

UNIVERSITE D'ALGER
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

3/69

1EX

THESE DE FIN D'ETUDE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

**MISE au POINT d'UN MONTAGE
POUR OXYDATION CATALYTIQUE
D'HYDROCARBURES GAZEUX**

Proposée Par

J. JAZ D^R SC EXPERT UNESCO

Soutenue Par

ZIDELKHIR AMMARI

LE 25 JUIN 1969

Devant la Commission d'Examen

M^R J. JAZ Président

M^{ELLE} M. TRON

M^R J. C. POIMBOEUF

} Examineurs

M^R AIT OUYAHIA Invité

UNIVERSITE D'ALGER
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

THESE DE FIN D'ETUDE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

MISE au POINT d'UN MONTAGE
POUR OXYDATION CATALYTIQUE
D'HYDROCARBURES GAZEUX

Proposée Par

J. JAZ DR SC EXPERT UNESCO

Soutenue Par

ZIDELKHIR AMMARI

LE 25 JUIN 1969

Devant la Commission d'Examen

M^r J. JAZ Président

M^{elle} M. TRON

M^r J. C. POIMBOEUF

M^r AIT OUYAHIA Invité

Le présent travail a été effectué entièrement à l' Ecole Nationale Polytechnique, département Génie-Chimique à Alger.

Nous prions Monsieur le Professeur J.JAZ , qui a guidé notre travail , de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse gratitude .

Notre profonde reconnaissance va également à Mlle TRON qui nous a constamment aidés et dont les conseils éclairés ont permis l'achèvement de ce travail .

Monsieur FATSCHER , trouve ici l'expression de nos sincères remerciements pour son aide technique .

Nous tenons à remercier MM. AIT-OUYAHIA et POIMBOEUF qui ont prêté leur bienveillante attention à cette thèse.

Nos remerciements vont également à la S.N.REPAL qui a bien voulu nous fournir les hydrocarbures nécessaires.

Je dédie ce mémoire à titre posthume
à mon pere
en témoignage d'affections .

SOMMAIRE

Introduction

Chapitre I : Analyse de quelques travaux récents sur l'éthane.

- 1) Craquage thermique
- 2) Oxydation ménagée
- 3) Oxydation catalytique

Chapitre II : Etude d'un catalyseur

- 1) Travaux récents effectués sur le catalyseur
- 2) Préparation
- 3) Propriété et structure
- 4) Etude thermogravimétrique du catalyseur

Chapitre III : Résultats d'une étude microcalorimétrique sur l'oxydation catalytique de l'éthane

Chapitre IV : Appareillage et étude de la réaction

- 1) Appareillage à catalyse
- 2) Préparation des mélanges
- 3) Méthodes d'analyse des produits attendus
- 4) ESSAIS : sur l'oxydation catalytique de l'éthane

CONCLUSION

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

Rechercher la transformation des hydrocarbures gazeux en matières premières de synthèses pour l'industrie est un but qu'on se propose depuis de nombreuses années. Parmi les différentes méthodes envisagées :

- décomposition thermique,
- oxydation ménagée,
- oxydation catalytique.

cette dernière présente un double intérêt :

- Un catalyseur convenablement choisi permet d'abaisser au cours d'un processus de chimisorption, l'énergie d'activation de toute réaction qui nécessite la rupture de liaisons C-H. Les transformations envisagées se produisant ainsi à plus basse température, on pourra réaliser une économie d'énergie.

- La présence du catalyseur peut améliorer la sélectivité de certaines transformations.

Le but de ce travail est la mise au point d'un appareillage et d'une méthode permettant l'étude de l'oxydation catalytique d'hydrocarbures gazeux. Parmi ceux-ci nous nous intéresserons plus spécialement à l'éthane. Nous choisirons comme catalyseur un oxyde de nickel dont l'activité pour cette transformation a été démontrée en particulier par une méthode microcalorimétrique.

Le présent mémoire comprend quatre parties :

1- Analyse de travaux portant sur les différentes possibilités de traiter l'éthane :

- la déshydrogénation thermique,
- l'oxydation ménagée,
- l'oxydation catalytique.

2- L'étude détaillée du catalyseur

3- Résultats d'une étude microcalorimétrique de l'oxydation catalytique de l'éthane sur l'oxyde de nickel.

4- Essais sur l'oxydation catalytique de l'éthane au contact d'un oxyde de nickel non stoechiométrique de type P à l'aide de l'appareillage conçu.

Enfin nous rassemblerons, en conclusion les quelques hypothèses qu'il est possible d'envisager quant au mode d'action du catalyseur et au mécanisme de la réaction.

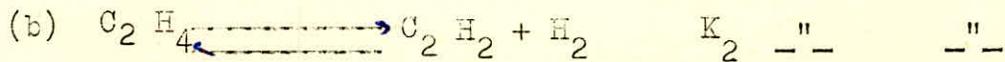
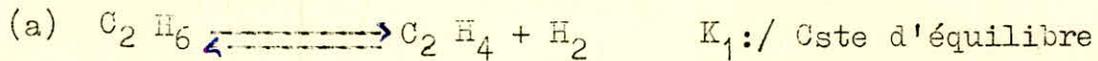
H A P I T R E I

ANALYSE DE QUELQUES TRAVAUX RECENTS SUR L'ETHANE

I - Craquage Thermique -

La décomposition de l'éthane menée à très haute température (1000° a 1500° c) sous basse pression (q.q.mm de Hg) dans un temps très court (q.q millisecondes) permet la fabrication d'éthylène et d'acétylène, deux des corps de base de la Pétrochimie.

THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES: Dans la décomposition les équilibres mis en jeu sont les suivants:



Les constantes d'équilibres calculées à partir de la variation de l'énergie libre dans la déshydrogénation de l'éthane et de l'éthylène (1) varient avec la température suivant la représentation de la figure (1_a).

D'après ces courbes, on voit qu'une augmentation de température favorise la déshydrogénation de l'éthane et de l'éthylène.

D'autre part les équations des équilibres indiquent qu'un abaissement de pression ou l'introduction d'un gaz inerte favorisent la déshydrogénation.

Pour les réactions (a) et (b) on a:

$$K_{P_1} = \frac{(C_2 H_4) (H_2)}{(C_2 H_6)} P \quad P: \text{Pression absolue en atmosphère}$$

$$K_{P_2} = \frac{(C_2 H_2) (H_2)}{(C_2 H_4)}$$

à l'équilibre on a : $K_{P_1} = K_1$ et le rapport $F_1 = \frac{K_{P_1}}{K_1}$

$$K_{P_2} = K_2 \quad \text{-- -- --} \quad F_2 = \frac{K_{P_2}}{K_2}$$

Les rapports F_1, F_2 expriment l'approche des équilibres; la valeur maximale de F est 1, lorsqu'il est égal ou inférieur à 0,1 on considère que la réaction rétrograde n'a pas le temps de se produire.

Dans le craquage de l'éthane à haute température (1) ont obtenu les résultats suivants:

Température °C	Temps s.	F_1	F_2
900	48	0,845	$4,23 \cdot 10^{-2}$
1032	8	0,23	0,13
1400	0,88	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$

Pour les valeurs de F_1 , on voit qu'à 900°C la déshydrogénation de l'éthane en éthylène est presque à l'équilibre au bout de 48 mms. c'est donc une réaction très rapide. Il n'en est pas de même pour la déshydrogénation de l'éthylène en acétylène.

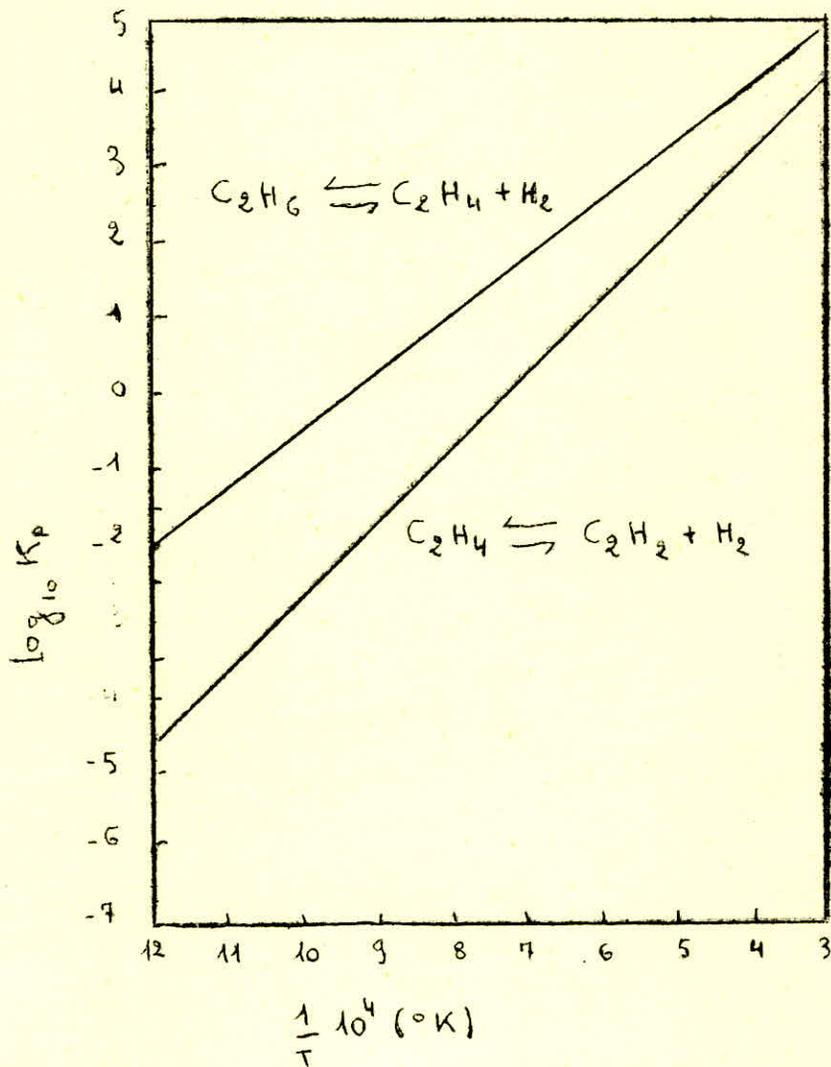
En conséquence, il faut s'attendre à une accumulation d'éthylène à 1032°C au bout de 8 mms. seulement, l'influence de la température est plus importante sur la réaction (b) et l'hydrogénation de l'acétylène commence à ce faire sentir. A 1400°C les réactions de déshydrogénation sont prépondérantes au bout de 0,88 mms.

