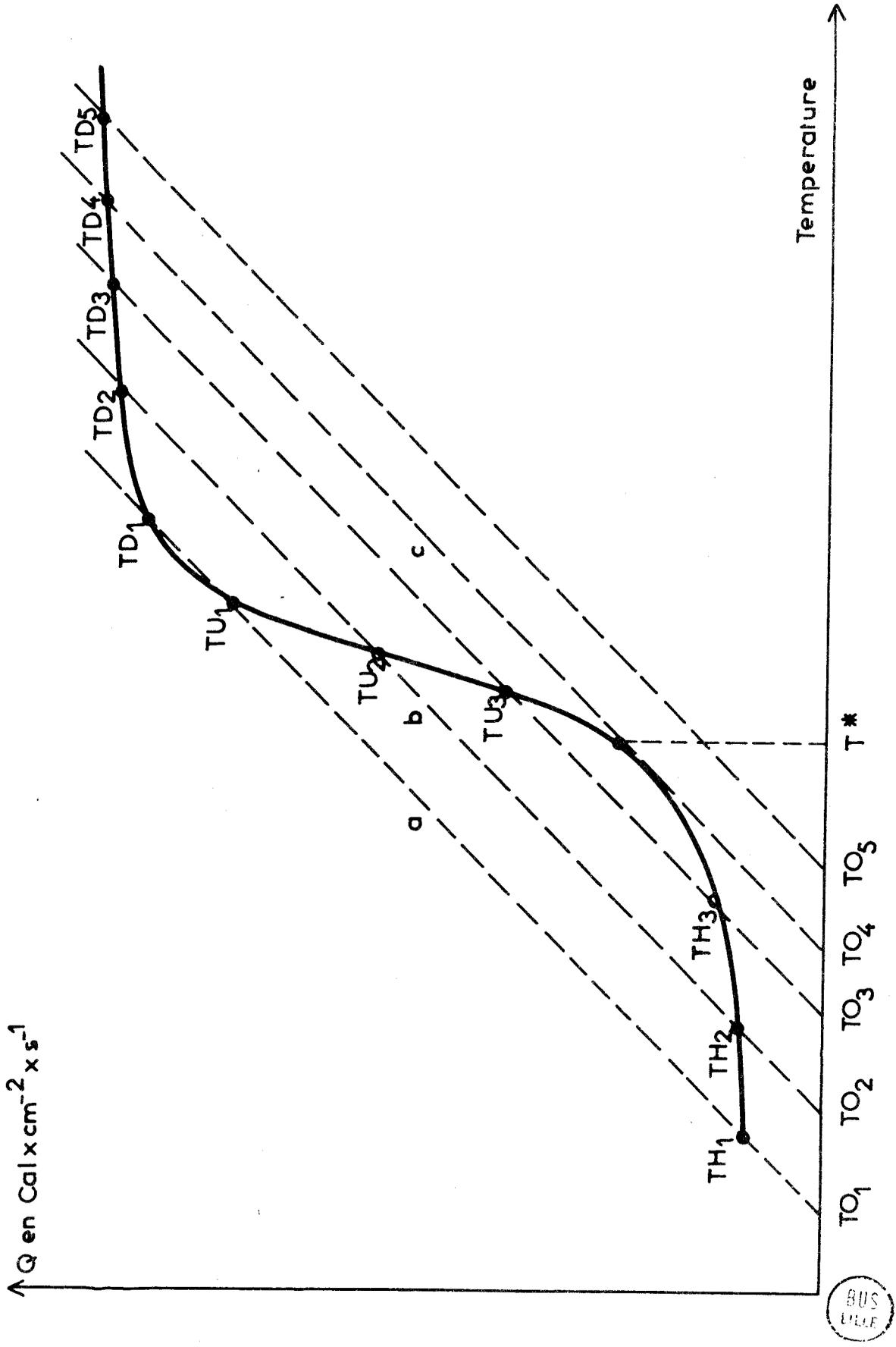


fig. II 1

l'autre à T^* . Le régime de contrôle cinétique ne détermine plus des conditions d'état stationnaire et le système présente alors le phénomène d'allumage:rapide transition à une température T_{D_4} d'état stationnaire.

Dans la zone de contrôle cinétique, la courbe de dégagement de chaleur est avec une bonne approximation de la forme :

$$Y_1 = \frac{\Delta H m K_S e^{-E/RT} n_0^Y}{S}$$

- avec ΔH : la chaleur de réaction en cal/mole
 S : la surface apparente du catalyseur
 K_S : le facteur préexponentiel spécifique
 m : masse du catalyseur
 n_0 : la concentration du réactif dans le gaz ici P(Bu)
 E : l'énergie d'activation
 R : constante des gaz parfaits
 Y : ordre de réaction

La courbe de perte de chaleur est de la forme :

$$Y_2 = \alpha(T_m - T_{Om}) \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{\lambda}{f(d)}$$

- λ : conductibilité thermique du gaz en cal/cm x s x °C
 $f(d)$: coefficient de forme du réacteur en cm
 α : coefficient de transfert de chaleur en cal/cm² x s x °C
 T_{Om} : température du courant gazeux
 T_m : température du catalyseur à l'état d'équilibre

A l'état d'équilibre $Y_1 = Y_2$.

A la température d'allumage, les courbes sont tangentes, leurs dérivées sont donc égales :

$$\frac{S_\alpha}{\Delta H m K_S (Pbu)^Y} = \frac{E}{R(T^*)^2} e^{-E/RT^*}$$

Cette expression appelle la remarque suivante :

La température d'allumage croît quand m décroît et inversement.

En ce qui nous concerne, la détermination de T^* n'est pas simple. Pour un catalyseur donné, cette mesure varie d'un dépôt à un autre. Elle dépend également de l'épaisseur de la sonde employée.

T^* est comprise entre 320 et 400°C pour des masses de catalyseur Co_3O_4 n°229 comprises entre 1 et 2 mg.

Nous avons bien vérifié que T^* dépendait étroitement de la masse du dépôt dans le sens indiqué par la théorie que nous avons présentée. Ceci nous permet d'éliminer l'hypothèse d'un allumage du réacteur par réaction homogène en phase gazeuse.

- Mesure 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 du fait que nous ne pouvons guère dépasser 2% de CO_2 dans le mélange sans provoquer, dans le circuit de la pompe, la condensation de l'eau formée au cours de la réaction. En effet, dès qu'il y a condensation, le fonctionnement de la pompe devient instable par suite des frottements du piston sur le cylindre en verre et les mesures ne sont plus possibles.

Toutes les mesures ont été effectuées à débit F1 constant, la manipulation durant plusieurs heures.

Nous avons mesuré l'énergie d'activation apparente à partir de la pente de la courbe

$$\log V = - \frac{E}{RT} + \text{constante}$$

V : vitesse de formation de produit

T : température en °K

R : constante des gaz 2.10^{-3} Kcal/mole x °K

CHAPITRE III

--0000000--

OXYDATION TOTALE D'OLEFINES

A - COMPARAISON DES VITESSES DE REACTION DE DIFFERENTES OLEFINES -

De nombreux auteurs ayant entrepris l'étude de l'oxydation catalytique d'oléfines sur certains oxydes métalliques observent une combustion quasi totale en CO₂ et H₂O (sélectivité inférieure à 25%).

La vitesse apparente de cette réaction peut se mettre sous la forme

$$v = k P_{O_2}^{\alpha} P_{HC}^{\beta} \quad \text{avec} \quad \alpha \neq 0,5 \\ \beta \neq 0$$

P_{O₂} : pression partielle d'oxygène

P_{HC} : pression partielle d'hydrocarbure

Nous avons repris ce travail sur Co₃O₄ pour essayer de préciser les sites responsables de l'oxydation totale ainsi que le mécanisme proprement dit.

I - Mode opératoire :

Indiquons les opérations successives au cours d'une expérience

a) Essai à blanc :

Aucune réaction homogène n'est décelable lorsqu'on place dans le réacteur la sonde sans catalyseur.

b) Dépôt du catalyseur :

Quelques milligrammes de catalyseur sont déposés dans un mortier et finement broyés pendant 20 mn. La poudre est mise en suspension dans de l'isopropanol puis pulvérisée sur la sonde soumise à un mouvement de rotation autour de son axe et placée devant un radiateur permettant l'évaporation de l'isopropanol.

La masse du dépôt est comprise entre 1 et 2 mg.

a) Mise en chauffe du four et mise en route du chromatographe :

L'équilibre thermique est atteint au bout de quelques heures.

d) Mise en route de la pompe

e) Envoi du mélange réactionnel dans le circuit de recyclage

f) Remarques :

Chaque modification des pressions partielles initiales nécessite l'isolement du circuit de recyclage et l'arrêt de la pompe.

Après remise en route, un nouveau régime stationnaire n'est atteint qu'au bout d'une dizaine de minutes.

Lorsque le catalyseur n'est pas soumis au mélange réactionnel, il reste toujours en présence d'un courant d'air synthétique.

II - Variation de l'activité avec le temps :

Les catalyseurs utilisés ont une activité variable au cours du temps. En effet, un dépôt frais présente toujours une grande activité ce qui limite fortement le domaine de mesure à cause du phénomène d'emballement.

Par exemple, pour le dépôt 725, la vitesse de réaction n'a pu être suivie qu'entre 270 et 335°C pour la première mise en activité.

Le catalyseur se désactive ensuite fortement au cours des premières heures de travail et ne se stabilise vraiment qu'après plusieurs jours fig(III₁). A ce stade, la température peut atteindre 400°C sans provoquer le phénomène d'emballement. Pour une température donnée l'activité a alors chuté d'un facteur 3 environ.

III - Résultats :

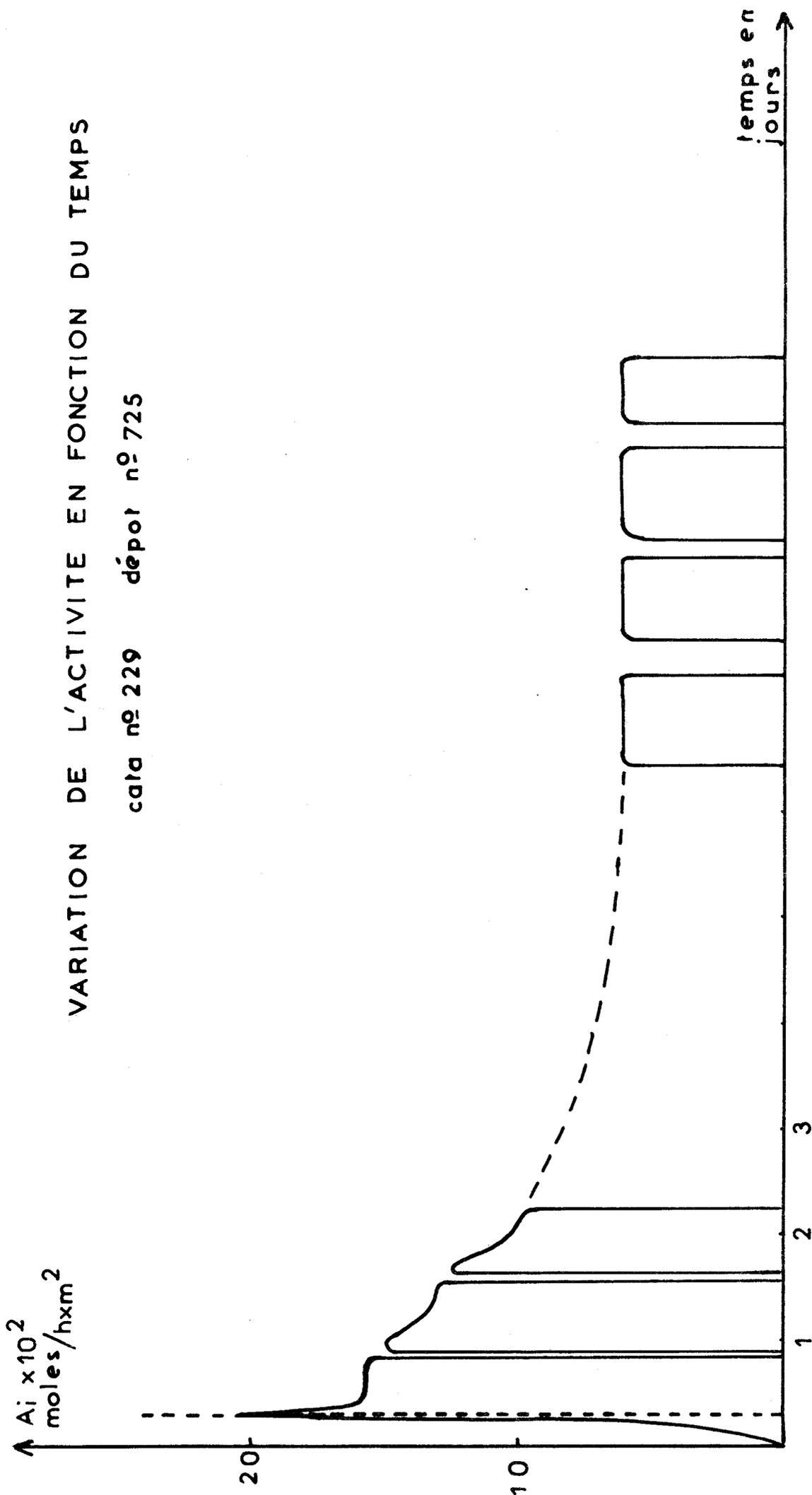
Nous avons comparé les vitesses de formation de CO₂ lors de l'oxydation de différentes oléfines dans les conditions suivantes :

- La vitesse V_{HC^o} a été déterminée à température constante et à ordre nul par rapport à l'hydrocarbure.

- Chaque mesure a été effectuée sur le même dépôt de catalyseur préalablement stabilisé.

VARIATION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DU TEMPS

cata n° 229 dépôt n° 725



BILIS
LILLE

Fig III₁

- La pression partielle d'oxygène était maintenue constante ; $P_{O_2}=0,2$ Atm et celle des hydrocarbures variait entre 0,01 et 0,1 Atm. pour un débit F1 d'introduction des gaz de 19 litres/heure.

La fig. (III₂) montre la vitesse de formation de CO₂ en fonction de la pression d'oléfine. Nous en avons déduit les valeurs V_{HC} et les rapports :

$$\frac{V_{HC} C_4 H_8}{V_{HC} C_2 H_4} \quad \text{qui sont portés dans le tableau suivant : (TIII}_1)$$

vant : (TIII₁)

TABLEAU III₁

Température:	$V_{HC} C_2 H_4$ 1/heure	V_{HC} Butène 1 1/heure	V_{HC} Butadiène 1/heure	$\frac{V_{HC} \text{ Butène}}{V_{HC} C_2 H_4}$	$\frac{V_{HC} \text{ Butadiène}}{V_{HC} C_2 H_4}$
367°C	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	2	2,1

Les vitesses V_{HC} des différentes oléfines en C₄ sont voisines comme en témoigne le tableau ci-dessous : (TIII₂)

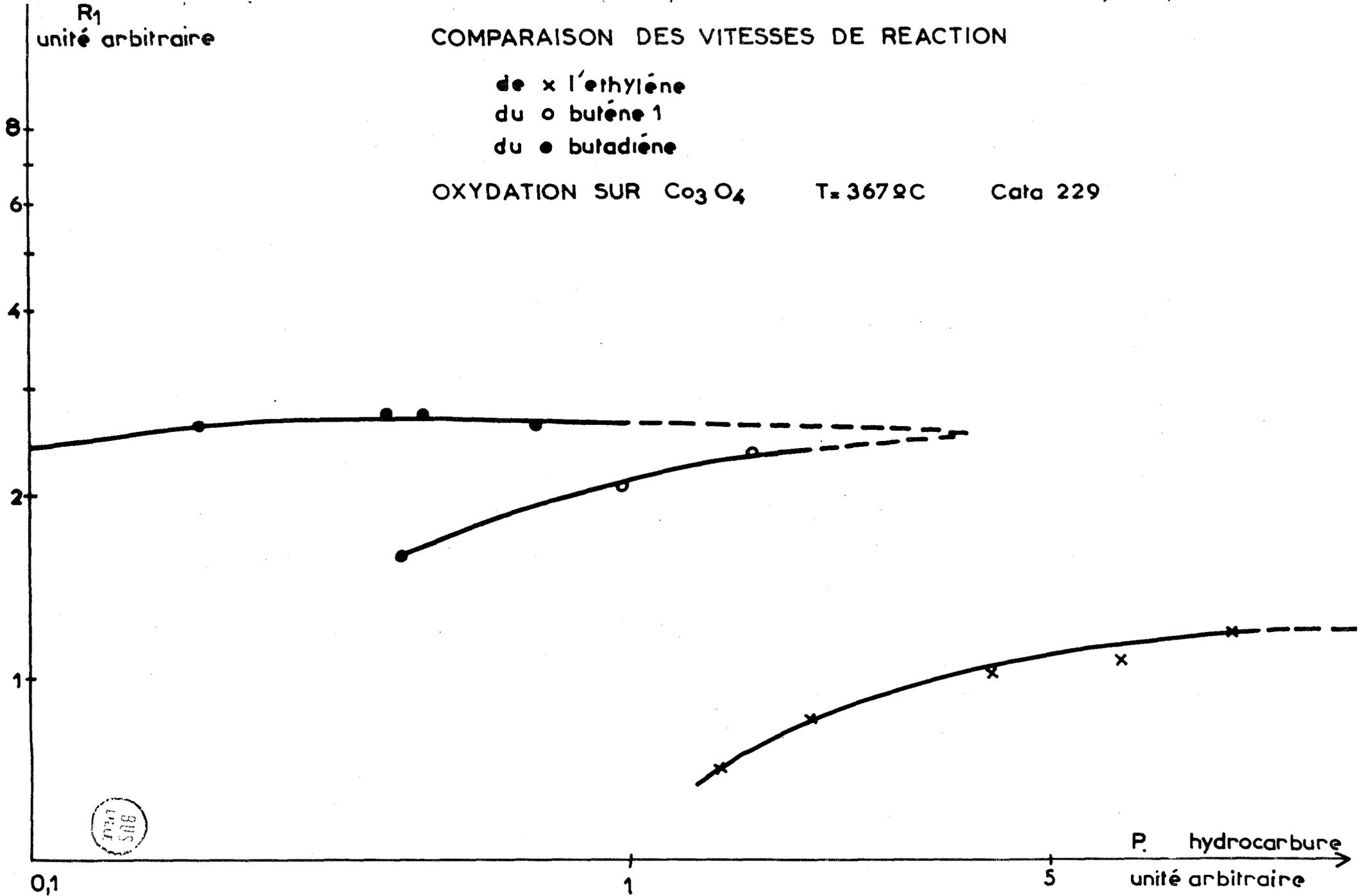
TABLEAU III₂

Température:	V_{HC} Butène 1 1/h	V_{HC} Butène 2 cis 1/h	V_{HC} Butène 2 trans 1/h	V_{HC} Isobut 1/h	V_{HC} Butadiène 1/h
367°C	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$

COMPARAISON DES VITESSES DE REACTION

de x l'éthylène
du o butène 1
du • butadiène

OXYDATION SUR Co_3O_4 $T = 367^\circ\text{C}$ Cata 229



BOIS
LEAIT
508

P. hydrocarbure
unité arbitraire

Fig III₂

. Le rapport des vitesses est le même à différentes températures :

(TIII₃)

TABEAU III₃

Température	$V_{\text{HC}^\circ} \text{ C}_2 \text{ H}_4$ l/h	$V_{\text{HC}^\circ} \text{ Butène 1}$ l/h	$\frac{V_{\text{HC}^\circ} \text{ Butène}}{V_{\text{HC}^\circ} \text{ C}_2 \text{ H}_4}$
367°C	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	2
388°C	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$10,4 \cdot 10^{-2}$	1,95

Nous remarquons que la vitesse V_{HC° du butène 1, qui est voisine de celle de ses isomères, est deux fois plus grande que celle de l'éthylène. Le résultat important peut signifier que l'activité par site est constante, c'est à dire que le nombre de molécules d'oléfines réagissant sur le site par unité de temps est indépendant de la nature de l'oléfine.

La vitesse de formation de CO_2 V_{HC° est alors proportionnelle à ce nombre de molécules oxydées par unité de temps.

L'oxydation totale d'une molécule de C_2H_4 donnant 2 molécules de CO_2 et celle d'une molécule de C_4H_8 donnant 4 molécules de CO_2 , on doit trouver un rapport 2 entre les deux vitesses. C'est bien ce que nous vérifions.

L'étude de ces sites d'oxydation par des mesures de magnétisme (27) a montré que l'adsorption sur Co_3O_4 d'une molécule d'oléfine était très forte et s'accompagnait d'une réduction de 2Co^{3+} en 2Co^{2+} , ce qui correspond au passage de la phase superficielle Co_3O_4 à la phase CoO .

Ceci nous suggère de considérer un O^{--} lié à 2Co^{3+} comme site d'oxydation totale.

Dans ces conditions, nous pouvons proposer, pour expliquer la réaction d'oxydation totale des oléfines sur Co_3O_4 , un mécanisme du type MARS VAN KREVELEN (19) où la vitesse de réoxydation du catalyseur est déterminante.

Soit V_{Red} : la vitesse de réduction par l'hydrocarbure

V_{Ox} : la vitesse de réoxydation du catalyseur

\square_{Ox} : site oxydé pouvant être symbolisé par l'entité



\square_{Red} : site réduit pouvant être symbolisé par 2Co^{2+} .



L'ordre étant nul par rapport à l'hydrocarbure, tous les sites sont réduits et la vitesse de réoxydation du catalyseur détermine l'activité par site qui est donc bien indépendante de la nature de l'oléfine.

B - MECANISME DE MARS VAN KREVELEN -

I - Description des deux étapes du mécanisme :

Considérons les deux étapes précédentes dans le cas du butène.



Osaki et Coll (20) suggèrent que l'espèce adsorbée symbolisée par $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]$ est un complexe π , l'oléfine cédant ses électrons π au solide qui joue le rôle d'accepteur.

L'interaction entre la surface du solide et l'oléfine se fait par l'intermédiaire d'ions oxygène.

Si C_1 est la concentration totale de sites et C_2 la concentration des sites réduits, on peut écrire:

$$V_{\text{Red}} = K_1 P_{\text{C}_4\text{H}_8} [C_1 - C_2] \quad \left| \quad K_1 = K_0 e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (1) \right.$$

$$V_{\text{Ox}} = K_2 \sqrt{P_{\text{O}_2}} C_2 \quad \left| \quad K_2 = K'_0 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (2) \right.$$

A l'état stationnaire, la vitesse de réduction est égale à celle de réoxydation :

$$K_1 P_{\text{C}_4\text{H}_8} [C_1 - C_2] = K_2 \sqrt{P_{\text{O}_2}} C_2$$

$$C_2 = \frac{K_1 P_{\text{C}_4\text{H}_8} C_1}{K_1 P_{\text{C}_4\text{H}_8} + K_2 \sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

$$V_{\text{Red}} = V_{\text{Ox}} = V = \frac{K_2 \sqrt{P_{O_2}} K_1 P_{C_4 H_8} C_1}{K_1 P_{C_4 H_8} + K_2 \sqrt{P_{O_2}}}$$

ou encore

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{K_1 C_1 P_{C_4 H_8}} + \frac{1}{K_2 C_1 \sqrt{P_{O_2}}} \quad (3)$$

Ce mécanisme présente deux cas limites suivant que $K_1 C_1 P_{HC}$ est très grand ou très petit par rapport à $K_2 C_1 \sqrt{P_{O_2}}$.

Pour l'oxydation du méthane (17 (21) on est proche du cas limite (1) et la vitesse peut s'exprimer sous la forme :

$$V = K_1 C_1 P_{CH_4}$$

Au contraire, pour l'oxydation du butène, on est proche du cas limite (2) soit une vitesse d'oxydation :

$$V = K_2 C_1 \sqrt{P_{O_2}}$$

Toutefois, en faisant varier les conditions expérimentales dans un large domaine, on doit pouvoir obtenir des ordres partiels apparents variables et vérifier la loi (3) en traçant :

$$\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{P_{HC}}\right) \quad \text{à } P_{O_2} \text{ constant}$$

et

$$\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}}\right) \quad \text{à } P_{HC} \text{ constant}$$

En fait, les contraintes expérimentales de mesure ne nous ont pas permis de faire varier fortement P_{HC} et P_{O_2} .

Nous nous sommes toujours trouvés dans le domaine où $K_1 C_1 P_{HC}$ est plus grand que $K_2 C_1 \sqrt{P_{O_2}}$, c'est à dire proche du cas limite (2).

Ceci explique la faible précision de nos mesures et le fait que nous donnions seulement un ordre de grandeur de l'énergie d'activation de l'étape réductrice.

II - Résultats Expérimentaux :

On travaille dans un domaine de température compris entre 330°C et 400°C, le débit F_1 étant de 19 litres/heure.

Les figures (III₃ à III₉) résument les résultats obtenus pour les réactions d'oxydation du butène et de l'éthylène.