D'après (2) l'augmentation de température accélère la vitesse de décomposition et K_v (cte de vitesse) pour l'éthane varie avec la température suivant la représentation de la figure (II_a). La variation de la constante de vitesse avec la température peut être mise sous la forme de l'équation d'ARRHENIUS

$$K_v = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad \text{où} \quad A = 3,78 \cdot 10^{14} : \text{facteur de fréquence}$$

E : énergie d'activation: 71.800 cal/mole

$$K_v dt = \frac{-d(C_2H_6)}{(C_2H_6)} \quad \text{où} \quad K_v = 3,78 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (c)$$



DESHYDROGENATION DE L'ETHANE VARIATION DES CONSTANTES
 D'EQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Fig Ia .

L'expression (c) représente l'équation de la figure (IIa)
 La ~~constante de~~ vitesse du premier ordre varie avec le degré de conversion de l'éthane de façon linéaire (3).

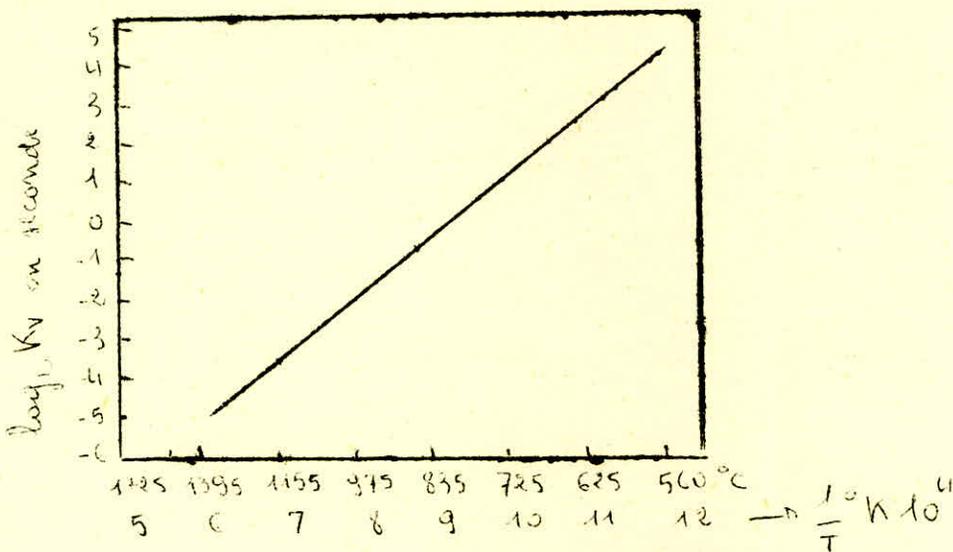
La vitesse de décomposition est réduite au 10ème de sa valeur initiale par l'addition de quelques % de NO, ce corps fortement réactif absorbe les radicaux libres formés: ceci indique que les radicaux libres existent, mais également qu'ils ne sont pas les seuls à provoquer les réactions, puisqu'elles continuent à se poursuivre; le phénomène de rupture directe de molécules joue un rôle qui est parfois important.

Pour l'éthane à haute température, le début de dissociation met au jour la rupture simultanée des liaisons C-C et C-H produit de la réaction. La figure (IIIa) montre que la concentration en acétylène augmente, la transformation de l'éthane en acétylène dépend donc de la transformation de l'éthylène soit en acétylène, soit en carbone et hydrogène.

La transformation de l'éthylène en acétylène est favorisée par une augmentation de température et un abaissement de pression ou l'utilisation de gaz inertes comme diluants. De plus il faut réduire au maximum le temps de contact pour éviter la formation de coke et d'hydrogène.

Une certaine quantité de méthane apparaît toujours dans la décomposition thermique de l'éthane. Ce produit semble provenir de réactions secondaires: par collision des molécules d'éthylène avec celles d'éthane et d'hydrogène, il peut aussi provenir de réactions primaires: $C_2H_6 \rightleftharpoons CH_2 + CH_4$

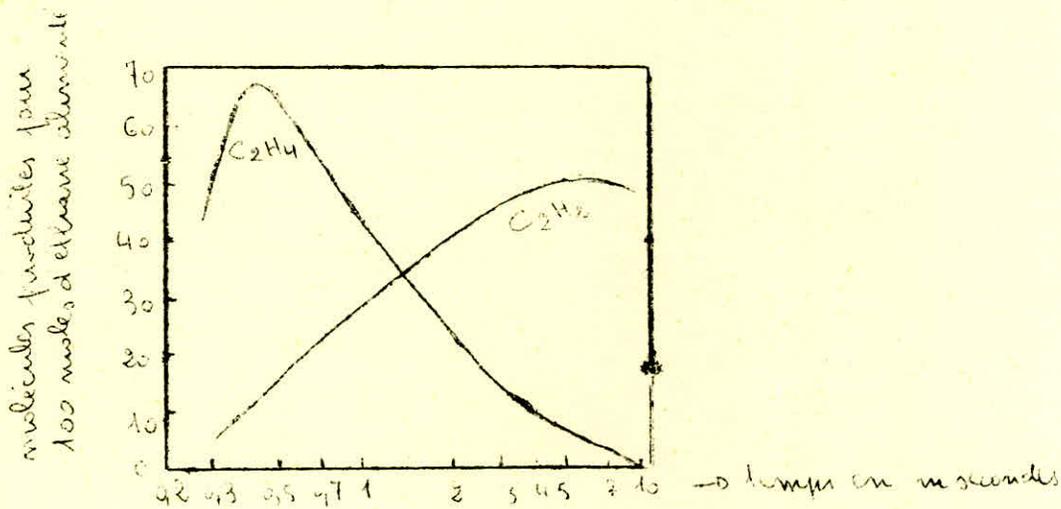
Quand on considère les réactions secondaires, l'influence de la pression, de la conversion, de l'approche de l'équilibre, il apparaît que les équations massiques (a et b) sont plus qu'improbables cinétiquement parlant et qu'il doit exister une chaîne de réactions plus élémentaires.



VITESSE DE DECOMPOSITION INITIALE DE L'ETHANE

EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Fig IIa



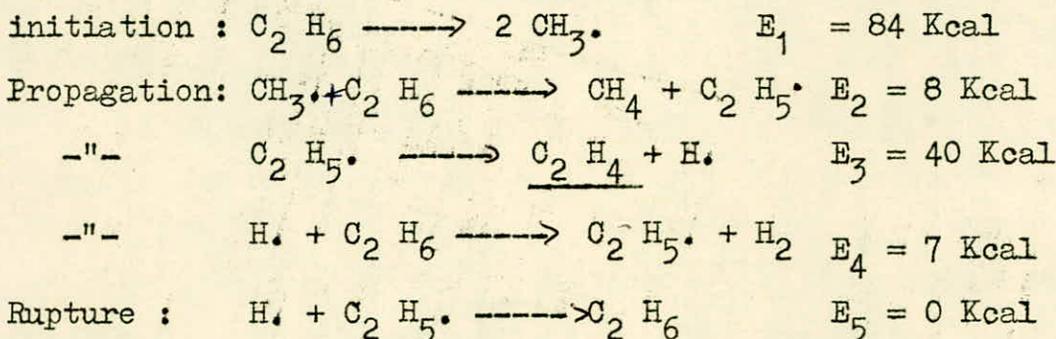
CRACKAGE DE L'ETHANE à 1400°C et 50 mm Hg

RENDMENT EN C₂H₄ et C₂H₂

Fig IIIa

L'Etude des réactions inhibées et celles des radicaux libres, par divers moyens que la physique met actuellement à notre disposition, montrent que ces derniers existent et qu'ils jouent un rôle dans les réactions de craquage.

RICE et HERZFELD (4) ont proposé le mécanisme suivant :



Ce mécanisme conduit à une vitesse de réaction du 1er Ordre

$$-\frac{d(\text{C}_2 \text{H}_6)}{dt} = K_v (\text{C}_2 \text{H}_6) \text{ avec } \log K_v = \frac{1}{2} \log \frac{K_1 K_3 K_4}{K_5}$$

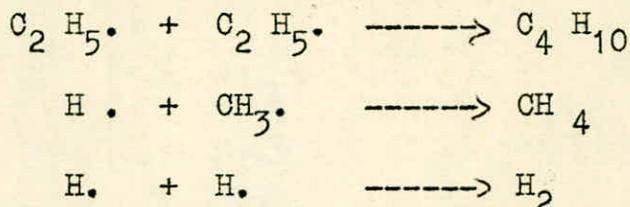
L'Energie globale de la réaction est alors :

$$E = \frac{1}{2} (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 - E_5) = 65,5 \text{ Kcal}$$

Ce qui est assez près de la valeur donnée plus haut de 71,8 Kcal.

Seule l'équation de rupture conduit à une réaction du 1er ordre et c'est pour cette raison qu'elle a été retenue par RICE.

Mais d'autres réactions de rupture peuvent intervenir pour arrêter la propagation des chaînes; comme :



Ces réactions peuvent être peu fréquentes; mais elles existent en particulier la première. Alors en tenant compte, RICE trouve un ordre de réaction de 1/2 aux hautes pressions et basses températures, devenant unitaire aux hautes températures et basses pressions.