ordre par rapport au butène
à différentes températures

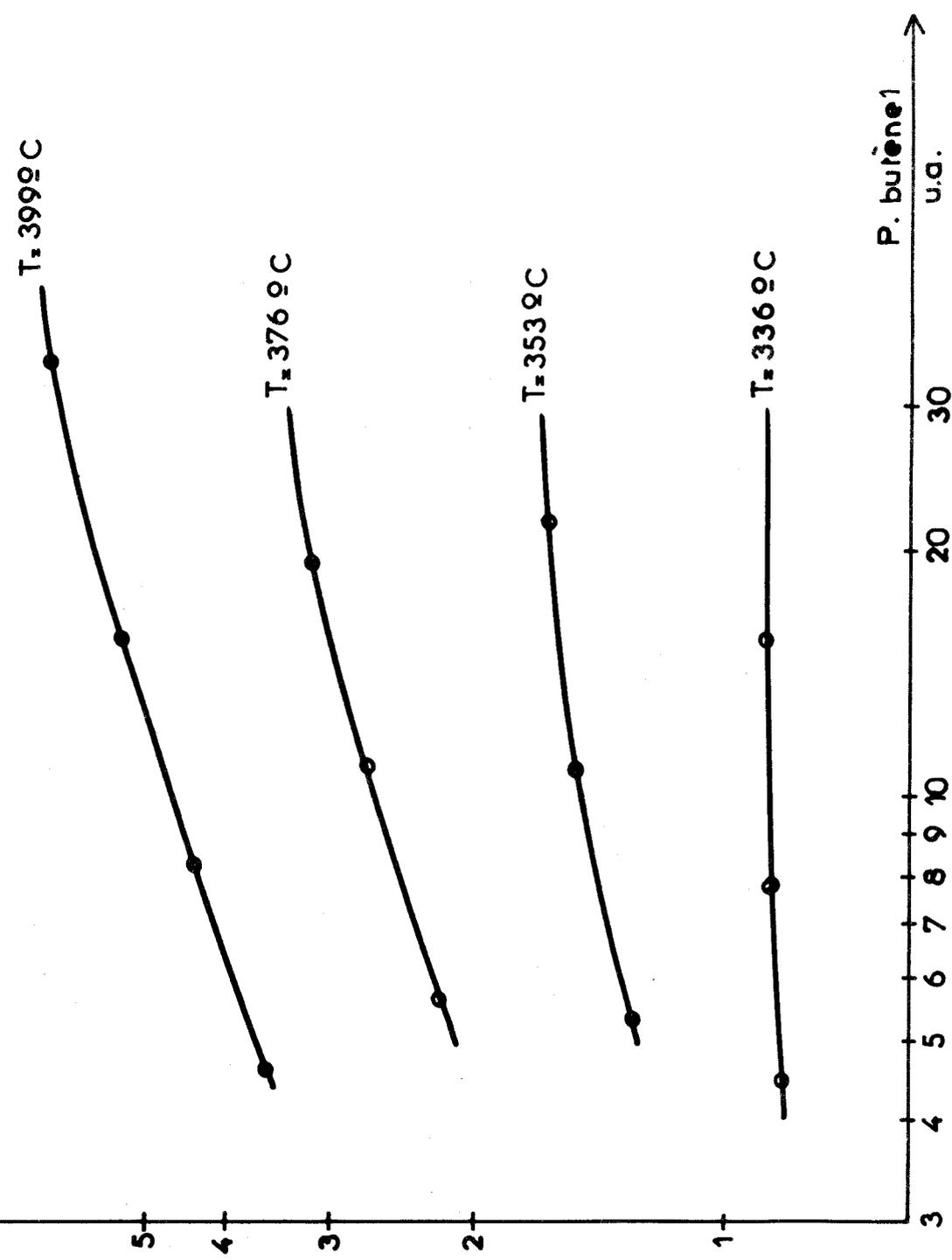


Fig III 3

OXYDATION DU BUTENE I

$$1/R_1 = f(1/h \text{ butène})$$

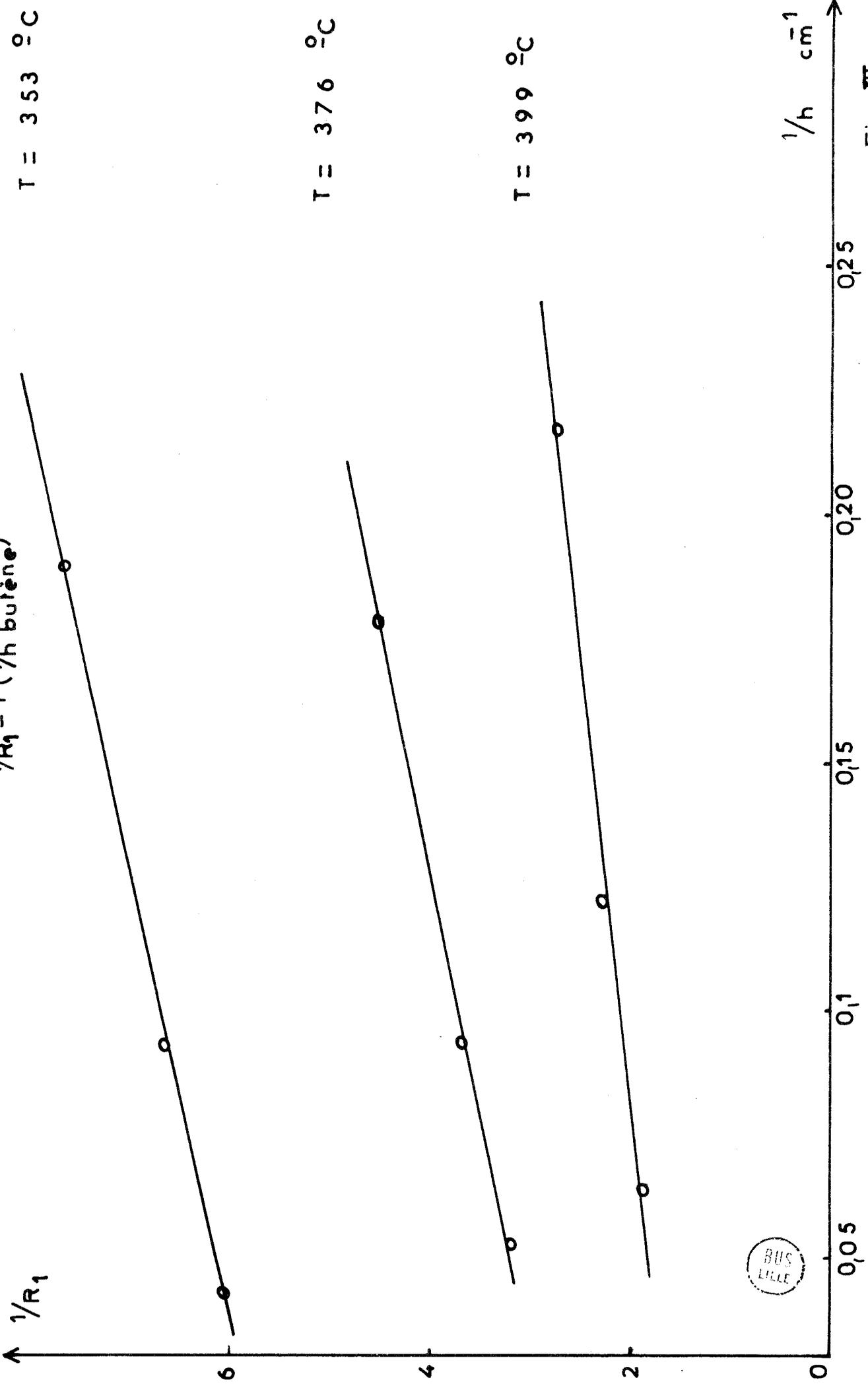


Fig III 4

GRAPHIQUES D'ARRHENIUS
oxydation du butène 1 sur Co_3O_4

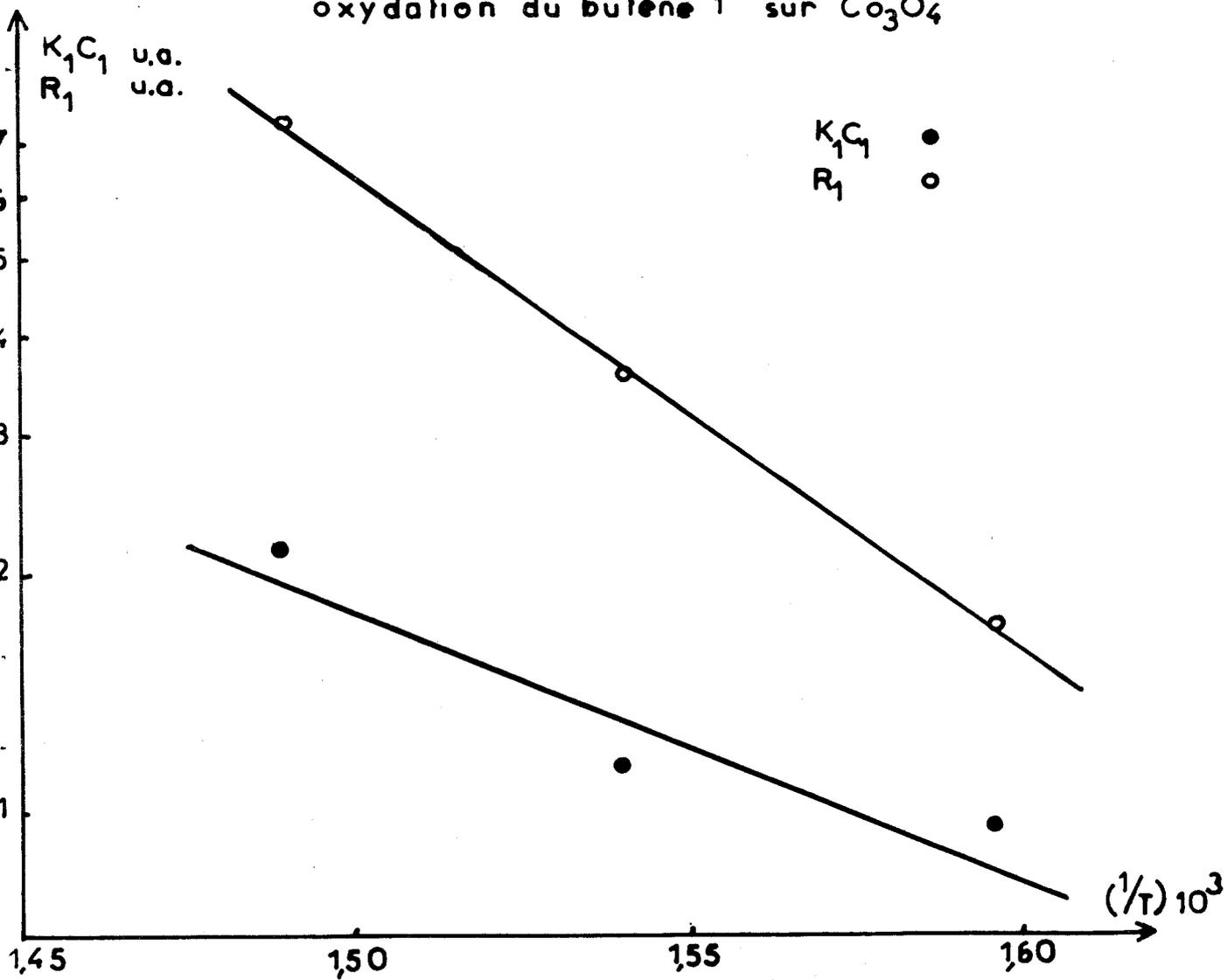
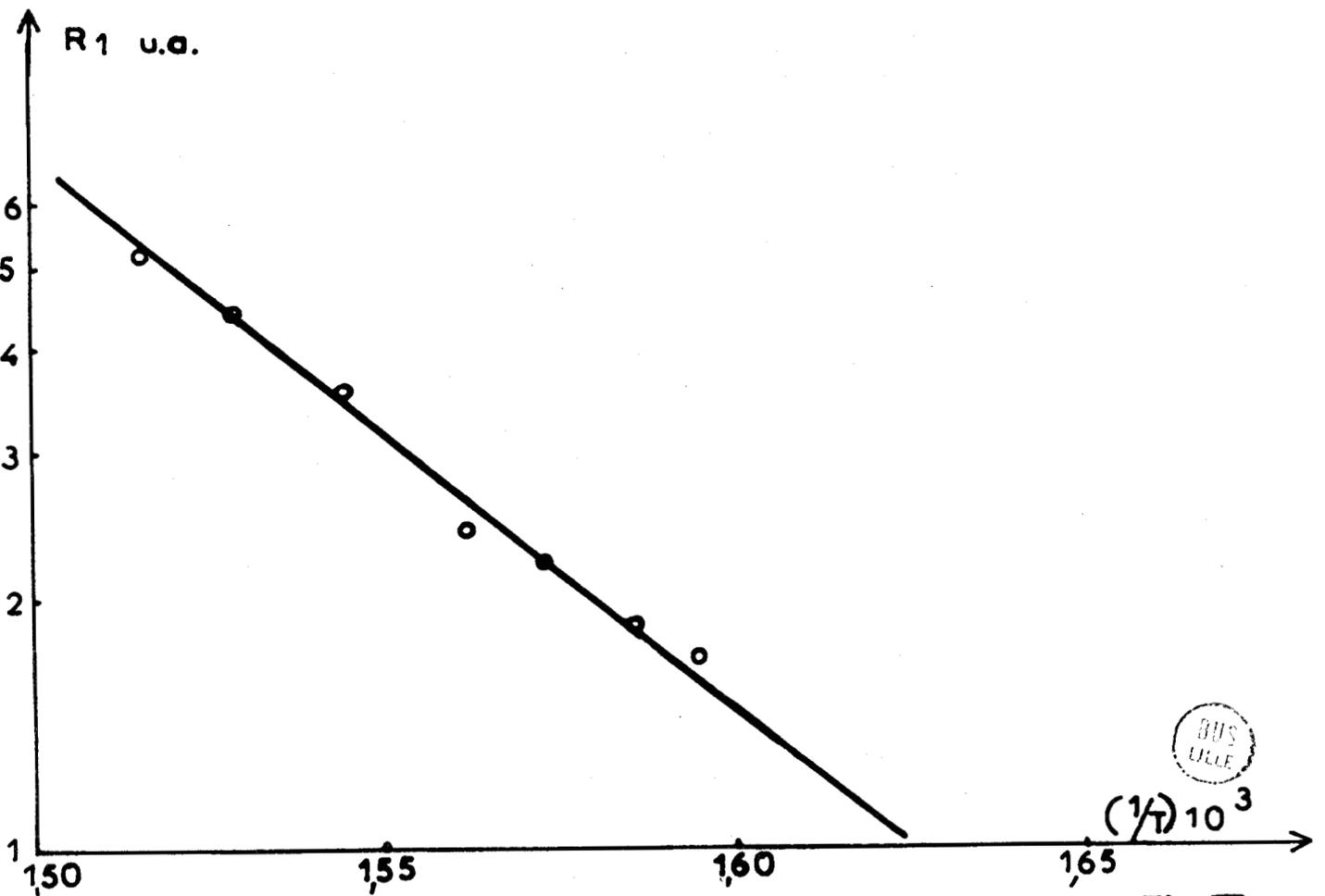


Fig □ 5



GRAPHIQUE D'ARRHENIUS
oxydation du butène1 sur Co_3O_4



BUS
LILLE

Fig III 6

OXYDATION DE L'ÉTHYLÈNE
Co₃O₄ cata n° 229

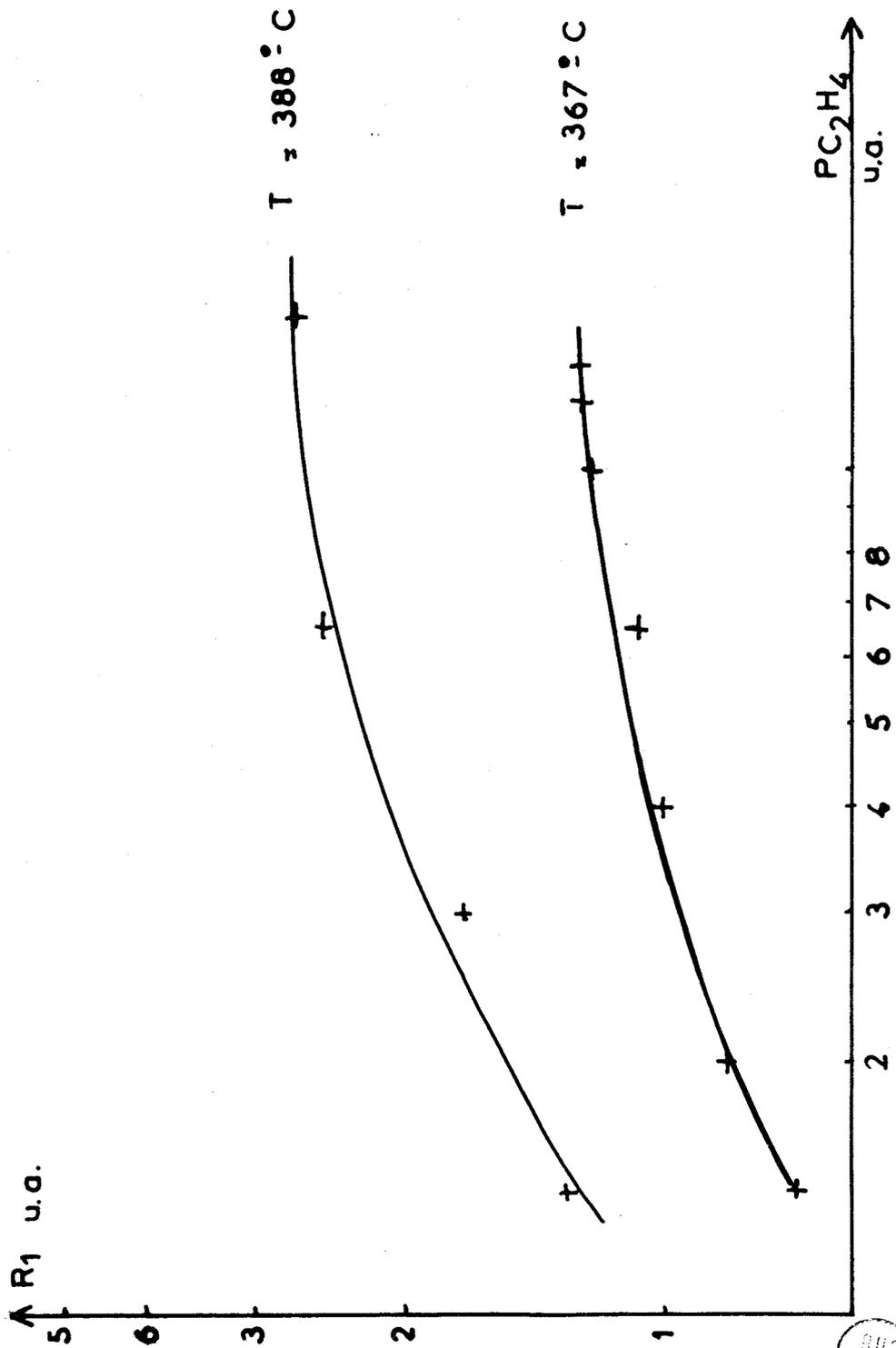


Fig III-7



OXYDATION DE L'ETHYLENE
transformées linéaires

$R_1: \% \text{CO}_2$ $1/R_1 = f(1/h \text{C}_2\text{H}_4)$

$\uparrow 1/R_1$

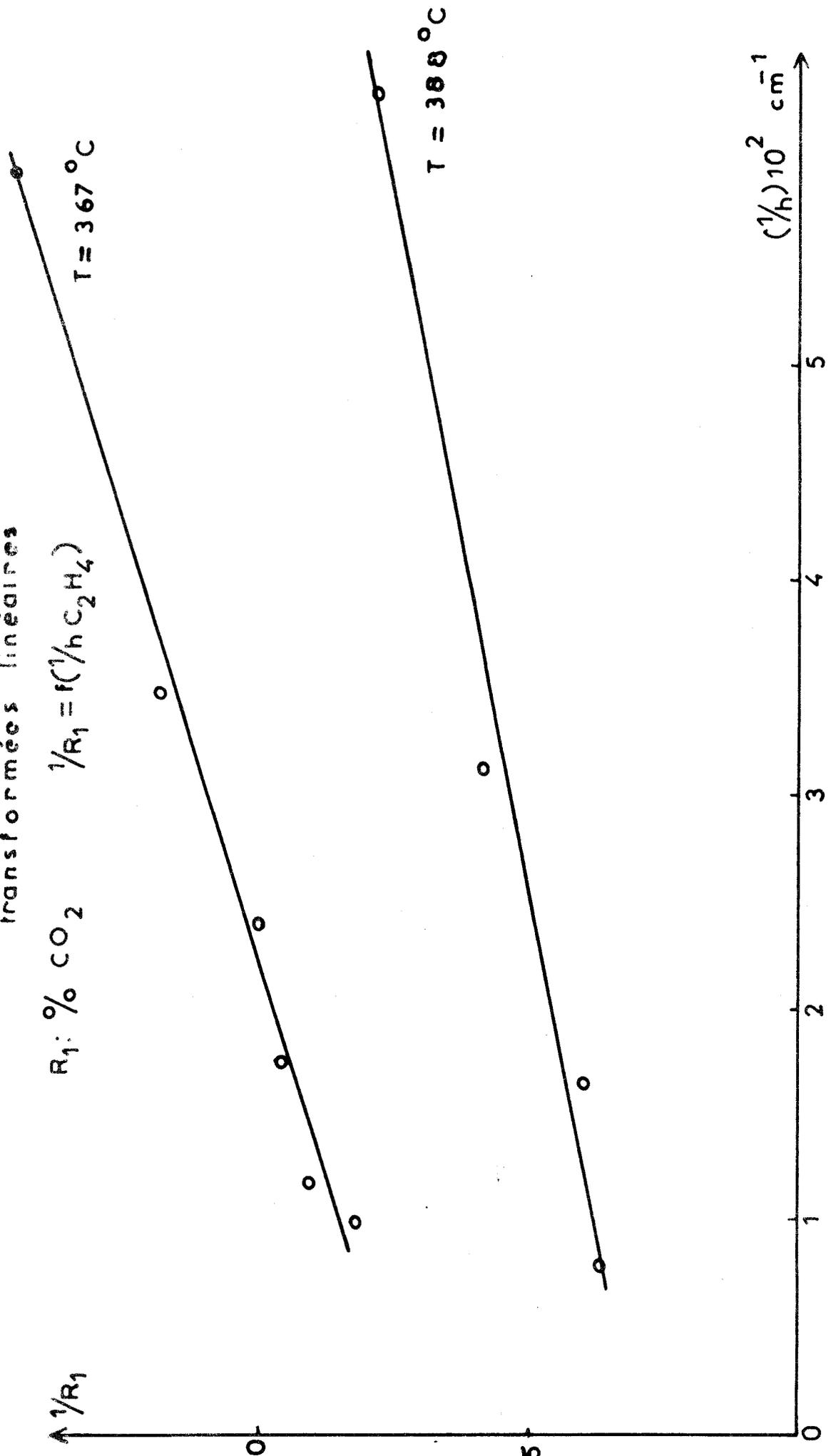


Fig IIIb

GRAPHIQUES D'ARRHENIUS
oxydation de l'éthylène

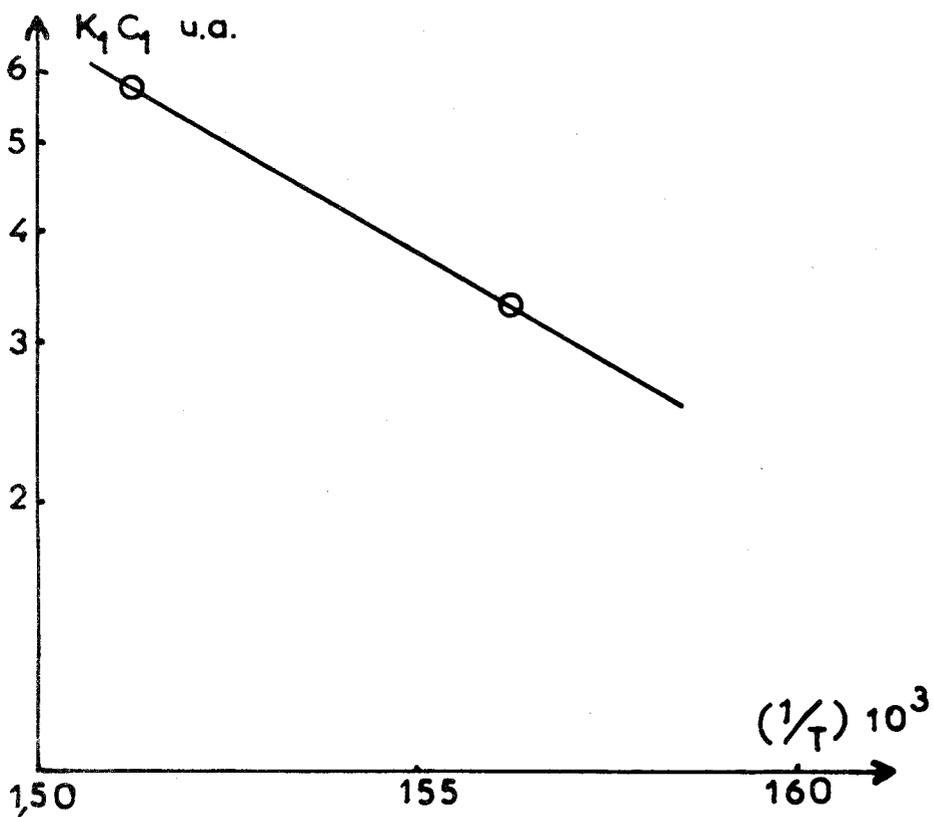
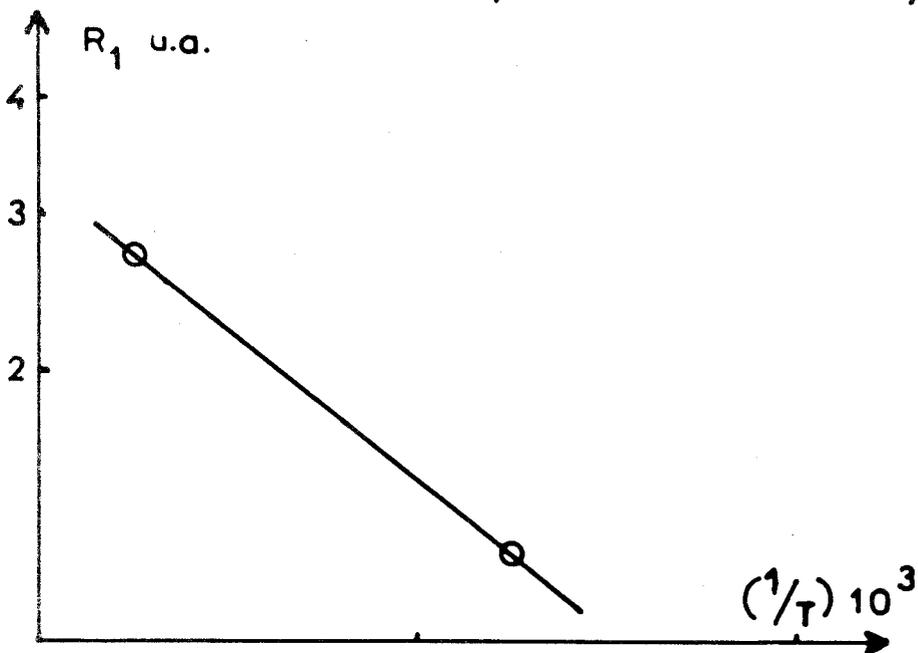


Fig III 9

On voit que les transformées linéaires $\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{P_{HC}}\right)$ sont satisfaisantes et qu'il est possible d'en déduire les énergies d'activation du processus de réduction E_1 .

Il faut remarquer que l'énergie d'activation E_2 peut être obtenue avec davantage de précision lorsque la vitesse de réaction est mesurée en fonction de la température à ordre nul par rapport à l'oléfine. Fig. (III₆).

Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau (TIII₄) :

TABLEAU III₄

Hydrocarbure	E_1 Kcal/mole	E_2 Kcal/mole
Méthane (21)	19 ± 1	25 ± 1
Ethylène	20 ± 4	30 ± 4
Butène 1	18 ± 3	30 ± 2
Butadiène		29 ± 2

III - Conclusion :

Les résultats précédents confirment l'existence d'un mécanisme de type Mars Van Krevelen pour l'oxydation du méthane (21) de l'éthylène et du butène. On constate que les énergies d'activation aussi bien pour le processus de réduction que pour celui de réoxydation sont tout à fait semblables. Seule l'énergie de la réoxydation du catalyseur, dans le cas du méthane, est légèrement inférieure. Cette différence est due au degré de réduction du catalyseur qui est beaucoup moins important que dans le cas des oléfines. Plus le degré de réduction de la surface est grand, plus l'énergie d'activation de la réoxydation est grande (22).

C - OXYDATION DU BUTADIENE -

I - Oxydation totale :

a) Rappel :

Honoré (5) a montré que le butadiène s'adsorbe fortement sur le catalyseur et que lorsque la pression partielle de butadiène atteint 1,9 %, le catalyseur s'encrasse et la vitesse d'oxydation tend vers zéro. Le phénomène est alors irréversible. Aux plus faibles pressions partielles, c'est à dire dans les conditions de l'oxydation du butène, la vitesse tend à être constante.

La valeur de l'énergie d'activation apparente est notablement plus élevée que dans l'oxydation du butène ; elle est voisine de 40 Kcal/mole.

b) Résultats expérimentaux :

Nous avons repris cette étude sur un dépôt déjà stabilisé, à une température de 367°C.

Nous avons fait varier la pression partielle de butadiène entre 0,03 et 1%.

L'effet d'encrassement n'a pas été observé jusqu'à 1% et l'ordre par rapport au butadiène est pratiquement nul entre 0,5 et 1% , l'ordre par rapport à l'oxygène étant voisin de 0,5. Fig. (III₁₀).

La mesure de l'énergie d'activation apparente effectuée dans des conditions très strictes (ordre nul par rapport à l'oléfine) donne la valeur de 29 Kcal/mole, fig. (III₁₁) qui correspond bien à l'énergie d'activation de la réoxydation du catalyseur. Cette valeur a été incorporée dans le précédent tableau car elle confirme que l'oxydation totale du butadiène suit le même processus que celle du butène ou de l'éthylène.

La vitesse d'oxydation du butadiène V_{HCO} est très voisine de celle des autres oléfines en C_4 , par contre elle est atteinte pour une pression partielle nettement plus faible que celle du butène. Le butadiène formé par l'oxydation ménagée du butène pourrait donc entrer en compétition avec le butène pour l'occupation des sites responsables de l'oxydation totale.

II - Compétition entre butène et butadiène sur les sites d'oxydation totale :

a) Rapport des coefficients d'adsorption :

Nous avons mesuré le rapport des coefficients d'adsorption des deux hydrocarbures sur les sites d'adsorption.

Pour cela nous avons appliqué la méthode des oxydations compétitives déjà utilisée par Batist, Schuit, Moro-Oka et Ozaki sur différents oxydes métal-

OXYDATION DU BUTADIENE
 Co_3O_4 cata. n° 229
 $T = 367^\circ\text{C}$

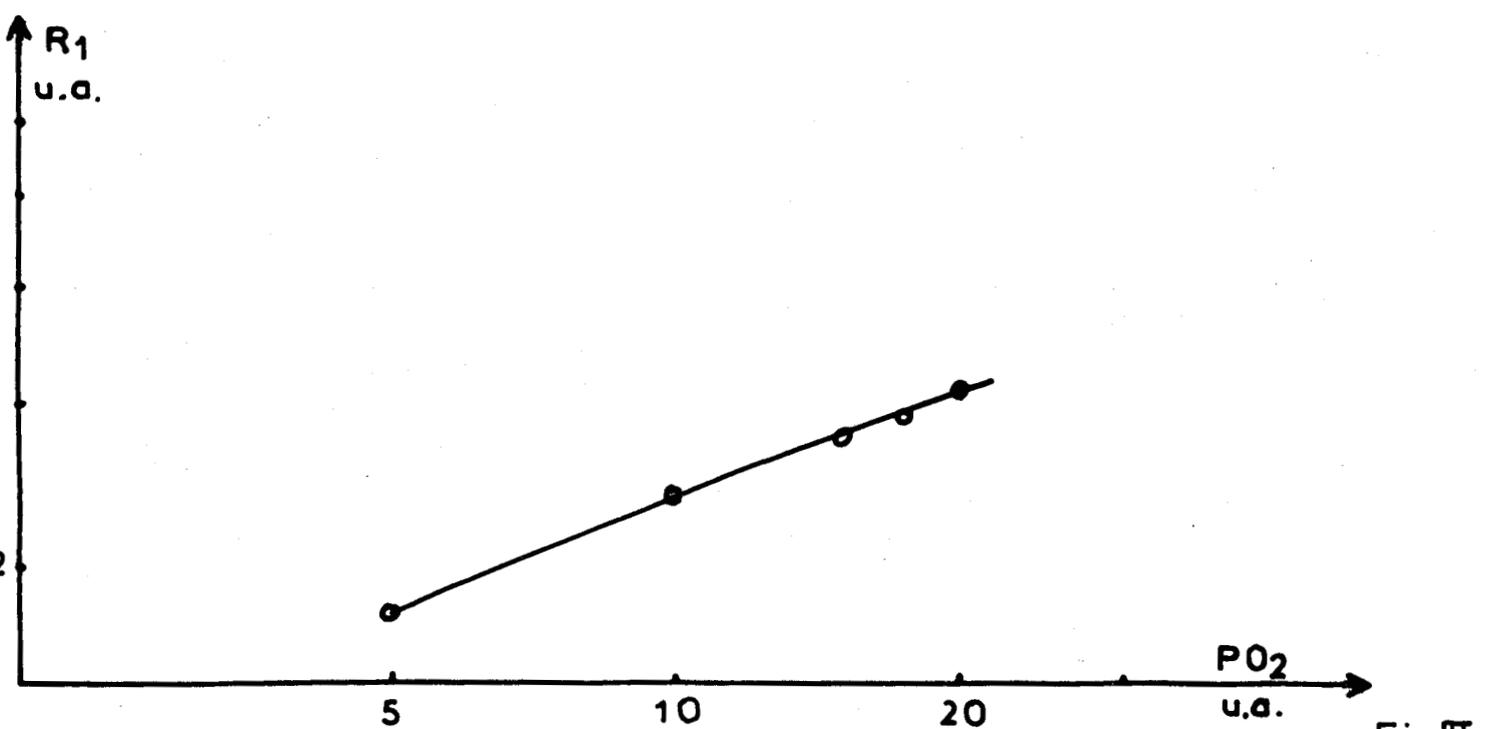
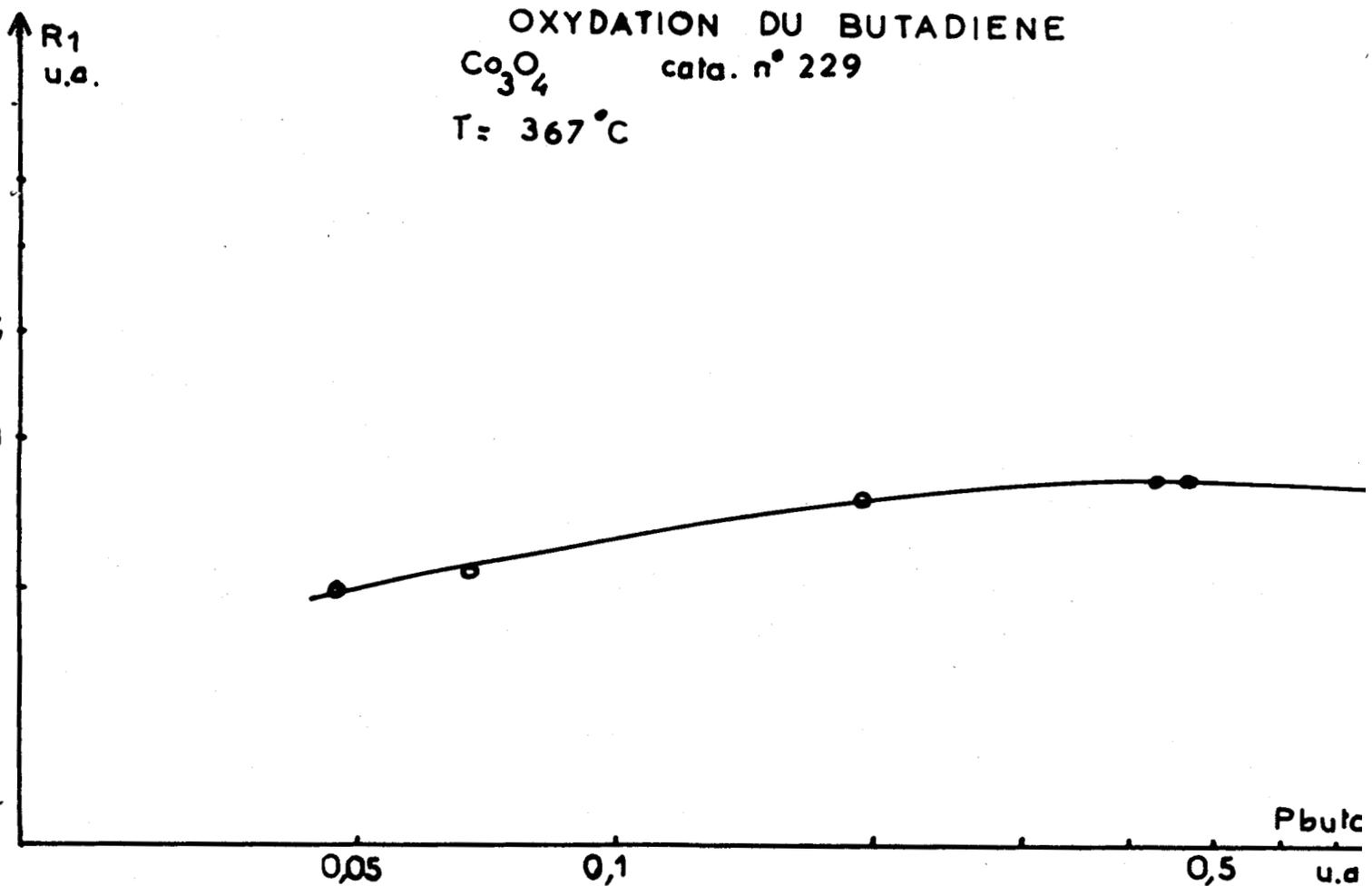


Fig III₇₁

GRAPHIQUE D'ARRHENIUS
oxydation du butadiène sur Co_3O_4

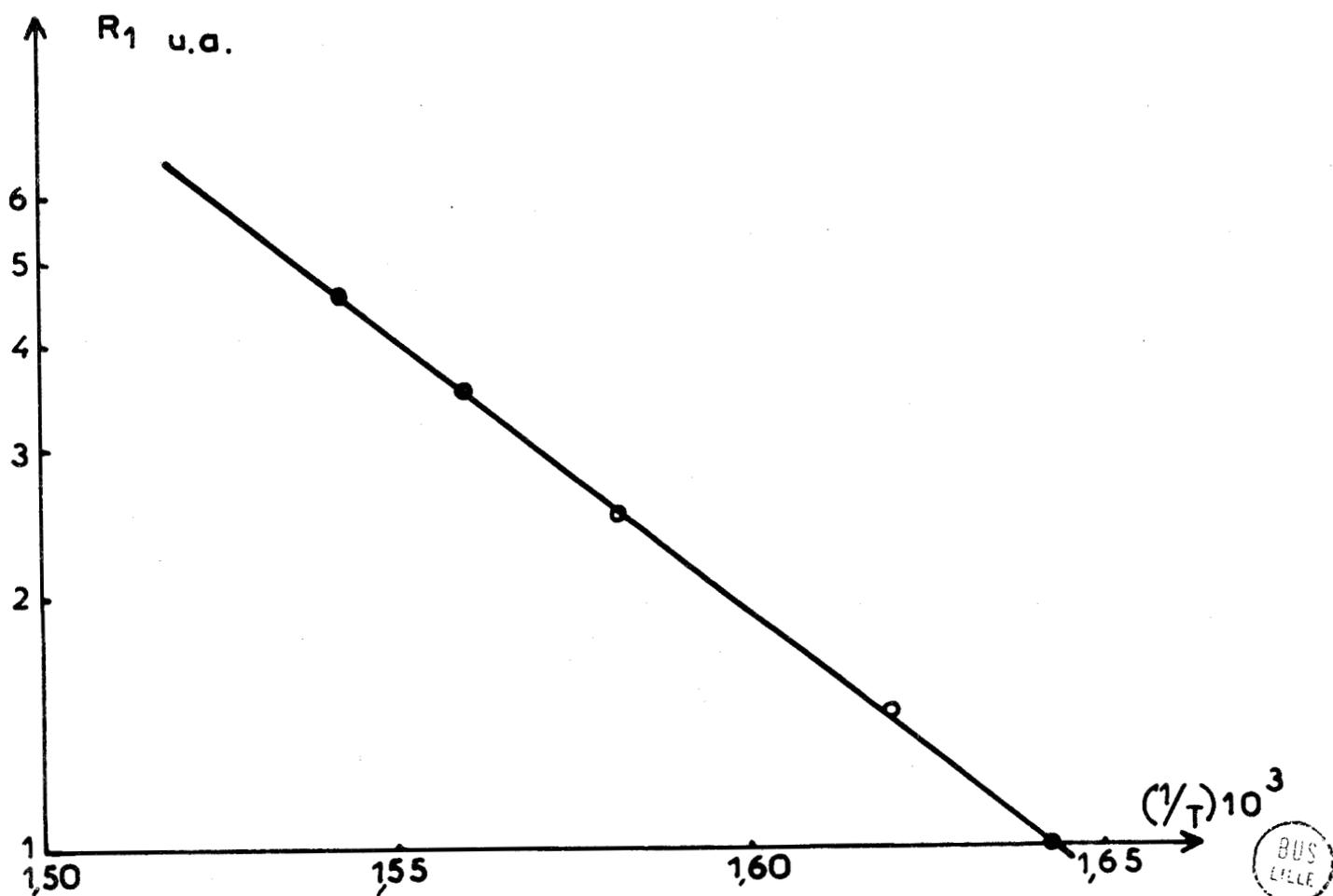


Fig III 11



liques.