On voit que le mécanisme n'est pas le même suivant les conditions dans lesquelles on opère. La proposition de RICE est contravertée sur plusieurs points: en particulier il semble qu'il y ait formation de radicaux Méthylènes CH_2 ;; ce qui pourrait expliquer la présence de CH_4 et de non saturés comme C_3H_6 et plus lourds.

La figure (IV)_a montre une étude faite à 815°C et 1 atmosphère.

Données Industrielles d'un craquage Thermique de l'éthane à 825°C (5).

CHARGE	ETHANE
0°C	825°C
$\text{H}_2\text{C}/\text{H C}$	0,33
H_2	3
CH_4	7,4
C_2H_2	0,6
C_2H_4	42,9
C_2H_6	37,3

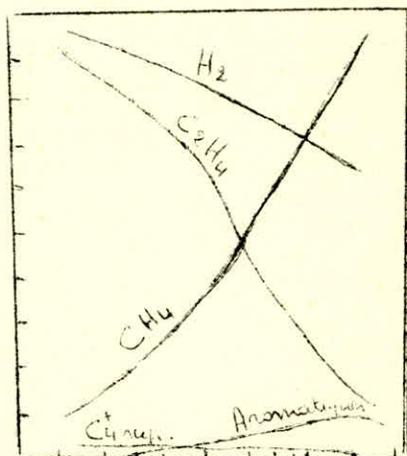
On voit d'après la figure (IV)_a la selectivité en éthylène diminue lorsque la conversion augmente.

En pratique, on se limite à une conversion de 60 %, ce qui permet par recyclage de l'éthane non converti d'obtenir jusqu'à 90 % d'éthylène.

II - OXYDATION DE L'ETHANE -

Soumis à l'oxydation à haute température, en présence d'oxygène, les hydrocarbures saturés sont généralement inflammables avec une flamme d'autant plus éclairante que leur teneur en carbone est plus élevée.

moles de C_2H_4 formés par
100 moles d'éthane transformées



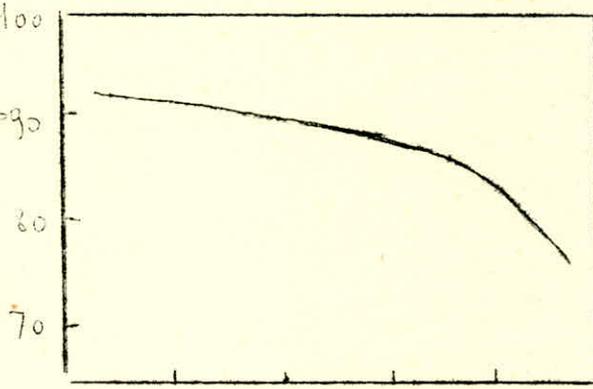
0.11 0.4 1 2 4 6 10 20 40 → temps de contact (secondes)

CRAQUAGE DE L'ETHANE à 815°C et 1 atmosphère

RENDEMENT EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT

Fig IV a

moles C_2H_4 par 100 moles
d'éthane transformées

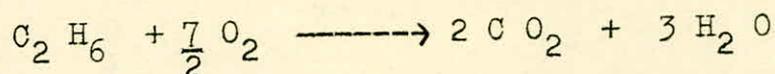


50 60 70 80 90 100
% de l'équilibre

CRACKING DE L'ETHANE

Fig V a

Dans ces conditions l'éthane donne exclusivement de la vapeur d'eau et du gaz carbonique.



Le processus de ce phénomène est mal connu, mais un autre genre d'oxydation; l'oxydation ménagée à basse température, présente un intérêt manifeste, en raison de grand nombre de produits intermédiaires qui prennent naissance.

L'oxydation ménagée à des températures allant de 150° à 400° c où même d'avantage, est un phénomène complexe et variable suivant les corps envisagés, avec les conditions de réaction et les catalyseurs employés.

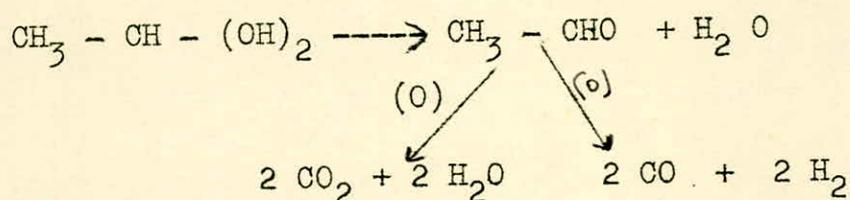
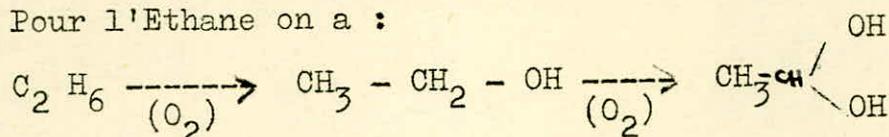
En l'absence de catalyseurs, l'oxydation ménagée conduit à la formation prédominante ayant une condensation en carbone égale ou inférieure à celle du corps primitif et à divers autres corps: en particulier, l'oxyde de carbone et le gaz carbonique.

Parmi les nombreux mécanismes proposés pour expliquer ces phénomènes, on peut retenir les théories de l'hydroxylation et de la déshydrogénation primaire.

La théorie de l'hydroxylation a été élaborée par BONE et ses collaborateurs. Un hydrocarbure saturé soumis à la combustion lente, donne lieu à la transformation successive des atomes d'hydrogène en groupements O H, avec dégagement de chaleur

Les corps résultant de cette modification peuvent subir à leur tour des phénomènes d'oxydation, de deshydratation ou de scission suivant les conditions opératoires :

Pour l'Ethane on a :



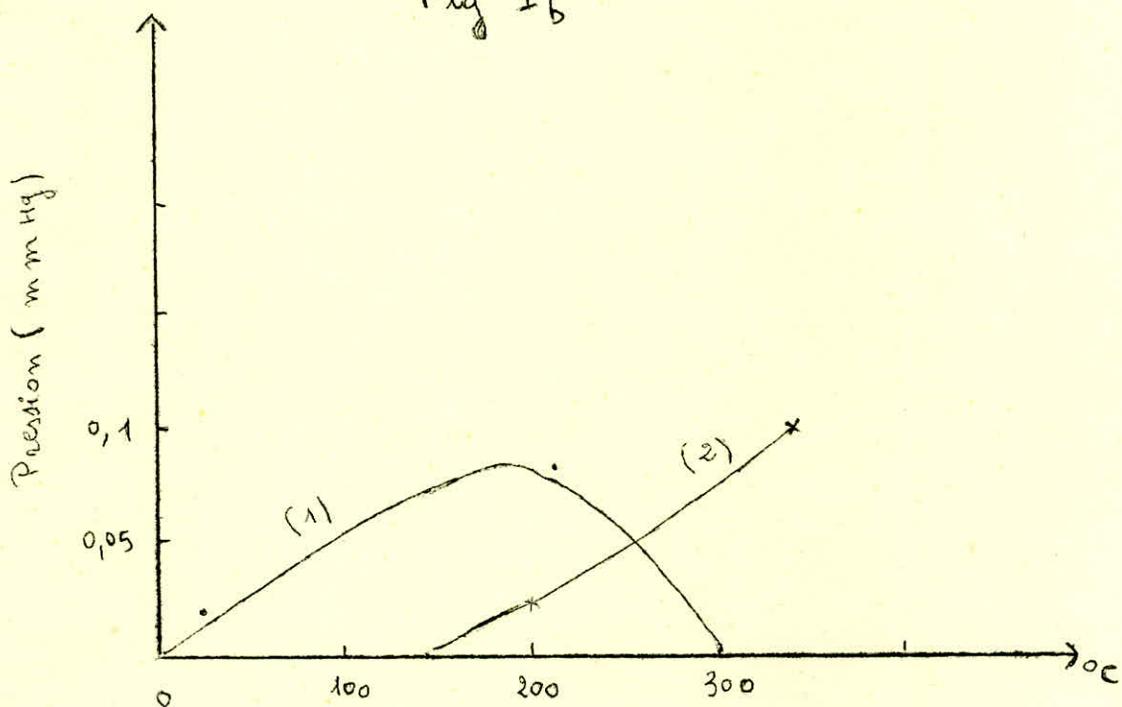
La critique faite à cette théorie consiste à dire que l'on trouve toujours des aldéhydes et non des alcools, si ce n'est exceptionnellement (6). L'oxydation de l'éthane et des hydrocarbures en général présente tous les critères propres aux réactions impliquant la formation transitoire de radicaux ou d'atomes libres (7). Le processus élémentaire entre radicaux libres et molécules se produit avec une énergie d'activation plus faible que celle qui rend possible les réactions entre les molécules ordinaires. La présence d'un électron non apparié dans le radical ou l'atome libre doit de toute évidence être conservé dans les produits de la réaction entre ce radical ou un atome libre est formé à nouveau et que ce dernier est apte à rentrer en réaction à son tour, une telle succession de processus élémentaire est appelée "réactions en chaîne" SEMENOV et son école (8) ont étudié l'oxydation des hydrocarbures fournis par le pétrole à basse température ils ont par réaction photochimique formation d'hydroperoxydes. Avec l'élévation de la température, les aldéhydes se forment au détriment de ceux-ci (Fig Ib) Lors de l'oxydation des hydrocarbures supérieurs, les radicaux hydroperoxydes peuvent réagir de deux manières, donnant des produits intermédiaires.

SEMENOV proposa le mécanisme suivant concernant l'oxydation des hydrocarbures simples.

- 1°) Formation de radicaux libres primaires à partir des molécules d'oxygène et d'hydrocarbures simples.
- 2°) Une suite de réactions répétées de propagation de la chaîne (développement de la chaîne.)
- 3°) Réaction de rupture de la chaîne, c'est à dire disparition de radicaux libres dans la masse ou à la surface.
- 4°) Ramification de la chaîne dans le cas des réactions d'oxydation, c'est à dire apparition de deux radicaux libres à côté du radical participant à la propagation de la chaîne.

Les processus de formation comme aussi le processus de ramification des chaînes déterminent le nombre de chaînes nouvellement formées.

Fig I_b



RENDEMENTS EN HYDROPEROXYDE(1) ET
EN ALDEHYDE(2) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

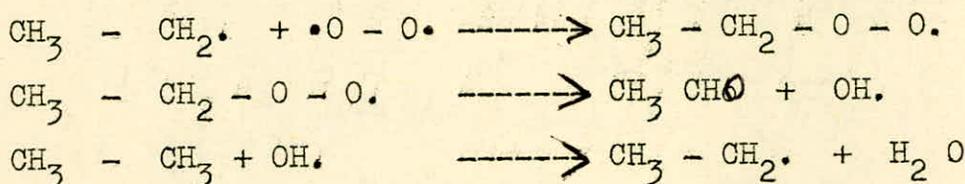
$$\frac{C_2H_6}{O_2} = 1 \quad P_0 = 50 \text{ mm Hg}$$

Les processus de rupture déterminent la longueur des chaînes, soit le nombre des réactions élémentaires dans chacune d'elles.

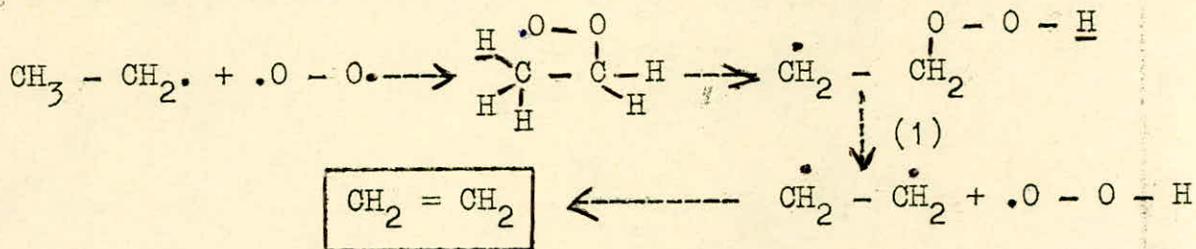
Les processus de propagation de la chaîne déterminent la nature des produits intermédiaires et finaux qui se forme dans la réaction en chaîne.

En effet, un acte individuel de formation ou de rupture de la chaîne correspond à des dizaines, à des centaines ou même à des milliers de réactions élémentaires de développement de la chaîne.

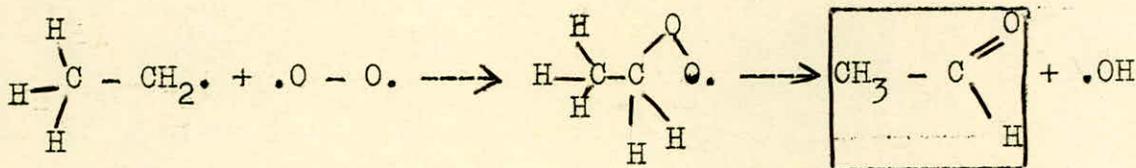
Pour l'Ethane: on le mécanisme suivant :



Les radicaux peroxydes ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OO}\cdot$) peuvent s'isomériser avec rupture des liaisons C-C ou des liaisons C-H



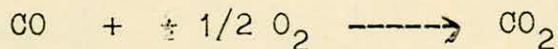
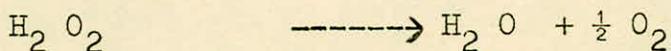
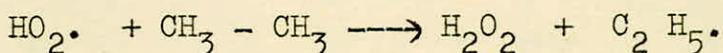
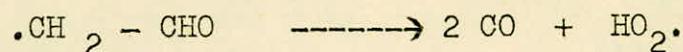
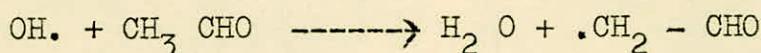
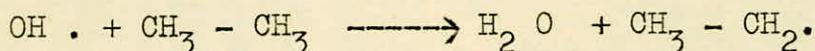
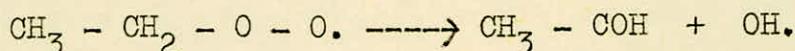
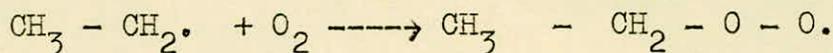
Ou bien



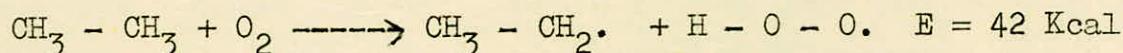
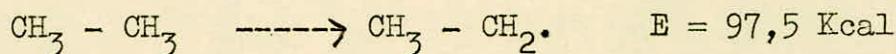
On voit par là que l'oxydation ménagée de l'éthane peut conduire à l'éthylène et que des catalyseurs favorisant la formation de radicaux permettant l'élévation de la réactivité des molécules saturées.

Alors que la chaîne d'oxydation de l'éthane ne cesse pas de former l'aldehyde, une autre réaction simultanée en chaîne amène sa disparition en l'oxydant jusqu'à $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ etc.....

Les mêmes radicaux qui forment la chaîne d'oxydation de l'éthane donnant l'aldehyde, déterminent aussi la réaction en chaîne qui détruit l'aldehyde en l'oxydant.



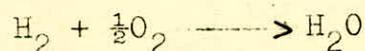
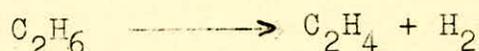
En comparant le processus thermique à celui de l'oxydation ménagée ;



Ceci est nettement en faveur du second, le premier étant toutefois toujours possible à haute température.

Signalons que la firme IGEPARBENINDUSTRIE (9) fabrique de l'éthylène par combustion partielle de l'éthane.

La chaleur nécessaire à la deshydrogénation est obtenue dans le réacteur même par la combustion d'une partie de l'éthane mis en oeuvre. L'hydrogène dissocié lors de la deshydrogénation est immédiatement brûlé en eau, ce qui déplace l'équilibre vers l'éthylène.



L'éthane et l'oxygène, dans le rapport $\frac{3}{1}$ sont chauffés séparément. Ce préchauffage se fait dans des serpentins chauffés extérieurement par des fumées, le plus souvent par les gaz même qui sortent de la réaction.

L'éthane est préchauffé à 600°C, l'oxygène à 400°C. Pour rester en dehors des limites d'explosion, l'oxygène est additionné d'au moins 4% d'azote. A titre d'exemple, une installation de combustion partielle consomme 780 m³/h d'éthane, 220 m³/h d'oxygène et 20 m³/h d'azote.

L'éthane utilisé ne doit pas contenir d'hydrogène, afin d'éviter une explosion. Les gaz sont mélangés dans une cuve en céramique, en forme de rosette, qui assure un bon mélange et une bonne turbulence avec une vitesse uniforme dans toute la section du four. Le four même est rempli de billes de porcelaine. La combustion partielle et la deshydrogénation s'y font. En raison des limites d'explosion, il faut

maintenir dans le four une dépression (400 à 412 torr) qui est obtenue par des pompes à anneau liquide et maintenue constante par un vacuostat. C'est la mesure de cette dépression qui est la mesure la plus importante de l'exploitation.

Les températures de réaction sont les suivantes :

- température d'entrée : 600°C
- zone de réaction proprement dite : 850-900°C
- température de sortie du four : 800°C

Pour 1000m³ de mélange gazeux à l'entrée, ce sont 1340 m³ de gaz de craquage qui sortent après deshydr^yogénéation. le gaz chaud sortant est refroidi dans un réfrigérant tubulaire à 400°C, puis dans une réfrigération à injection à 50°C pour être envoyé ensuite à une installation de lavage et de séparation des gaz.

III OXYDATION CATALYTIQUE

Pour ce type de réaction, le processus initiateur est censé se produire principalement au contact des centres actifs du catalyseur.

Le mécanisme est différent suivant que le catalyseur utilisé est métallique, semi-conducteur, ou non conducteur.

Le fait que des catalyseurs semi-conducteurs (Ox. de Ni, de Co) soient signalés parmi les plus actifs vis à vis de la réaction envisagée et que nous projections nous-même un oxyde semi-conducteur nous amène à nous préoccuper davantage du mécanisme de cette réaction.

En effet, suivant les théories actuellement admises sur le mécanisme d'action catalytique des semi-conducteurs, notamment par l'école russe VOLKENSTEIN (10) et ses collaborateurs. Il semble bien que dans la plupart des cas, les molécules chimisorbées à la surface d'un semi-conducteur se transforment en radicaux superficiels.

Par là, leurs capacité de réaction augmente, du fait que les radicaux ont toujours une réactivité supérieure à celle des molécules saturées.

Dans la chimisorption, en effet, il y a formation entre l'adsorbat et l'adsorbant une véritable réaction de type homéo ou hétéropolaire suivant les cas.

La particule chimisorbée et le réseau absorbant se présentent sous la forme d'un système quantique unique, ce qui assure automatiquement la participation des molécules chimisorbées ou "nuage électronique" du réseau; de nombreux calculs montrent que la particule chimisorbée constitue un centre de localisation, un piège pour un électron libre du réseau ou d'un trou sur une particule de centre de localisation. pour un trou libre jouant le rôle de donneur.

On a montré que la localisation d'un électron libre ou d'un trou sur une particule chimisorbée ou dans son voisinage change le caractère de sa liaison avec la surface, qu'elle le renforce.

Le trou ou l'électron se trouve alors entraîné dans cette liaison. Le processus d'adsorption peut être décrit ainsi (fig Ic)

1) Approche de la molécule vers le cristal et localisation de la valence libre de la surface de plus en plus près de la surface d'adsorption.