Rappelons en le principe :

On sait que pour la plupart des oléfines, la réaction d'oxydation de l'hydrocarbure déterminée en faisant varier les pressions partielles d'hydrocarbure ou d'oxygène, est d'ordre zéro par rapport à l'hydrocarbure et d'ordre 1/2 par rapport à O₂. Ceci signifie que tous les sites actifs sont occupés par l'oléfine.

Ceci correspond bien à la description du cas limite (2) du mécanisme de Mars Van Krevelen.

La vitesse de la réaction ne dépend que de la pression d'oxygène

$$V_{10} = K_2 C_1 \sqrt{P_{O_2}}$$

A P_{O₂} constante, cette vitesse est constante.

Mais lorsque deux oléfines HC₁ et HC₂ réagissent sur les mêmes sites, leurs vitesses propres d'oxydation peuvent être diminuées.

La vitesse d'oxydation V₁ de l'hydrocarbure 1 s'écrit alors :

$$V_1 = V_{10} \frac{\lambda_1 P_{HC_1}}{\lambda_1 P_{HC_1} + \lambda_2 P_{HC_2}}$$

λ₁ et λ₂ étant les coefficients d'adsorption respectifs de HC₁ et HC₂.

$$\frac{V_{10}}{V_1} = 1 + \frac{\lambda_2 P_{HC_2}}{\lambda_1 P_{HC_1}}$$

ou encore

$$\boxed{\frac{1}{V_1} = \frac{1}{V_{10}} + \frac{\lambda_2 P_2}{\lambda_1 P_1 V_{10}}}$$

Nous avons vérifié cette expression : fig. (III₁₂)

$$V_1 = \frac{d(P_{bu_0} - P_{bu})}{dt} \quad \text{butène consommé par unité de temps.}$$

$$\boxed{\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = 1,8}$$

$$\frac{1}{h_{BuO} - h_{Bu}} = \frac{1}{K' V_1}$$

u.d.

OXYDATION COMPETITIVE
DU

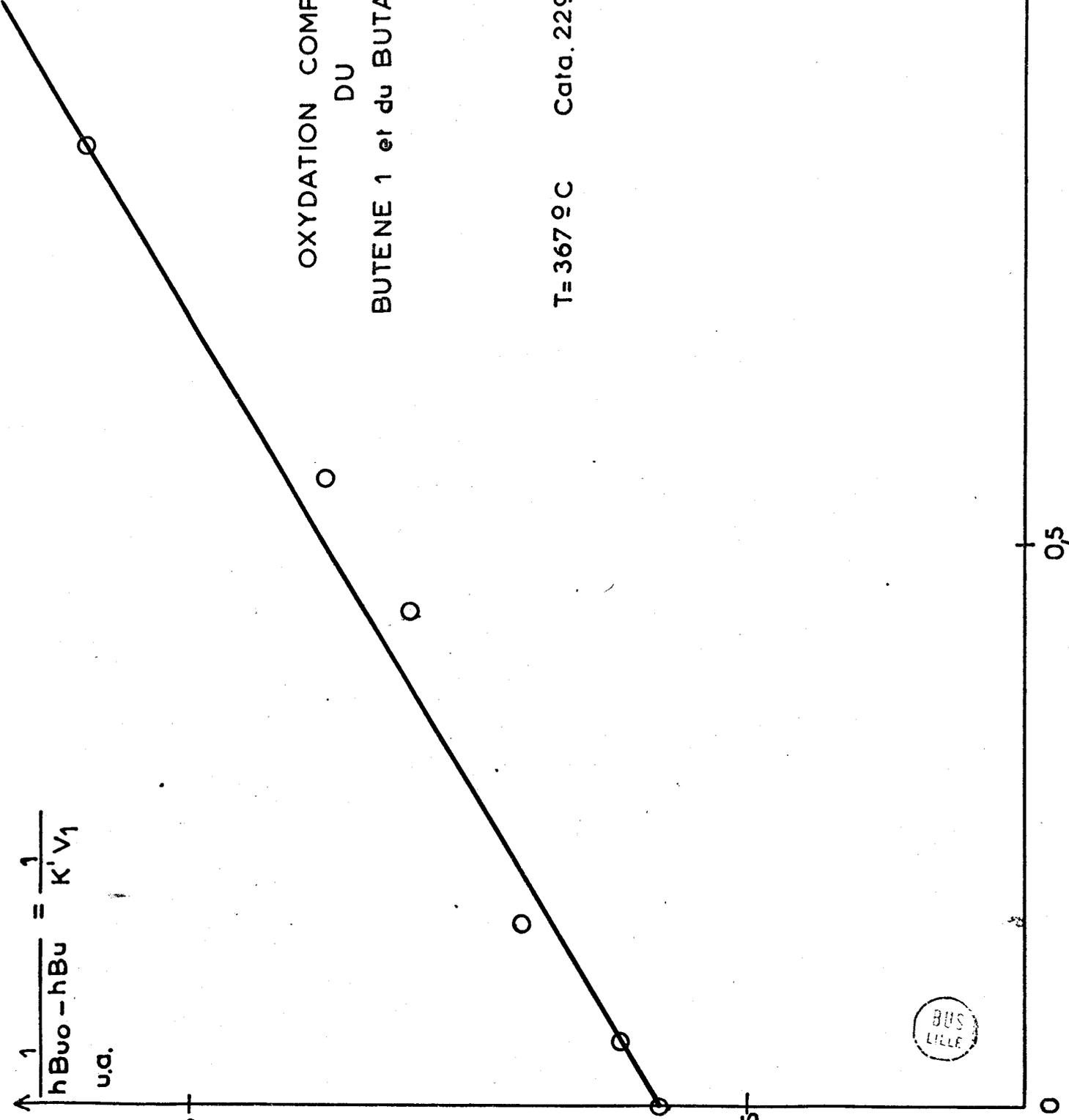
BUTENE 1 et du BUTADIENE sur Co_3O_4

T = 367 °C Cata. 229



$\frac{P. \text{ butadiène}}{P. \text{ butène}}$

Fig III.13



b) Conclusion :

Le butadiène a un coefficient d'adsorption environ deux fois plus grand que celui du butène.

Sur NiO ce rapport est également de l'ordre de 1,8 à 250°C (23). Ce résultat sera exploité dans le chapitre suivant.

D - CONCLUSION -

La littérature et les expériences décrites dans ce chapitre conduisent à penser qu'un mécanisme simple du type Mars Van Krevelen est valable et généralisable aux réactions d'oxydation totale d'hydrocarbures saturés ou non sur l'oxyde de cobalt.

L'étape de la réoxydation du catalyseur est toujours prédominante pour l'oxydation des oléfines.

Le butadiène s'adsorbe sur un site par molécule lors de son oxydation totale dans des conditions similaires à celle du butène.

--0000000--

C H A P I T R E I V

-=0000000=-

OXYDATION MENAGEE DU BUTENE EN BUTADIENE

Dans le chapitre précédent on a étudié l'oxydation totale d'oléfines en négligeant la formation de produits d'oxydation ménagée. La cohérence des résultats obtenus ne doit pas nous faire oublier que dans le cas du butène environ 22% des molécules consommées sont transformées en butadiène.

Le mécanisme réactionnel qui conduit soit à l'oxydation totale en CO_2 (C), soit en butadiène (B) pourrait être du type série : $A \rightarrow B \rightarrow C$ (mécanisme rateau proposé par Germain), ou du type parallèle

$A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$ sur des sites différents

que nous appellerons S_1 pour l'oxydation totale
 S_2 pour l'oxydation ménagée.

On peut aussi envisager d'avoir les deux sortes de mécanisme simultanément.

Dans un premier temps, Honoré (5) avait comparé l'activité d'oxydes mixtes de cobalt dans les mêmes conditions de température et de pressions partielles des réactifs. Il avait tenté de proposer un chemin réactionnel pour la cinétique de formation du butadiène à partir du butène, mais ses conclusions n'étaient pas définitives.

Nous avons repris cette étude.

A - ETUDE GENERALE DU MECANISME D'OXYDATION DU BUTENE -

I - Formation du butadiène dans la réaction d'oxydation du butène :

La vitesse de formation du butadiène est obtenue en mesurant par chromatographie le pourcentage de butadiène R_2 dans les gaz sortant du réacteur.

La figure (IV₁) montre les ordres apparents obtenus pour la vitesse de formation de CO₂ et de butadiène à 367°C par rapport à la pression de butène. On remarque que, pour le gaz carbonique, l'ordre apparent reste voisin de zéro, par contre pour le butadiène l'ordre passe d'une valeur voisine de 0,5 à une valeur quasi nulle lorsque la pression partielle de butène devient supérieure à 1,5%.

Il en est de même pour l'ordre apparent par rapport à l'oxygène qui peut varier de 0,5 à 0.

Dans ces conditions, la sélectivité σ , définie ici comme le rapport du nombre de molécules de butène transformées en butadiène et du nombre de molécules effectivement consommées, dépend des pressions partielles P_{bu} et P_{O_2} . Le tableau (TIV₁) et la figure (IV₂) montrent cette variation en fonction de P_{bu} à P_{O_2} constante.

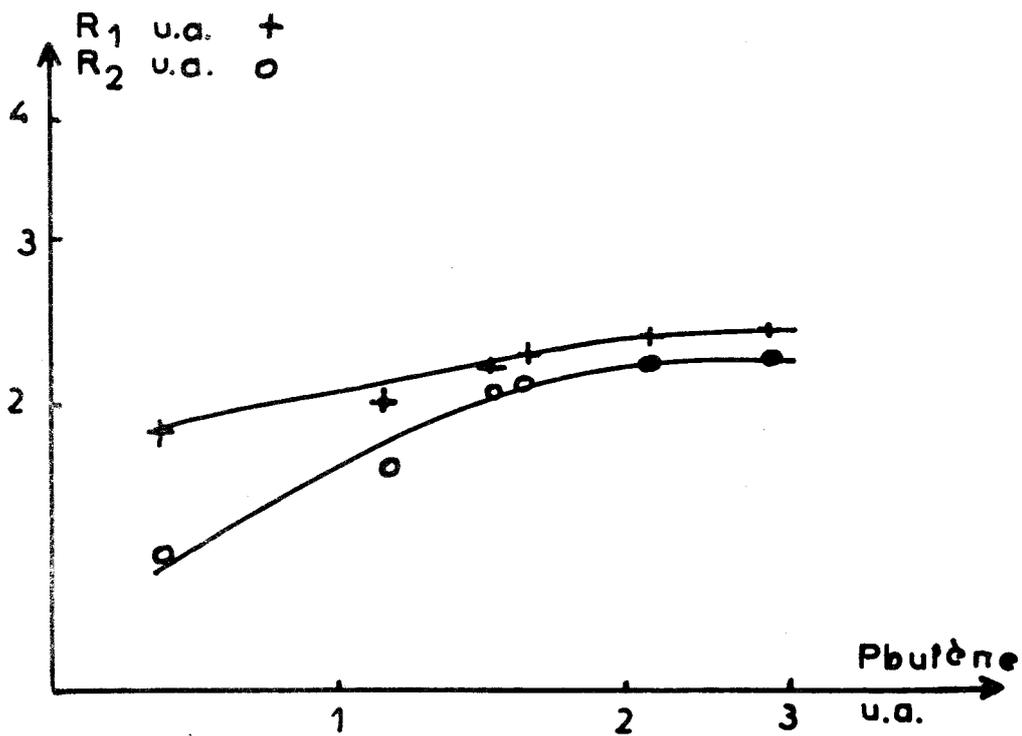
TABLEAU IV₁

% Bu.	R_1 % CO ₂	% (Bu _o -Bu)	R_2 % Buta.	σ %
0,75	0,185	0,065	0,014	21,6
1,12	0,2	0,07	0,017	24,3
1,46	0,215	0,073	0,0205	27,5
1,55	0,23	0,078	0,021	28
2,1	0,24	0,082	0,022	28
2,9	0,24	0,082	0,022	28