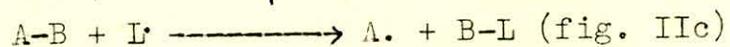
2) Apparition entre l'atome B et la surface d'une liaison assurée par la valence localisée et qui se renforce au fur et à mesure que la molécule A-B s'approche, cependant que la liaison entre les atomes A et B s'affaiblit graduellement.

3) Lorsque la distance (b) diminue, (a) augmente, de sorte que finalement B se retrouve fortement lié à la surface, et A est libéré et reste dans la phase gazeuse ou se lie à la surface par une liaison faible.

Le processus exige donc le franchissement d'une barrière énergétique d'activation dont le sommet correspond à l'état transitoire instable A-B-L.

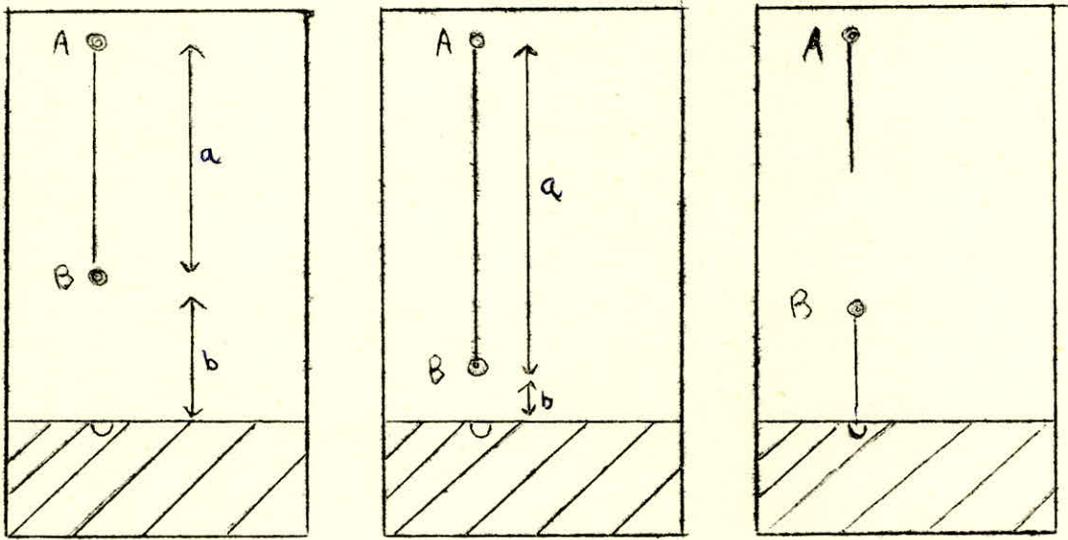
Il apparaît donc ici que le premier rôle du catalyseur est de diminuer l'énergie d'activation du processus initial, et par conséquent d'abaisser la température de la réaction et d'augmenter la vitesse initiale.

Schématiquement, l'adsorption peut s'écrire :



Le catalyseur peut encore intervenir dans l'orientation de la réaction par la nature des radicaux formés à son contact dans la première phase; ainsi, dans le cas d'une véritable chimisorption, à la surface d'un semi-conducteur, on peut penser que :

Sur un catalyseur de type n, l'approche de la molécule vers le cristal aura tendance à se faire par sa partie la plus électronégative, c'est à dire la moins riche en électrons et inversement sur un catalyseur de type p, cette approche se fera par la partie la plus riche en électrons.



10)

20)

30)

PROCESSUS D'ADSORPTION

Fig I c

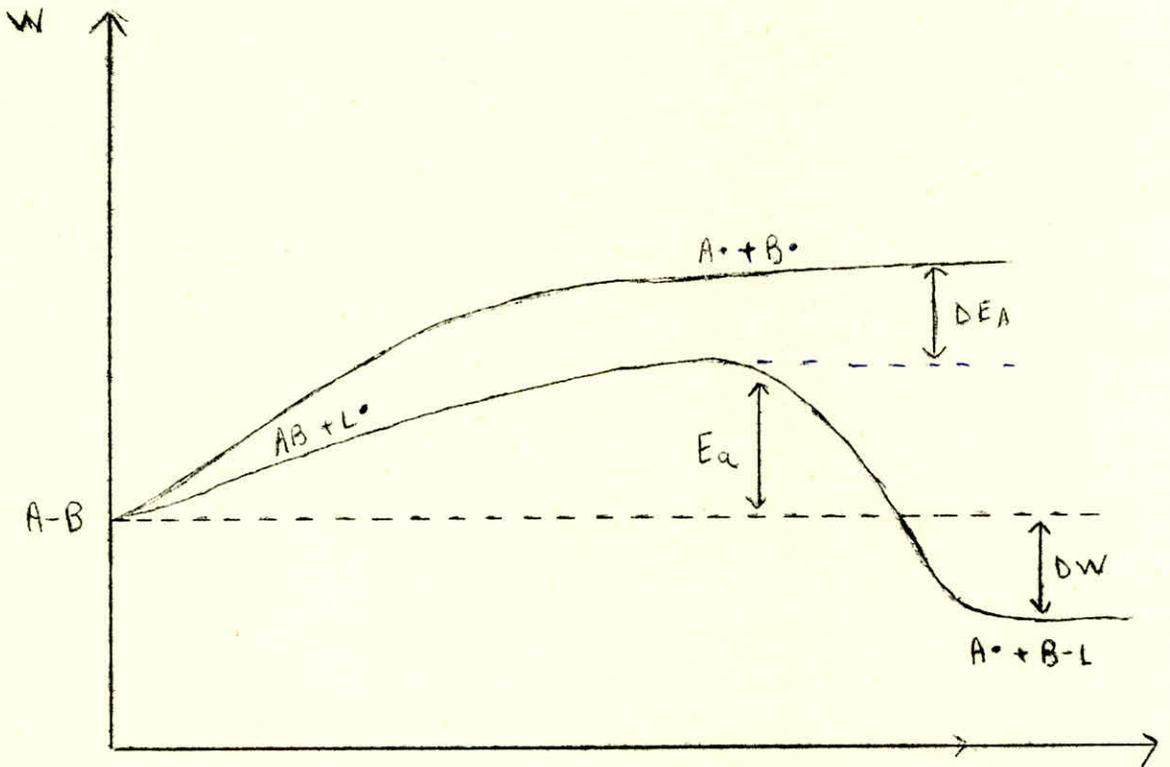
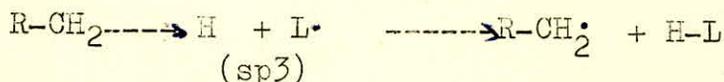


Fig II c

.../...

Par exemple les hydrocarbures saturés, pour lesquels, d'après les auteurs les plus récents, la polarité de la liaison C-H, avec carbone hybridé en sp^3 , est dirigée du carbone vers l'hydrogène pourraient s'adsorber sur des catalyseurs du type p suivant le schéma:



Avec l'éthane, nous aurions ainsi formation de radicaux CH_3-CH_2 susceptible de réagir ensuite entre eux ou avec les autres composants de la phase gazeuse pour donner, après une chaîne pour laquelle le branchement dégénéré préconisé par SEMENOV n'est pas exclu, les produits finaux de la réaction.

Cullough et Walton (11) ont étudié la déshydrogénation catalytique de l'éthane par oxydation sélective.

L'analyse des produits leur donna en % volume à 550°C

CO ₂ :	0,3%
C ₂ H ₄ :	12,4%
H ₂ :	11,8%
O ₂	3%
CH ₄ :	7,4%
C ₂ H ₆	65,1%

Le Catalyseur utilisé est celui de la firme SHELL COMPAGNY IO5 dont la composition est:

Fe ₂ O ₃ :	70%
Cr ₂ O ₃ :	29%
Cu SO ₄ :	1%
K NO ₃ :	0,5%

Ce catalyseur a donné d'excellents résultats dans la déshydrogénation du butylène en vue de la fabrication du butadiène et du styrène.

CHAPITRE II

=====

LE CATALYSEUR

I) TRAVAUX RECENTS EFFECTUES SUR CE TYPE DE CATALYSEUR:

Le catalyseur utilisé pour la présente étude est un oxyde de nickel préparé par la décomposition thermique du carbonate basique, suivant la méthode de IMELIK et ROSSETTI.

Dans leur mémoire (I2), ils ont étudié les conditions de formation ainsi que la structure des carbonates basiques de nickel. Ils ont pu démontrer que ces carbonates basiques sont des composés chimiquement mal définis, en raison de leur structure stratifiée, qui prend naissance au cours de leur préparation et qui crée des conditions particulières, propices à la formation d'espèces chimiques dont la composition ne peut pas être définie par une formule stoechiométrique..

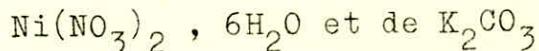
Suivant les conditions de la précipitation et les procédés utilisés pour la purification de précipités, on peut obtenir trois variétés différentes de carbonates basiques de nickel, dont la structure est étudiée aux rayons X.

Une étude de la structure et la composition de ces carbonates basiques a été faite par ces auteurs, en faisant appel aux techniques de thermogravimétrie, d'analyse thermique différentielle et de mesure des surfaces spécifiques.

Une étude détaillée sur la texture des carbonates basiques de Ni. et la texture de leurs produits de décomposition sont réunis dans le mémoire(I3).

Les carbonates basiques de Ni., signalés dans la bibliographie et utilisés comme produits de départ pour la fabrication des catalyseurs sont précipités en employant des solutions de sels de Ni. et de carbonate de potassium relativement concentrés.

En faisant varier la concentration des solutions de :



ainsi que leur rapport volumique, on peut obtenir trois variétés différentes de carbonate basique de Ni.

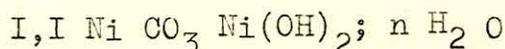
Une première variété de carbonate basique est obtenue en employant des solutions de base:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 200 g/l soit 0,67 molaire

K_2CO_3 : 330 g/l soit 2,39 molaire.

à volume égaux.

Le Carbonate basique de Nickel ainsi préparé (que les auteurs ont appelé: Carbonate K) a une composition chimique légèrement excédentaires en CO_2 répondant à la formule globale.



Il renferme en effet:

NiO : 51,9%

CO_2 : 14,8%

H_2O : 34,1%

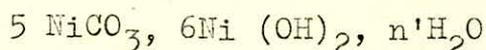
Ce carbonate K, après avoir été lavé convenablement est pratiquement exempt d'impuretés: les ions NO_3^- et K^+ ont été évalués à moins de 1/1000.

Mais le carbonate basique qui précipité en employant des solutions de base diluées 100 fois, mais dont le rapport volumétrique a été maintenu, est le mieux cristallisé de tous les carbonates basiques de nickel préparés.

Les auteurs l'appelèrent: carbonate K:1/100. Celui-ci est moins riche en CO_2 que le carbonate K.

Il contient NiO : 52%. — CO_2 : 13,2% — H_2O : 34,8%

Donnant approximativement la formule globale de:



La 3e forme du carbonate basique de Nickel: le carbonate "C" fut préparé dans les conditions: 1 Volume de solution de base de K_2CO_3 pour 4 Volumes de solution de base de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Ce carbonate "C" de structure amorphe et contenant plus de CO_2 que le carbonate K répond à la composition.

NiO : 54,3% — CO_2 : 17,6% — H_2O : 27,5%

La formule globale peut être écrite: $1,3 \text{ NiCO}_3, \text{ Ni}(\text{OH})_2, n \text{ H}_2\text{O}$

II. EVOLUTION DE LA TEXTURE AU COURS DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES CARBONATES BASIQUES DE NICKEL.

Les auteurs ont plus particulièrement étudié l'influence du régime de chauffage sur l'évolution de la texture de ces solides

- 1) Unchauffage rapide caractérisé par une montée de température linéairement croissante.
- 2) Un régime de chauffage lent procédant par paliers isothermes successifs, c'est-à-dire que l'échantillon n'est porté à une température supérieure qu'après établissement de l'équilibre pondéral à une température inférieure donnée.

Leurs expériences ont été effectuées soit sous pression atmosphérique, soit sous vide (10^{-4} mm Hg).

Echantillons	mode de chauffage	pression mm Hg	Temp. °C.	surface m ² /g
K	rapide	760	200	226
			300	243
K	"	10^{-4}	200	307
			300	307
			400	100
K	lent	760	100	216
			150	220
			200	225
K	"	10^{-4}	100	320
			150	330
			200	260

Le mémoire (13) mentionne aussi les résultats obtenus pour les carbonates basiques K 1/1000 et "C".

D'une manière générale, les phases intermédiaires instables au cours de la décomposition thermique des carbonates de Ni provoquée par chauffage lent et jusqu'à 200°C présentent pour tous les carbonates basiques considérés des surfaces B.E.T. semblables. Cependant, il faut remarquer que la coloration des oxydes obtenus à la pression atmosphérique est noire, tandis que celle des oxydes obtenus sous vide est verte.

Des résultats analogues ont été obtenus au cours de la décomposition thermique de l'hydroxyde de Ni sous vide à 200°C par MERLIN (14) qui obtint un oxyde vert.

Il fallait alors supposer comme (14), que les oxydes de Ni verts obtenus sous vide et à des températures voisines, sont des oxydes stoechiométriques.

Cette supposition s'est avérée exacte car ceci put être vérifiée en mesurant la susceptibilité magnétique de ces oxydes. En effet l'oxyde de nickel non stoechiométrique a une susceptibilité magnétique à peu près cinq fois plus forte que celle attribuable à l'oxyde stoechiométrique.

NiO stoechiométrique: $9,56 \cdot 10^{-6}$

NiO non " : $53,7 \cdot 10^{-6}$

Dans la présente étude, notre catalyseur a été préparé dans les conditions proposées par IMELIK et ROSSETI, c'est à dire à partir du carbonate K, par décomposition thermique sous la pression atmosphérique, par paliers isothermes à poids constants. Les solutions mères utilisées répondent bien à celles préconisées par les auteurs.

En mélangeant progressivement à volume des solutions à:

200 g/l de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ } Produits commerciaux
330 g/l de K_2CO_3

Le précipité obtenu, carbonate de nickel d'aspect pulvérulent vert-pâle. Ce précipité longuement lavé par décantation jusqu'à ce que le pH de l'eau surnageante, initialement basique à cause de l'excès de K_2CO_3 par rapport à $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ au départ, soit égal à 7, on estime à ce moment là que le % en ions K^+ et NO_3^- est inférieur à 1/1000.

2°) DECOMPOSITION THERMIQUE DU CATALYSEUR:

a) Analyse thermique différentielle:

Cette analyse ne put être réalisée dans notre laboratoire mais nous donnons les résultats d'une étude faite par (15) sur le même catalyseur et préparé dans les mêmes conditions.

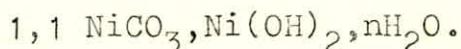
L'analyse thermique différentielle d'un échantillon de carbonate basique de nickel préparé comme le nôtre et séché à 80°C a pu être réalisée au microcalorimètre CALVET(16) à programmation linéaire de température. Le thermogramme enregistré, comparé au zéro expérimental de l'appareil, est reproduit par la figure (I d). Dès l'introduction de l'échantillon à 100° on enregistre un effet endothermique important qui se poursuit pendant qq;heures avec un retour progressif au zéro expérimental aux environs de 120°C .

Le phénomène correspondant paraît pouvoir être décomposé en deux phases puisque la courbe, après un départ exponentiel change de pente au bout d'une heure environ. On considère qu'il s'agit d'une double déshydratation, Vers 220°C apparaît un nouveau phénomène endothermique pour une vitesse de chauffage (6,5°C/h.), se poursuit pendant quelques heures et paraît correspondre à la décomposition du produit.

La perte de poids total est de 34,8%, alors que pour des échantillons préalablement séchés à 110°C, elle n'est que de 30%, ceci laisse penser que la déshydratation enregistrée entre 100° et 120°C correspond à la perte:

1°) d'eau d'hydratation du précipité initial, évaporée dès 100°C
2°) d'eau de constitution, libérée entre 110° et 120°C

Vue la formule qu'attribuent (13) au carbonate K



b) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE:

Les températures de décomposition du carbonate, indiquées par l'analyse thermique différentielle sont confirmées par l'analyse thermogravimétrique réalisée à l'aide de dispositifs rudimentaires (étuve et four à température réglable).

La courbe de poids établie lors de la décomposition par paliers isothermes successifs (Fig II d) montre que la décomposition se produit à une température inférieure de quelques degrés à celle observée dans l'analyse (C.F.A.T.D.) , du fait que le régime de chauffage très lent permet d'atteindre à chaque température l'équilibre thermodynamique.

Dans ce cas la décomposition est pratiquement terminée à 240° ce qui est contrôlé par le fait que la perte de poids relative $\frac{\Delta P}{P}$ est pratiquement nulle à 245°C, stade auquel nous avons arrêté le chauffage pour éviter le frittage du catalyseur et la diminution de surface spécifique observée par (13) au dessus de 250°C.

3°) PROPRIETES ET STRUCTURE DE L'OXYDE OBTENU:

a) PROPRIETE: L'oxyde de nickel obtenu est un solide noir en grains de dimension comprises entre 2 et 5 mm.

Plus haut, nous avons exposé comment (13) ont montré, par l'étude de plusieurs séries d'échantillons d'oxyde de nickel obtenus de manière analogue, que cette méthode de chauffage lent permettait d'obtenir un solide de surface spécifique supérieure d'une centaine de M^2/g à ceux obtenus par chauffage rapide (surface de l'ordre de $250 M^2/g$) si l'on arrête la décomposition avant $250^\circ C$, et de porosité moyenne (60% des pores sont de dimensions comprises entre 19 et 25\AA)

Tron mentionne : une surface spécifique de $230 M^2/g$, mesure effectuée dans l'appareil B.E.T. par adsorption d'azote à la température de l'air liquide ($-195,8^\circ C$).

b) STRUCTURE :

à la différence de l'oxyde préparé par décomposition thermique de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ sous vide à $200^\circ C$ suivant la méthode utilisée par RANC (17) et GRAVELLE (18), le catalyseur obtenu est un oxyde non stoechiométrique, semi-conducteur de type p, c'est à dire comportant un excès d'oxygène par rapport au nickel ; $NiO(1 \pm x)$

GRAVELLE note d'ailleurs dans son étude microcalorimétrique de l'oxydation de CO, que l'oxyde stoechiométrique vert pâle préparé sous vide absorbe l'oxygène avec un effet exothermique important pour se transformer de manière irréversible en semi-conducteur p.

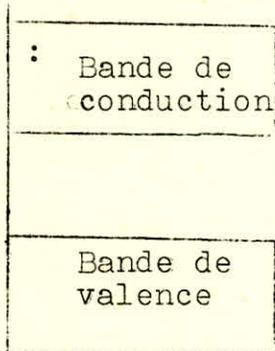
4° ACTIVITE ET STRUCTURE DES SEMI-CONDUCTEURS

Le constituant chimique principal d'une phase semi-conductrice n'est plus un élément, mais une combinaison de deux éléments au moins le plus souvent un oxyde.

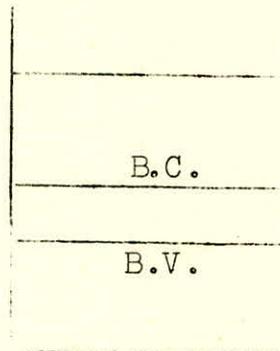
La phase est plus au moins bien cristallisée mais non amorphe, son réseau est ionique. Bien que cela ne soit pas définitivement démontrée, il semble (19) souvent indispensable qu'elle ne soit pas stoechiométrique, la non stoechimétrie pouvant résulter non seulement de substitutions ou d'insertions comme pour les phases métalliques mais aussi de lacunes cationiques.