OXYDATION DU BUTENE 1

T = 367°C

Co_3O_4 cata n° 229



OXYDATION DU BUTENE 2cis

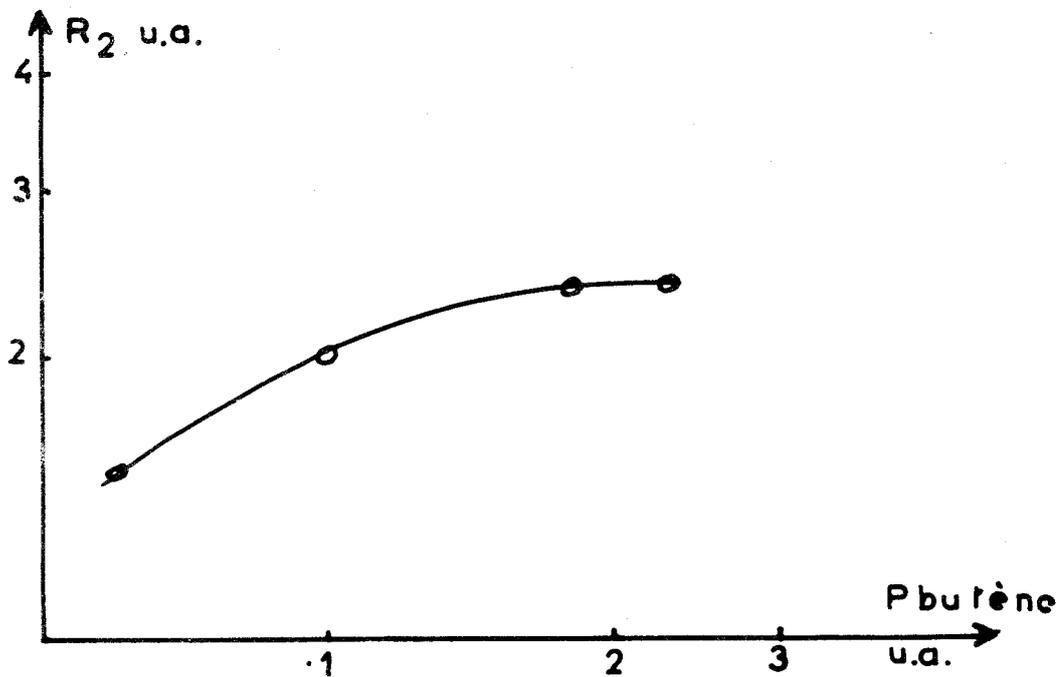


Fig IV₁

VARIATION DE LA SELECTIVITE

avec P butène1

T = 367°C

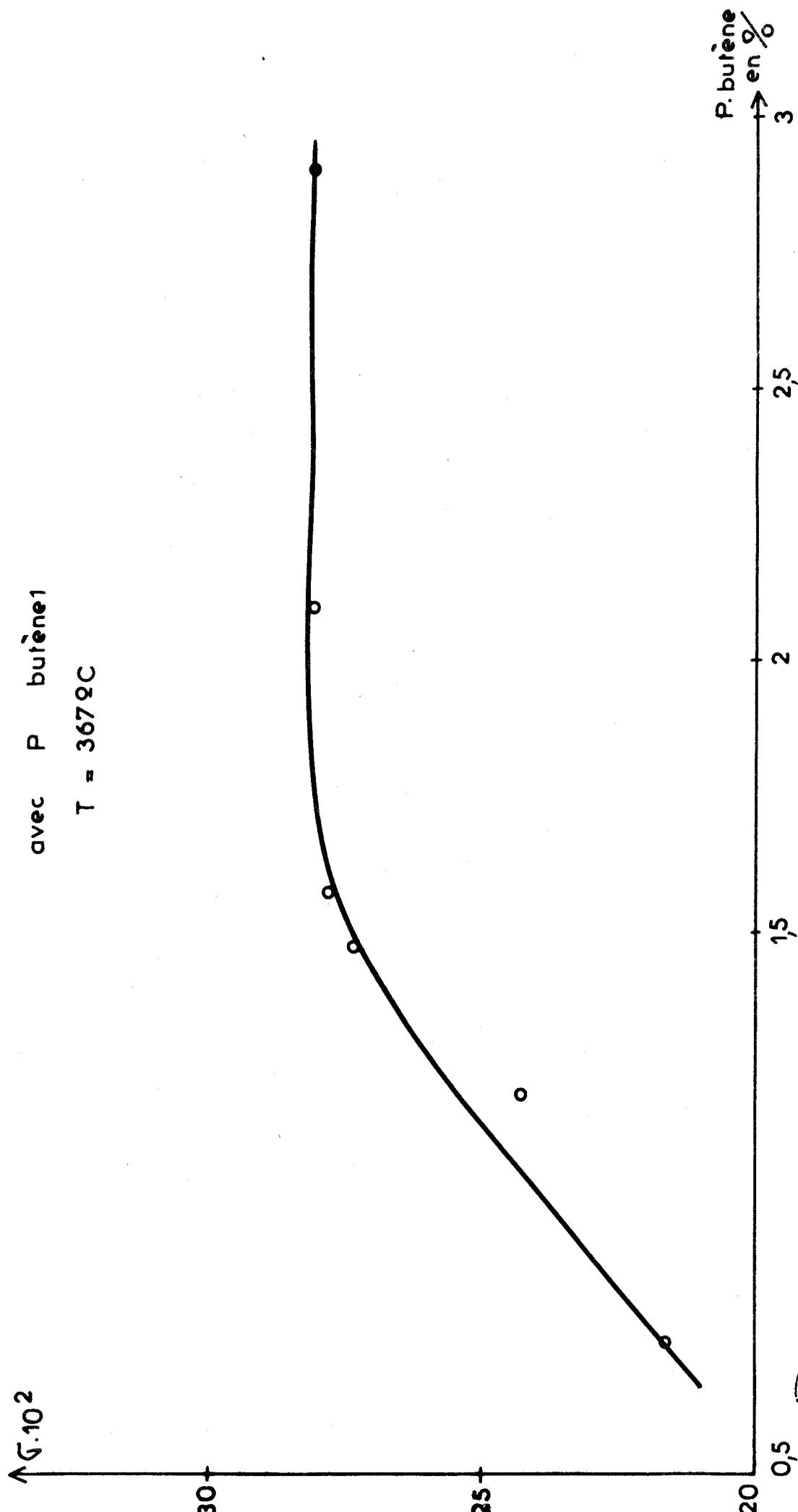


Fig IV₂

II - Influence de la pression partielle de butadiène sur la cinétique d'oxydation du butène 1 :

Précédemment, nous avons montré que le butadiène avait un coefficient d'adsorption deux fois plus grand que celui du butène. Lors de la réaction d'oxydation du butène, dans nos conditions expérimentales, la pression partielle de butadiène varie entre 0,01 et 0,03% alors que celle de butène varie entre 0,5 et 2% ; il est donc tout à fait concevable que le butadiène n'entre pas en compétition avec le butène sur les sites d'oxydation S_1 , le rapport entre les pressions partielles étant supérieur à 20. Nous avons tenté de vérifier ce point en opérant de la manière suivante :

Un mélange donné air-butène passant sur la masse catalytique donne un pourcentage ϵ_1 de butadiène. Nous avons ajouté artificiellement une quantité faible ϵ_2 de butadiène dans le courant gazeux entrant dans le réacteur. A la sortie, la quantité de butadiène ϵ_3 est rigoureusement égale à $\epsilon_1 + \epsilon_2$ et la quantité de CO_2 n'a pas varié. Ceci prouve qu'il n'y a pas d'influence de la pression partielle de butadiène sur la proportion des espèces adsorbées à la surface du solide.

III - Mécanisme d'oxydation ménagée :

a) Le mécanisme du type série $A \rightarrow B \rightarrow C$:

Ce mécanisme ne peut rendre compte des résultats expérimentaux. En effet, si on suppose que le butène se transforme en butadiène, ce dernier occupant tous les sites on explique bien l'ordre nul observé pour la formation de CO_2 mais pas l'ordre variable pour la formation de butadiène. Si le butadiène adsorbé n'occupe pas tous les sites, il devrait être en équilibre avec le butadiène dans la phase gazeuse. L'augmentation artificielle de la pression partielle de butadiène devrait diminuer la vitesse de désorption du butadiène soit : ϵ_3 plus petit que $\epsilon_1 + \epsilon_2$.

b) Le mécanisme du type parallèle $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$:

Ce mécanisme est au contraire en accord avec tous les résultats expérimentaux.

Si B et C sont formés à partir de sites différents S_1 et S_2 respectivement, leurs vitesses de formation sont indépendantes l'une de l'autre. Dans ces conditions la sélectivité peut être variable et la pression partielle de butadiène n'a pas d'influence sur elle.

c) Le mécanisme de type série parallèle :

Pour un taux de conversion élevé, c'est à dire pour une plus forte pression partielle de butadiène, on peut avoir un mécanisme de type série parallèle : A \longrightarrow B .



B et A entrant en compétition sur les sites d'oxydation totale.

D'autres auteurs ont confirmé sur des catalyseurs $Fe_2O_3Sb_2O_4$ (24) qu'un mécanisme du type parallèle existe à faible taux de conversion et qu'un mécanisme de type série parallèle intervient à fort taux de conversion.

Ce mécanisme de type parallèle, valable dans toutes nos expériences, justifie la séparation que nous avons faite entre oxydation ménagée et oxydation totale, les deux mécanismes étant indépendants.

B - NATURE DU COMPLEXE ADSORBE INTERMEDIAIRE -

Sur des oxydes très sélectifs, tels les catalyseurs Bismuth molybdène, de nombreux auteurs ont proposé la formation d'un complexe π allylique comme étape déterminante. En particulier Adams et Coll (25) ont pu postuler ce complexe en corrélant la réactivité de différentes oléfines avec la réactivité de leurs atomes d'hydrogène allylique respectifs.

Dans notre cas, nous avons tenté d'employer une méthode proche de celle utilisée par Adams.

I - Coefficients d'adsorption de différentes oléfines sur les sites d'oxydation ménagée : S_2 :

a) Méthode :

Utilisant la méthode des oxydations compétitives décrite précédemment, nous avons évalué le rapport des coefficients d'adsorption de deux oléfines dont l'une, l'oléfine 1, donne du butadiène avec un ordre nul.

Si λ_1 et λ_2 sont les coefficients d'adsorption respectivement de l'oléfine 1 et de l'oléfine 2 sur les sites d'adsorption ménagée, on aura

$$V_{\text{buta.}} = \frac{V_0 \times \lambda_1 P_{HC_1}}{\lambda_1 P_{HC_1} + \lambda_2 P_{HC_2}}$$

V_0 : vitesse de production de butadiène lorsque $P_{HC_2} = 0$.