Un cristal ionique idéal d'un oxyde stoechiométrique à sa bande de valence complète, cette bande est presque toujours trop éloignée de la bande vide de conduction pour qu'une excitation permette un transfert d'électron entre-elles; l'oxyde est alors un isolant.

Dans de rares cas : Fe_3O_4 par exemple: la distance entre les deux bandes est assez faible pour que le transfert électronique soit possible, l'oxyde est alors un semi-conducteur.



Isolant



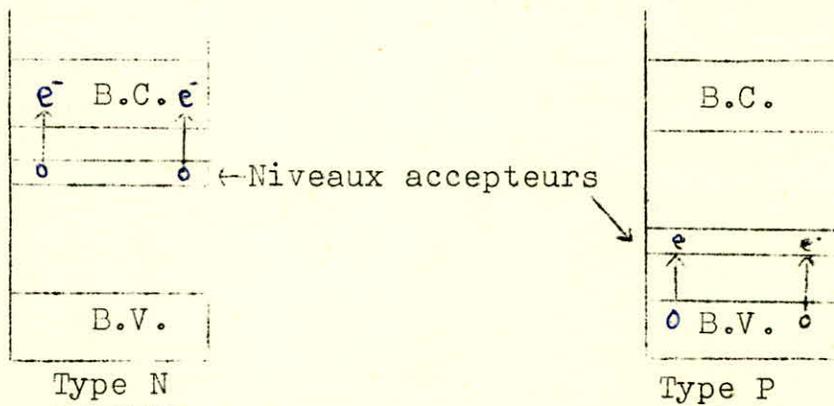
Semi-conducteur intrinsèque

Dès que le même cristal présente des défauts, les perturbations locales font apparaître au voisinage d'une des bandes des niveaux d'énergie accessibles aux électrons ou en contenant; cela rend le solide semi-conducteur. Les défauts dus à la non stoechiométrie sont les plus efficaces dans ce sens.

Si, les niveaux sont vides et ne se remplissent que sous l'effet d'une excitation, la semi-conductivité est dite anormale ou de type P (Ex: NiO).

Si les niveaux créés par des défauts sont normalement occupés par des électrons, la semi-conductivité résulte du passage de ces électrons dans la bande de conduction, elle est dite normale ou de type N (Ex: ZnO).

Les schémas ci-dessous donnent une image du mécanisme de transfert électronique pour les deux types de solides rendus semi-conducteurs du fait des défauts.

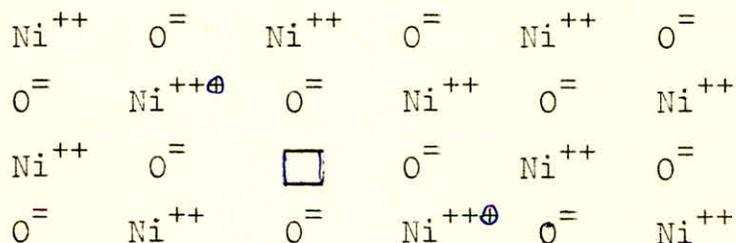


La connaissance de facteurs susceptibles de dater une combinaison chimique de propriété semi-conductrice, est indispensable à l'interprétation des propriétés catalytiques. L'oxyde de nickel, préparé dans les conditions précisées précédemment renferme un léger excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie définie par la formule: NiO ; il se présente sous la forme $\text{NiO}_{(1+x)}$. Ce fait ne peut s'expliquer qu'en admettant que manquent en certains points du réseau cristallin des ions Ni^{++} , la neutralité électrique du grain impose que pour chaque ion nickel manquant, deux autres passent à l'état trivalent Ni^{+++} , cations de charge anormale et cations de charge normale ne sont pas localisés et il y a échange de charges ce qui détermine la semi-conductivité P. Les écarts à la stoechiométrie résultant de lacunes cationiques sont faibles, peu contrôlable et faciles à faire disparaître par chauffage.

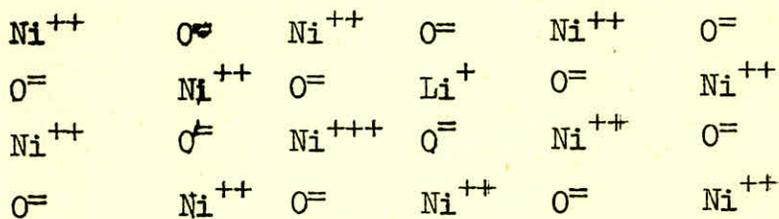
Ils ne se prêtent donc à une intervention catalytique que dans un nombre de cas limité. Mais un cristal d'oxyde est capable de dissoudre dans son réseau des doses limitées d'autres oxydes dont les cations ont un diamètre voisin du sien.

L'oxyde de nickel peut ainsi dissoudre jusqu'à 1% de Li_2O . Dans l'oxyde non stoechiométrique en résultant, les ions Li^+ se substituent à des ions Ni^{++} et, pour que soit respectée la neutralité électrique impose la formation d'autant d'ions Ni^{3+} . La semi-conductivité P s'observe à nouveau et elle devient contrôlée (semi-conducteur à valence contrôlée) et stable.

GERMAIN (20) propose les schémas suivants:



Oxyde de nickel avec défaut de Ni (vacances cationiques)



Oxyde de nickel contenant Li₂O en solution solide

Chaque Li⁺ remplaçant Ni⁺⁺, Il doit ~~apparaître~~ apparaître un Ni⁺⁺⁺ c'est à dire un niveau accepteur localisé, ceux qui entraîne une augmentation de la conductivité.



CHAPITRE III.ETUDE CALORIMETRIQUE

Cette étude a pour but de déterminer le domaine de température favorable à la réaction envisagée, par analyse de l'évolution du système lors de montée en température conduites dans un microcalorimètre à programmation linéaire de température. La nature des effets thermiques enregistrés doit nous permettre aussi de poser des hypothèses, quant au mécanisme de la réaction.

L'étude calorimétrique se réalise grâce au microcalorimètre CALVET adapté pour moyennes et hautes températures.

Comme il nous a pas été possible de réaliser une telle étude dans notre laboratoire et que les renseignements qu'elle apporte pour la réaction envisagée sont d'importance capitale; nous donnons ici les résultats de (15) et (21) qui ont étudiés les phénomènes calorimétriques de réactions analogues à celle que nous nous proposons d'étudier.

Le microcalorimètre fournit un thermogramme dont l'intégration donne immédiatement la quantité de chaleur dégagée par la réaction produite au sein d'un mélange gazeux, en présence d'un catalyseur placé dans la cellule laboratoire de l'appareil. Cette quantité de chaleur est liée directement à l'importance de la transformation chimique effectuée, donc à l'activité du catalyseur étudié.

1°) ACTION SEPARÉE DES CONSTITUANTS DE MELANGE

a) Action de l'air (Fig 1e)

Les auteurs constatent que la dérive est toujours régulière. Comme il fallait s'y attendre puisque la préparation du catalyseur a été effectuée à la pression atmosphérique, l'air n'a aucune action sur l'oxyde de nickel dans tout le domaine de température étudiée.