OXYDATION COMPETITIVE

PROPENE BUTENE 1

sur les sites S₂

$\uparrow (C^1/V_{butane}) \times 10^{-3} \text{ hxl}^{-1}$

T = 367 °C

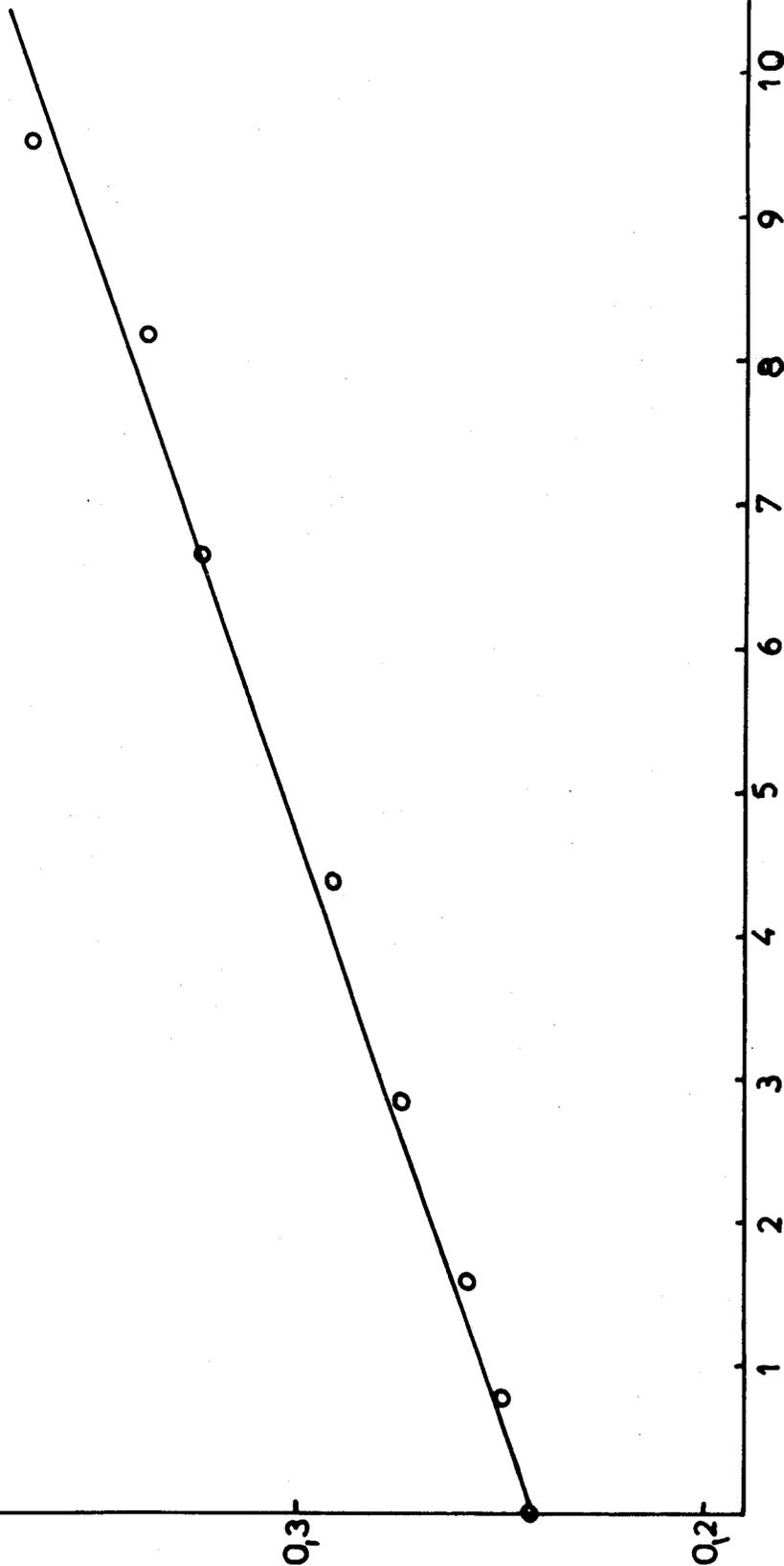


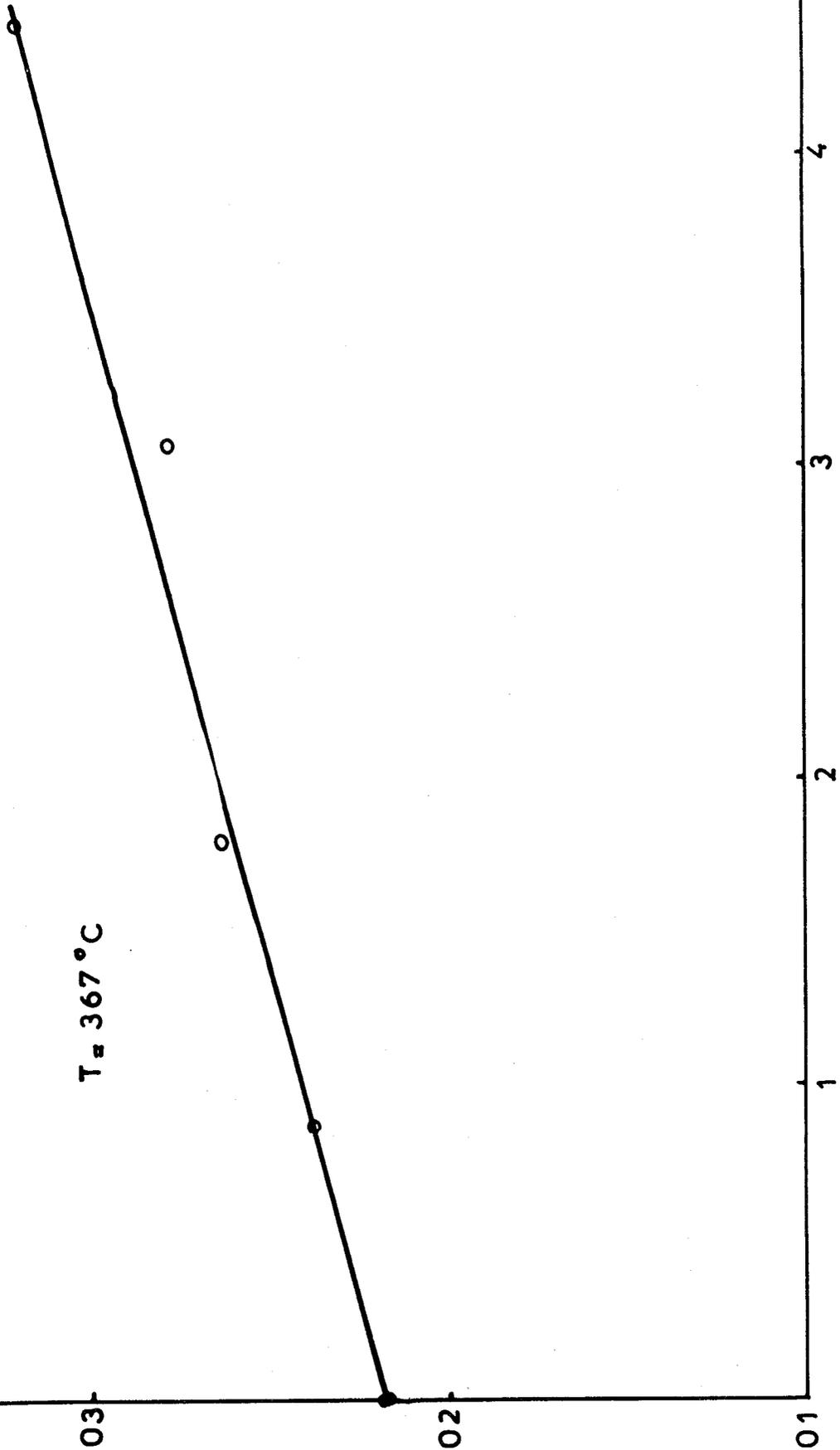
Fig IV 3

OXYDATION COMPETITIVE

PROPENE BUTENE 2cis
sur les sites S₂

$(1/V_{buta}) \cdot 10^{-3} \text{ h} \cdot \text{l}^{-1}$

T = 367 °C



$\frac{P.\text{propène}}{P.\text{bu.2cis}}$



Fig IV 4

OXYDATION COMPETITIVE
PROPENE BUTENE 2 trans

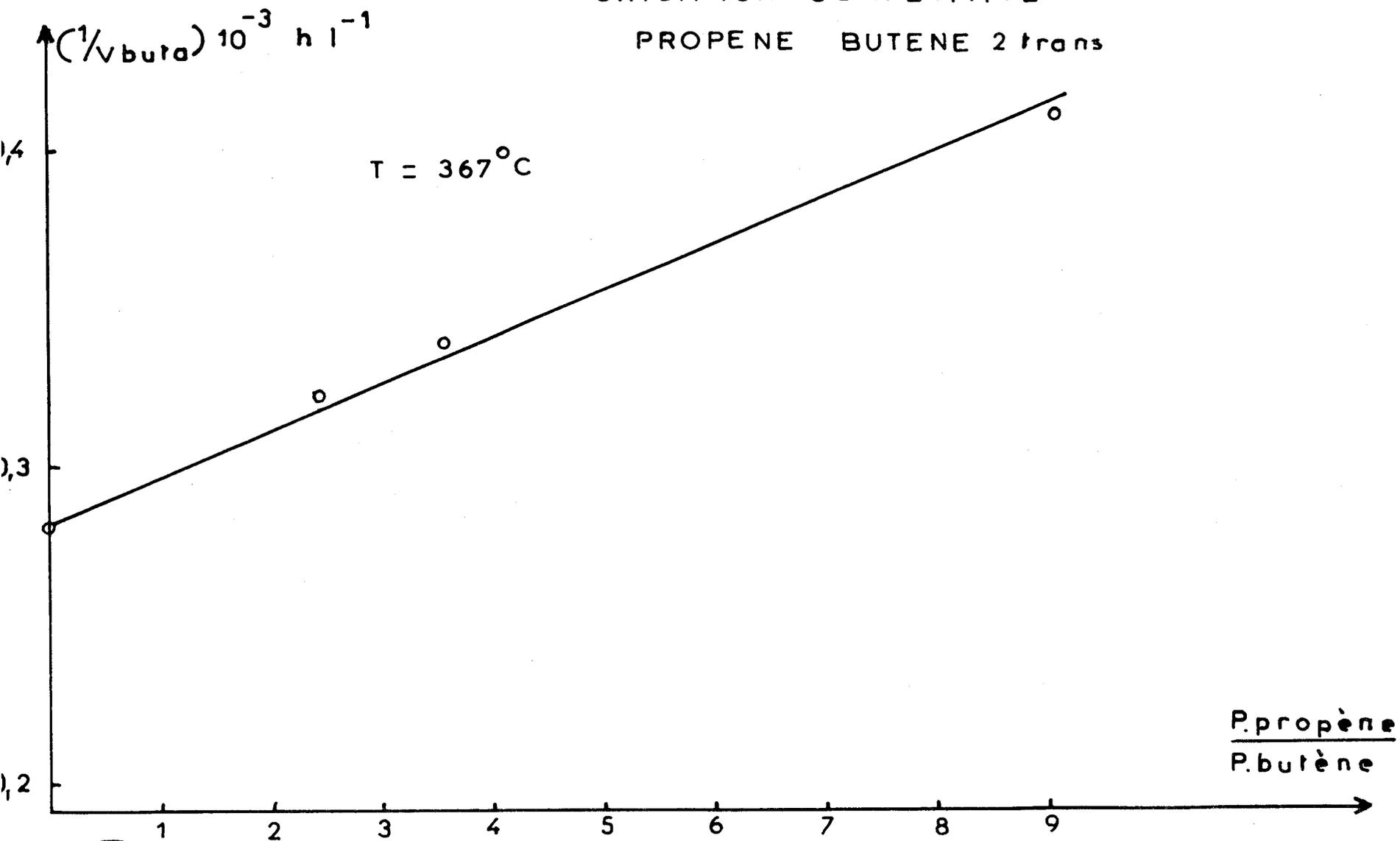


Fig IV₅

Soit
$$\frac{1}{V_{\text{buta}}} = \frac{1}{V_0} + \frac{\lambda_2 \text{P HC}_2}{\lambda_1 \text{P HC}_1 \times V_0}$$

Nous tracerons

$$\frac{1}{V_{\text{Buta}}} = f \left(\frac{\text{P HC}_2}{\text{P HC}_1} \right)$$

b) Résultats :

Nous avons utilisé comme oléfine de référence 1 soit le butène 1, soit les butènes 2 cis ou 2 trans qui présentent une sélectivité tout à fait comparable.

1° - L'éthylène : introduit jusqu'à des pressions partielles très supérieures à celle du butène est sans effet sur la formation de butadiène ou de CO_2 .

2° - Le propène : a un effet important sur la formation du butadiène (fig. IV₃ et suivantes) et un effet apparent faible sur la formation de CO_2 .

Remarque :

L'influence du propène sur le CO_2 produit par le butène nous a permis d'expliquer la valeur trouvée pour la vitesse d'oxydation totale du propène que nous n'avons pas donnée dans le chapitre précédent.

En effet, la vitesse d'oxydation totale du propène sur Co_3O_4 à ordre nul par rapport au propène est légèrement supérieure à celle du butène pour un même débit F1 et la même température.

Or, d'après les conclusions du chapitre précédent, cette vitesse de formation de CO_2 devrait être inférieure à celle du butène :

$$\frac{V_{\text{HC}_0 \text{ propène}}}{V_{\text{HC}_0 \text{ butène}}} = \frac{3}{4} = 0,75$$

Une manière de concilier les résultats est de considérer que le propène s'oxyde totalement en CO_2 et H_2O aussi bien sur les sites S_1 que sur les sites S_2 . La diminution de la vitesse de formation du butadiène s'accompagnerait donc d'une augmentation de la vitesse V_{CO_2} produite par l'oxydation du propène sur les sites S_2 .

Nous avons résumé le processus sur le schéma (IV₆) qui montre les variations de V_{CO_2} et V_{buta} en fonction du rapport $\frac{P_{\text{propène}}}{P_{\text{butène}}}$.

OXYDATION COMPETITIVE

PROPENE BUTENE 1

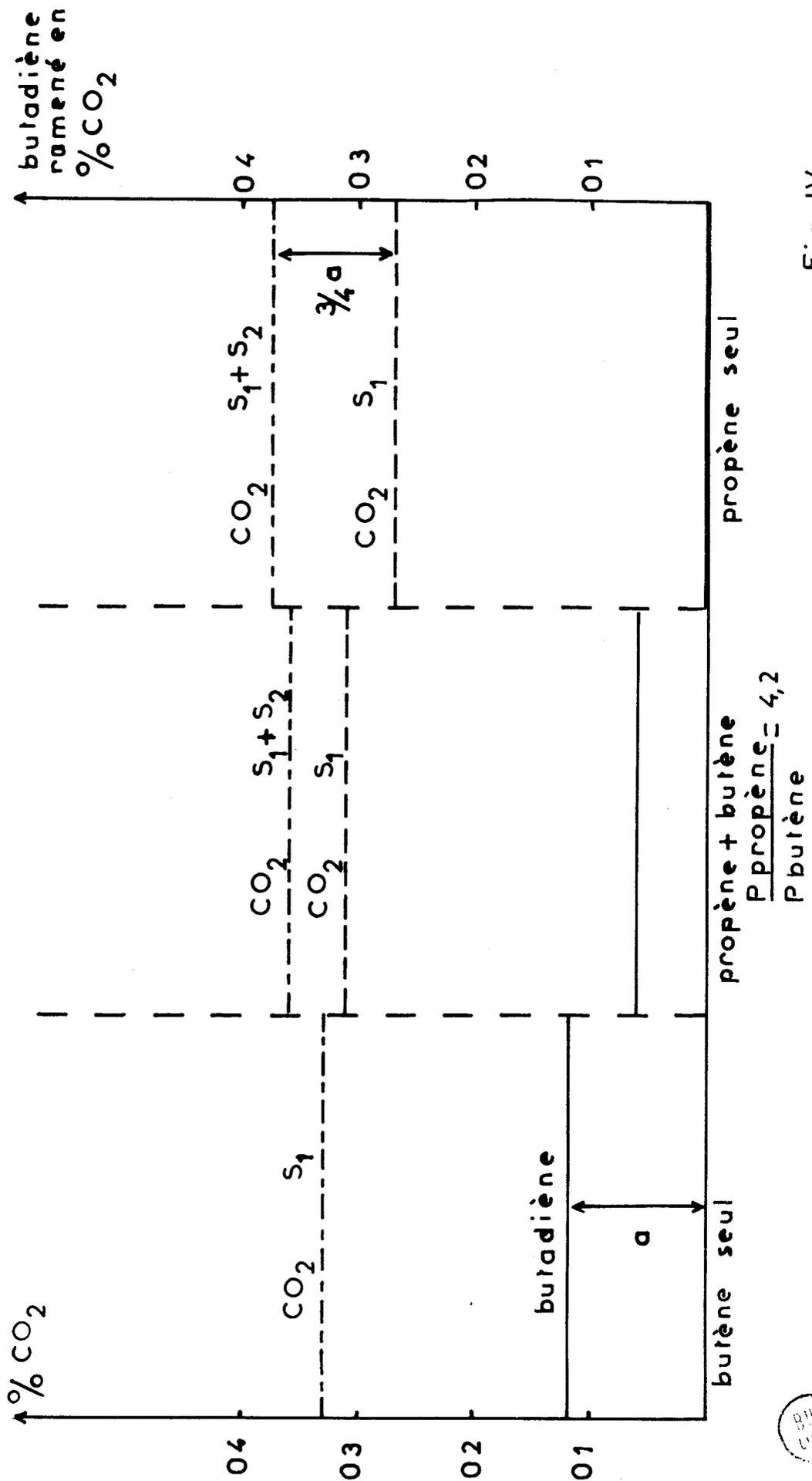


Fig IV 6



Nous pouvons ainsi évaluer la vitesse d'oxydation totale du propène sur les sites S_1 et trouver un rapport expérimental :

$$\frac{V_{HC_0} \text{ propène}}{V_{HC_0} \text{ butène}} = 0,85$$

satisfaisant compte tenu des erreurs expérimentales.

Nous avons rassemblé dans la première colonne du tableau (TIV₂) les rapports $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ trouvés pour différentes oléfines à 367°C. Les valeurs présentées sont toutes des valeurs expérimentales ; elles permettent de juger la précision de la méthode. Les rapports sont comparés à ceux des réactivités des liaisons C-H allyliques (25) et à ceux obtenus par Osaki (26) sur les sites d'oxydation totale.

TABLEAU IV₂

$\frac{HC_2}{HC_1}$	$\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$	Rapport des réactivités des CH allyliques par liaison CH	$\frac{\lambda'_2}{\lambda'_1}$ sur les sites d'oxydation totale d'après Osaki(21) à 225°C
$\frac{\text{Propène}}{\text{Butène 1}}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$
$\frac{\text{Propène}}{\text{Butène 2 cis}}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
$\frac{\text{Propène}}{\text{Butène 2 trans}}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	1,15	$1,3 \cdot 10^{-1}$
$\frac{\text{Isobutène}}{\text{Butène 1}}$	1,7	$1,6 \cdot 10^{-1}$	1,7
$\frac{\text{Isobutène}}{\text{Butène 2 cis}}$	1,7	$1,86 \cdot 10^{-1}$	0,8
$\frac{\text{Isobutène}}{\text{Butène 2 trans}}$	1	2,5	0,85

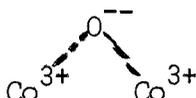
On n'observe aucune corrélation entre les différents rapports des deux premières colonnes ce qui nous permet d'exclure la présence d'un complexe π allylique.

Par contre, entre la première et la dernière colonne, il y a une sensible correspondance qui semblerait montrer que le complexe adsorbé sur les sites S_1 est du même type que sur les sites S_2 . L'oxydation totale ou ménagée ne serait donc pas dépendante de la nature du complexe adsorbé mais plutôt de la nature des sites d'adsorption.

D'après Osaki (26) et les résultats obtenus par Telliez en magnétochimie (27), ce complexe résulte d'une donation d'électrons de l'oléfine au solide, celui-ci jouant le rôle d'accepteur.

C - NATURE DES SITES -

Nous avons vu que les sites d'oxydation totale pouvaient être symbolisés par l'entité



Les résultats de Telliez (27) ont mis également en évidence un deuxième type d'oxygène superficiel, celui-ci étant sans doute un O^- chimisorbé en site tétraédrique.

Il est bien sûr séduisant de considérer cet autre site comme celui responsable de l'oxydation ménagée. D'autres auteurs (28) ont d'ailleurs postulé ces espèces O^- chimisorbées pour expliquer l'oxydation ménagée mais généralement l'intermédiaire est un complexe π allylique, ce qui est tout à fait exclu dans le cas présent.

Toutefois deux faits principaux demeurent :

- a) Le complexe adsorbé est du même type sur les sites S_1 que sur les sites S_2 .
- β) Le complexe est adsorbé moins fortement sur les sites S_2 que sur les sites S_1 .

Notre hypothèse ($\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \text{Co}^{3+} \end{array}$) comme site d'oxydation ménagée est en accord avec ces deux résultats.

En effet, les deux sites peuvent permettre un transfert électronique avec l'oléfine donatrice, mais pour les sites S_1 ce transfert sera de deux électrons alors que pour S_2 il sera d'un électron.

Les deux complexes seront donc similaires avec un coefficient d'adsorption plus grand sur les sites S_1 .

CONCLUSION G E N E R A L E

L'étude générale du mécanisme d'oxydation d'oléfines nous a conduits à postuler l'existence de deux sortes de sites sur Co_3O_4 : les sites S_1 responsables de l'oxydation totale et les sites S_2 responsables de l'oxydation ménagée. Nous avons montré qu'un mécanisme du type Mars Van Krevelen s'appliquait à la réaction d'oxydation totale des oléfines sur les sites S_1 .

Si la nature des sites S_1 semble bien acquise grâce en particulier aux études magnétochimiques de Telliez (27), la nature des sites S_2 reste plus délicate à affirmer.

Une hypothèse est toutefois avancée ; elle a le mérite d'être en accord avec les résultats expérimentaux.

Ce travail nous a permis de mettre en évidence l'importance de mesures d'oxydation compétitive d'oléfines et également de comparaison entre les vitesses d'oxydation de ces différentes oléfines pour des études de mécanismes réactionnels

L'étude du catalyseur en tant que solide doit être poursuivie par les méthodes physicochimiques pour permettre une meilleure corrélation entre ses propriétés de surface et son activité catalytique.

--oooOooo--

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

- (1) C.R. ADAMS, H.H. VOGUE et W.E. ARMSTRONG
J. of Catalysis 3, 1964, p. 387.
- (2) W.A. SKINNER et DALE TIESZEN
Ind. Eng. Chem. 53 (7), 1961, p. 557.
- (3) N.I. POPOVA et F.A. NIL'MAN
Kinetika i Katalis 6, 1965, p. 944.
- (4) CARON
Thèse 3ème cycle, Lille, 1969.
- (5) HONORE
Thèse 3ème cycle, Lille, 1969.
- (6) J. HARDY
Travaux non publiés.
- (7) M. GUILBERT
Thèse 3ème cycle, Lille, 1969.
- (8) SCHWAB
J. Phys. Chem. 50, 427, 1946.
- (9) J.E. GERMAIN, B. GRAS, J.P. BEAUFILS et L. PONSOLLE
Bull. Soc. Chim. 11, 72, 1961.
- (10) J.E. GERMAIN, B. GRAS, J.P. BEAUFILS et L. PONSOLLE
Bull. Soc. Chim. 1404, 1961.
- (11) B. GRAS
Thèse Docteur es Sciences Physiques, Lille 1965, n°ordre 126.

- (12) J.P. BIGOURT
Thèse 3ème cycle, Lille 1963.
- (13) CROENNE
Thèse 3ème cycle, Lille 1966.
- (14) KACZMAREK
Thèse 3ème cycle, Lille 1963.
- (15) F. MORIAMEZ
Thèse 3ème cycle, Lille 1969.
- (16) J.F. BAILLY-LACRESSE
Thèse Docteur Ingénieur, Lille 1967.
- (17) A. D'HUYSSER
Thèse 3ème cycle, Lille 1968.
- (18) KAMEWETSKII
Diffusion and Heat exchange in Chemical Kinetics
Princeton Univ. Press. Princeton N.J. 1955.
- (19) MARS VAN KREVELEN
Chem. Eng. Sciences (supplément 1954) 41-59, 1954.
- (20) OSAKI
J. of Catalysis 23, 281, 285, 1971.
- (21) S. VAN ASSCHE
Thèse 3ème cycle, Lille 1972.
- (22) FIGUERAS, PRALUS et DEMOURGUES
Journal de Chim. Phys. 68, n°6, Juin 1971, p. 871.
- (23) OSAKI
J. of the American Chem. Society, 89-20, Septembre 27 1967.
- (24) A. D. AMMOV, SAZONOV et VEN'YAMINOV
Kinetika Katalis vol. 12, n°3, p. 603-613, Mai-Juin 1971.
- (25) ADAMS
Proc. 3nd Int. Congrès Catalysis, North Holland Publishing Co 1965, 1, 240.
- (26) OSAKI
Trans. Faraday Soc. 67, 877, 1971.
- (27) J.P. TELLIEZ
Thèse 3ème cycle, Lille 1972.

(28) RENNARD et KEHL
J. of Catalysis 21, 282-293, 1971.

(29) LETORD
J. Chim. Phys. 34-206, 1937.

--00000000--

A N N E X E

L'adaptation d'un intégrateur et d'un sérialiseur permettant d'enregistrer sur bande perforée les valeurs numériques correspondant aux aires des pics du chromatogramme, est en cours de réalisation.

1° - L'intégrateur :

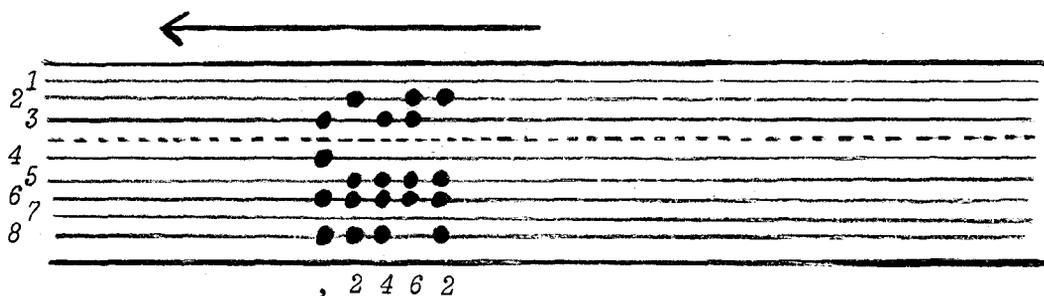
Son principe est étudié dans la thèse d'Honoré. Il a subi une modification : le signal, de tension variable appliqué jusqu'à présent à l'entrée de l'enregistreur SEFRAM, sera appliqué aux bornes d'un voltmètre numérique.

Les essais de reproductibilité des mesures ne sont pas encore concluants.

2° - Le sérialiseur :

Il enregistre sur une bande perforée les résultats affichés par l'intégrateur. La bande perforée se compose de huit pistes.

Une piste supplémentaire indiquée en pointillés est percée de petits trous servant à l'entraînement de la bande :



Le code de perforation est le code Honeywell Bull. simplifié : (aucune information sur la piste 7).

L'information enregistrée sur la bande est constituée de caractères alphanumériques ou numériques perforés séquentiellement.

a) Un caractère est lu perpendiculairement à la direction de la bande et est défini par un code. Ce code détermine quelles sont les pistes qui doivent être perforées.

b) Exemple : Indiquons le code de perforation des chiffres de 0 à 9.

Les pistes 1, 2, 3, 4 sont affectées respectivement de la pondération 1, 2, 4, 8. Le chiffre 9 sera indiqué par un trou dans piste n°4 et un trou dans la piste n°1.

De plus, un chiffre est déterminé par la perforation des pistes n°5 et n°6. Le nombre total des perforations devant être pair, la piste n°8 est perforée pour amener la parité quand cela est nécessaire.

c) Les résultats à imprimer doivent sortir sous forme de tableau à raison de n mesures par ligne ; n étant le nombre d'enregistrements correspondant à un chromatogramme complet.

Chaque enregistrement correspondant soit à une valeur de la ligne de base, ou à l'aire d'un pic, est un nombre entier à 4 chiffres précédés d'une virgule.

En résumé, un nombre sera composé de 5 caractères,

1 virgule,

1 chiffre correspondant aux milliers,
centaines,
dizaines et
unités.

(voir exemple ci-dessus)

A la fin de chaque ligne, il se perfore sur la bande un ordre "d'aller à la ligne, retour chariot", soit 2 caractères.

Le sérialiseur offre la possibilité de percer des ordres "d'effacement". (8 perforations par caractère).

3° - Traitement des données :

Exemple de programme : Le programme présenté ici consiste essentiellement en un traitement des données brutes qui livre des données utilisables directement pour la construction des courbes :

- d'ordre par rapport aux réactifs
- d'énergie d'activation etc...

A - LES DONNEES DE BASE -

Elles sont fournies par :

- a) Les conditions opératoires : T et P de la pièce
Débits des rotamètres
Température du catalyseur
Nature du catalyseur.

b) Les résultats d'analyse du mélange gazeux à la sortie du circuit de recyclage.

B - LE PROGRAMME -

Nous avons réalisé un programme traité sur ordinateur Bull. Honeywel en "Time Sharing" en utilisant le fortran IV comme langage.

Pourquoi le fortran ? C'est le seul langage permettant la constitution de fichiers permanents sans numéro de ligne, donc l'utilisation directe des bandes perforées sortant du sérialiseur.

Détaillons ce programme :

Il est constitué :

- d'un programme principal (instructions, ordres de calculs).
- les programmes extérieurs ou fichiers contenant les valeurs numériques des paramètres fixes et variables.

1° - Le programme principal :

Il se résume ainsi :

- Déclaration de tous les paramètres.
- Ordres de lecture des valeurs numériques de tous les paramètres.
- Calcul de la correction de ligne de base pour les aires des pics de butène et de butadiène.
- Détermination de la température en °K à partir de la valeur en mV donnée par l'enregistreur.
- Détermination des différents débits en litres/heure à partir des valeurs données en centimètres ou en mV.
- Calcul des pressions partielles des composants du mélange.
- Calculs spéciaux susceptibles de servir dans la construction des courbes.
- Impressions des résultats.
- En fin de programme : les fonctions sous programme.

1° - FONCTION VALY : permet la détermination de $Y = f(X)$ (X étant donné), à l'aide d'un tableau d'étalonnage approprié.

2° - FONCTION PRETE : Correction de température et de pression pour les valeurs des débits lus sur les rotamètres.

2° - Les programmes extérieurs ou fichiers permanents :

a) Fichier SERAL :

C'est un fichier séquentiel sans numéro de ligne. Il contient les informations de la bande perforée par le sérialiseur.

b) Fichier CONDOP :

C'est un fichier séquentiel avec numéros de ligne contenant les variables déterminant les conditions opératoires de la manipulation, à savoir :

- date
- n° du catalyseur
- n° du dépôt
- n° de la manipulation
- G (variable définissant le type de manipulation en cours)
- masse
- température du dépôt en mV
- le gaz carbonique en mV
- la pression atmosphérique en mmHg
- toutes les valeurs indiquées par les rotamètres en cm ainsi que les ΔP correspondant lus sur les manomètres à mercure en mm Hg.

c) Fichier ETAL :

C'est un fichier séquentiel avec numéros de ligne. Il contient les différents tableaux d'étalonnage dont les valeurs sont fixes. Ces tableaux de dimension : 16 lignes

2 colonnes

sont mémorisés colonne par colonne.

Tableau de température : 1ère colonne T en mV

2ème colonne T en °K

Tableau gaz carbonique : 1ère colonne CO₂ en mV

2ème colonne CO₂ en %

Tableau des débits : 1ère colonne en cm

2ème colonne en litres/heure.

3° - Extension :

Pour le moment, la lecture de n fiches permet la construction d'une courbe d'énergie d'activation, par ex. : (n nombre de manipulations).

Nous prévoyons :

a) l'enregistrement de n manipulations à la fois et l'impression des résultats dans un fichier permanent sous forme de tableau.

b) la construction de la courbe par l'ordinateur à partir des valeurs contenues dans le tableau.

Nous pourrions arriver ainsi à des déterminations directes d'ordres, d'énergies d'activation, de sélectivité.

--0000000--

RENOIT 14:21 LILLE 05/10/71

```
D DIMENSION NTAB(3,4),TEM(4),TAB(3,4),V(4),TT(16,2),TCO2(16,2),
15COMM
20 +TCA(16,2),TCN(16,2),TCF1(16,2),TCBU(16,2)
30 INTEGER NTAB,DATE,NMANIP,NCATA,NDEPOT,G
40 REAL MOY,S,C,TEM,TAB,V,TH,CO2,PATM,TP,CA,DPA,
5 +CN,DPN,CBU,DPBU,CF1,DPF1,KBU,KBUTA,PO2,
50 +PBUO,MASSE,R1,Z,VIT,LV,LRI,LPBU,LPO2,LPBUTA,TG
60 KBU=0.32/1000.;KBUTA=0.75/100000.
70 SFILE SERAL,ETAL,CONDOP
80 READ(1),((NTAB(I,J),J=1,4),I=1,3)
90 READ(2),TT,TCO2,TCA,TCN,TCBU,TCF1,TEM
100 READ(3),DATE,NCATA,NDEPOT,NMANIP,G
110 READ(3),MASSE,TH,CO2,PATM,TP
120 READ(3),CA,DPA,CN,DPN,CBU,DPBU,CF1,DPF1
130 DO 11 I=1,3
140 DO 10 J=1,4
150 10:TAB(I,J)=FLOAT(NTAB(I,J))
160 11:CONTINUE
170 DO 13 I=1,3
180 MOY=(TAB(I,1)+TAB(I,4))/2.
190 DO 12 J=2,3
200 S=4.6*TEM(J)
210 C=(MOY/10.)*S
220 12:TAB(I,J)=TAB(I,J)-C
230 13:CONTINUE
240 DO 14 J=2,3
250 14:V(J)=(TAB(1,J)+TAB(2,J)+TAB(3,J))/3.
260 OXXXXXX LES CASES TH CO2 ETC...ST REUTILISEES
270 COMM
280 COMM
290 TH=VALY(TT,TH)
300 COMM
310 COMM
320 COMM
330 COMM
340 COMM
350 COMM
360 COMM
370 COMM
380 COMM
390 COMM
400 COMM
410 COMM
420 COMM
430 COMM
440 COMM
450 COMM
460 COMM
470 COMM
480 COMM
490 COMM
500 COMM
510 COMM
520 COMM
530 COMM
540 COMM
550 COMM
560 COMM
570 COMM
580 COMM
590 COMM
600 COMM
610 COMM
620 COMM
630 COMM
640 COMM
650 COMM
660 COMM
670 COMM
680 COMM
690 COMM
700 COMM
710 COMM
720 COMM
730 COMM
740 COMM
750 COMM
760 COMM
770 COMM
780 COMM
790 COMM
800 COMM
810 COMM
820 COMM
830 COMM
840 COMM
850 COMM
860 COMM
870 COMM
880 COMM
890 COMM
900 COMM
910 COMM
920 COMM
930 COMM
940 COMM
950 COMM
960 COMM
970 COMM
980 COMM
990 COMM
```



GENERAL ELECTRIC

Service Time-Sharing



```

20 CN=VALY(TCN,CN)
25 CBU=VALY(TCBU,CBU)
250 CF1=VALY(TCF1,CF1)
251COMM
252COMM
260XXXX CORR DES DEBITS EN FONCTION DE T ET P
25 CA=PRETE(CA,TP,DPA,PATM)
26COMM
27COMM
270 CN=PRETE(CN,TP,DPN,PATM)
275 CBU=PRETE(CBU,TP,DPBU,PATM)
280 CF1=PRETE(CF1,TP,DPF1,PATM)
285XXXX CALCUL DES PRESS PART EN #
290 P02=(0.2*CA/(CA+CN))*100.
295 PBUO=(CBU/(CA+CN+CBU))*100.
300 R1=C02+V(3)
305 VIT=R1*CF1
310 TG=R1/PBUO
315 Z=1000./TH
320 LV=ALOG(VIT)
325 LR1=ALOG(R1*10.)
330 LPBU=ALOG(V(2)*10.)
335 LPBUTA=ALOG(V(3)*1000.)
340 LP02=ALOG(P02*10.)
285XXXX IMPRESS DES RESULTATS
350 PRINT 54
355 PRINT 55,DATE,NCATA,NDEPOT,NMANIP,MASSE
360 PRINT 56
370 IF(G-1)24,23,24
375 23:GOTO 33
380 24:IF(G-2)26,25,26
385 25:GOTO 34
390 26:IF(G-3)28,27,28
395 27:GOTO 35
400 28:IF(G-4)30,29,30
405 29:GOTO 36
410 30:IF(G-5)31,32,31
415 31:GOTO 24
420 32:PRINT 61
425 GOTO 37
430 33:PRINT 57
435 GOTO 37
440 34:PRINT 58
445 GOTO 37
448XXXXXXXX
450 35:PRINT 59
455 GOTO 37
460 36:PRINT 50

```



GENERAL ELECTRIC

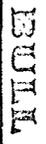
BUILT

Service Time-Sharing





GENERAL ELECTRIC



Service Time-Sharing



```
45 37:PRINT 51,TP,PATM,P02,PBU0
470 PRINT 62,TH,Z,R1,LR1,VIT,LV,V(2),LPBU
475 +,LP02,V(3),LPBUTA,TC
480 54:FORMAT(1H //10X,"OXYDATION DU BUTENE")
485 55:FORMAT(1H //1X,"DATE:",I6,/1X,"NCATA:",I6/
487 +1X,"N DEPOT:",I6,/1X,"NMANIP:",I6,/1X,"MASSE EN MG:",F6.2)
490 56:FORMAT(1H ,"TYPE DE MESURE EN COURS")
495 57:FORMAT(1H ,28X,"ENERGIE D ACTIVATION")
497 58:FORVAT(1H ,28X,"ORDRE PAR RAPPORT A 02")
498 59:FORMAT(1H ,28X,"ORDRE PAR RAPPORT AU BUTENE")
499 50:FORMAT(1H ,28X,"SELECTIVITE")
500 61:FORMAT(1H ,28X,"ACTIVITE")
505 51:FORMAT(1H //"COND OP"/1X,"T DE LA PIECE:",F6.2,
507 +"C",4X,"P ATM:",F7.2," MM HG",/1X,"P 02:",F7.3,"#",
508 +4X,"P BU0:",F6.3,"#")
510 62:FORMAT(1H /1X,"MESURES ",/1X,"T:",F7.2,"K","1000/T:",F6.3
513 +/1X,"R1:",F6.3,4X,"LOG(R1*10):",F6.3/
515 +/1X,"VIT:",F7.3,"L/H",4X,"LOG(VIT):",F6.3/
517 +1X,"P DE BUTENE:",F6.3,"#",4X,"LOG(PBU*10):",F6.3/
518 +1X,"LOG(P 02*10):",F6.3/
519 +1X,"P DE BUTA:",F7.4,"#",4X,"LOG(PBUTA*1000):",F6.3/
520 +1X,"TAUX DE CONV GLOBAL:",F6.3,)
23XXXX SOUS PROGRAMMES
30 FUNCTION VALY(U,W)
33 DIMENSIONU(16,2)
35 DO 16 I=1,16
37 IF(U(I,1)-W)16,17,18
38 16:CONTINUE
39 17:VALY=U(I,2)
402 RETURN
404 18:REAL A,B,X1,X2,Y1,Y2
406 X2=U(I,1);Y2=U(I,2);X1=U(I-1,1);Y1=U(I-1,2)
408 A=(Y2-Y1)/(X2-X1);B=((Y1*X2)-(X1*Y2))/(X2-X1)
410 VALY=A*W+B
412 RETURN
414 END
416 FUNCTION PRETE(Y1,Y2,Y3,Y4)
418 REAL P2,T2
420 P2=Y4+Y3
422 T2=273.+Y2
423 PRETE=Y1*(273./T2)*((P2/760.)*(3./2.))
424 RETURN
425 END
427 STOP
428 END
235 CA=VALY(TCA,CA)
```

OXYDATION DU BUTENE

DATE:160771
NCATA: 229
N DEPOT: 719
NMANIP: 1
MASSE EN MG: 1.23
TYPE DE MESURE EN COURS

ENERGIE D ACTIVATION

COND OP

T DE LA PIECE: 23.00C P ATM: 760.00 MM HG
P O2: 20.000% P BUO: 1.077%

MESURES

T: 647.05K1000/T: 1.545
R1: .637 LOG(R1*10): 1.851

VIT: 12.657L/H LOG(VIT): 2.538
P DE BUTENE: .413% LOG(PBU*10): 1.417
LOG(P O2*10): 5.298
P DE BUTA: .0234% LOG(PBUTA*1000): 3.153
TAUX DE CONV GLOBAL: .591