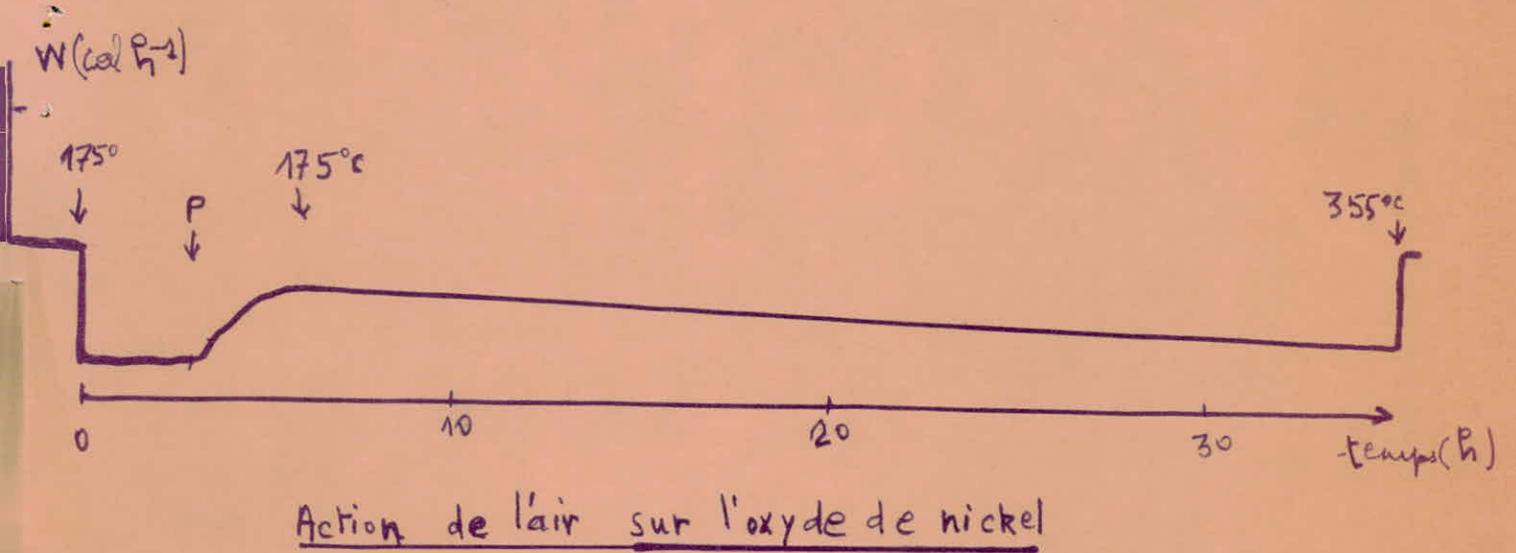
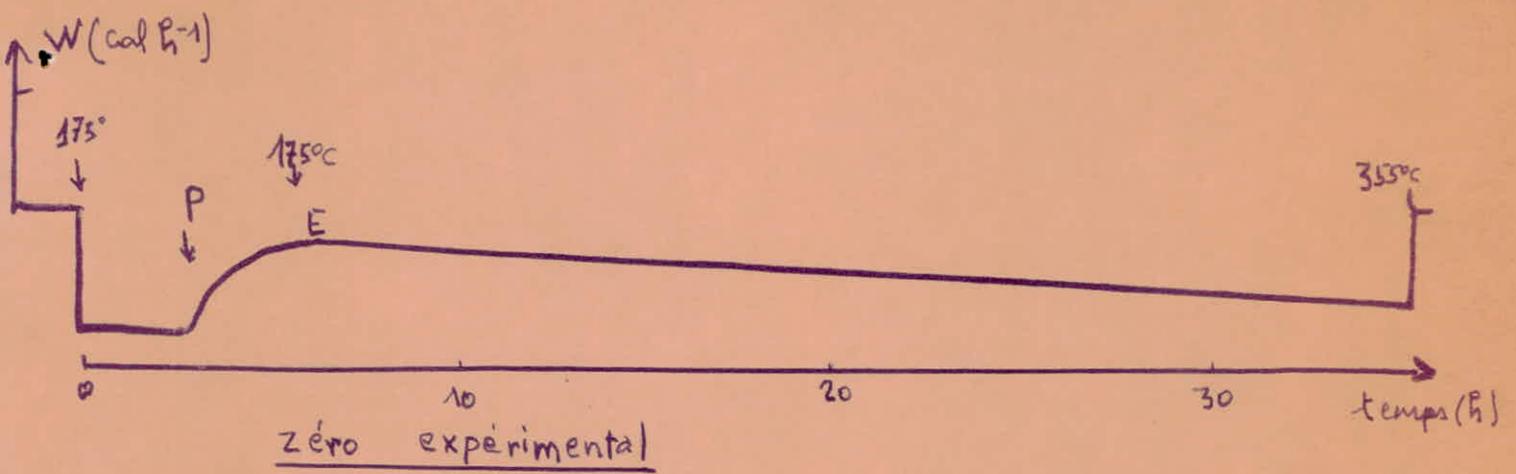


Fig Ie

b) ACTION DE L'ETHANE SEUL (Fig IIe)

Lorsque l'éthane est admis au contact de l'oxyde de nickel, il se produit un effet exothermique dont l'intensité et la durée croissent avec la température.

Aucune autre action à effet thermique n'est enregistrée après le retour au zéro expérimental jusqu'à 350°C.

c) ACTION DU MELANGE : ETHANE + AIR (fig IIIe)

L'admission du mélange : éthane + air à différentes températures est signalée par l'apparition de pics d'intensité proportionnelle à la température régnant dans le microcalorimètre. Plus la température est élevée, plus l'effet exothermique est important.

CONCLUSIONS :

L'importance de l'effet exothermique enregistré lors de ces adsorptions permet de penser que nous avons à faire à une véritable chimisorption de la molécule d'éthane sur les centres actifs du catalyseur.

Suivant la théorie de VOLKENSTEIN sur l'adsorption activée (exposée brièvement au chapitre I), le système adsorbat + adsorbant doit franchir une barrière énergétique pour que l'adsorption puisse se produire, suivant le schéma :



Lorsqu'on augmente la température d'admission de l'éthane au contact de l'oxyde de nickel, le nombre d'électrons (ou de "trous") passant de la bande de valence à la bande de conduction croît avec la température. Pour notre oxyde de nickel, semi-conducteur de type P il s'agit de l'augmentation du nombre de trous mobiles, c'est à dire de valences libres, grâce auxquelles pourra se produire l'adsorption.

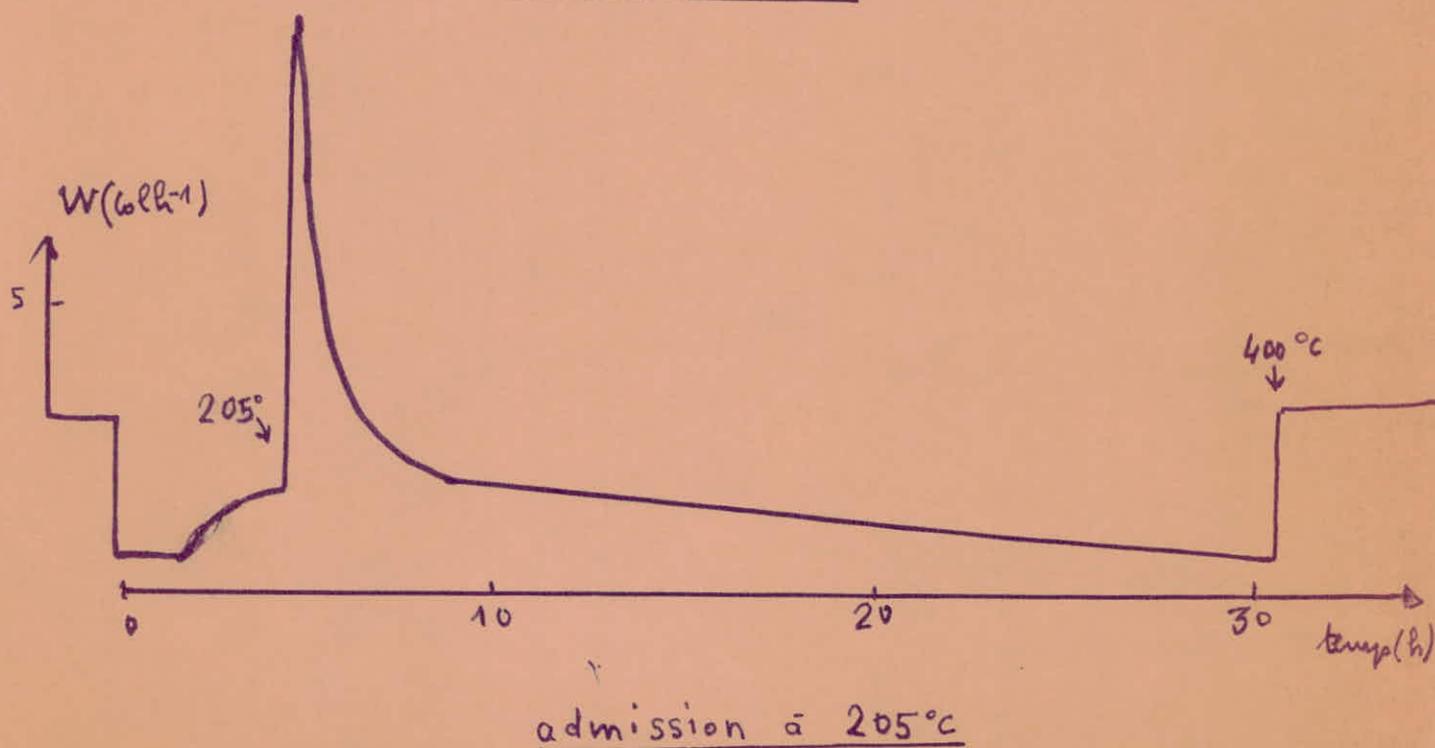
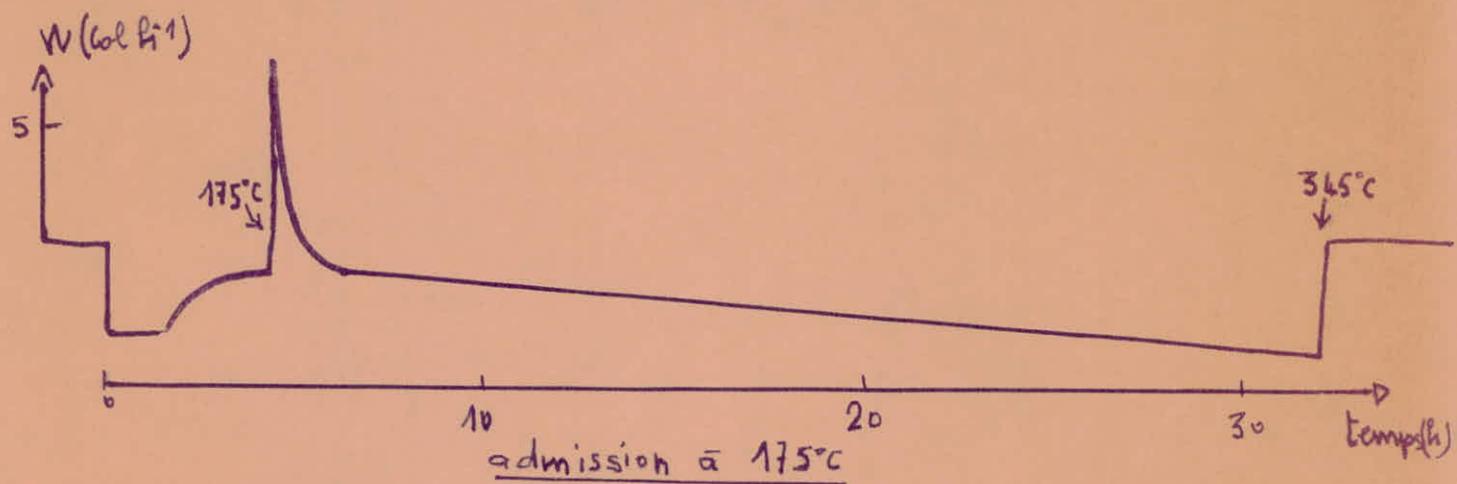
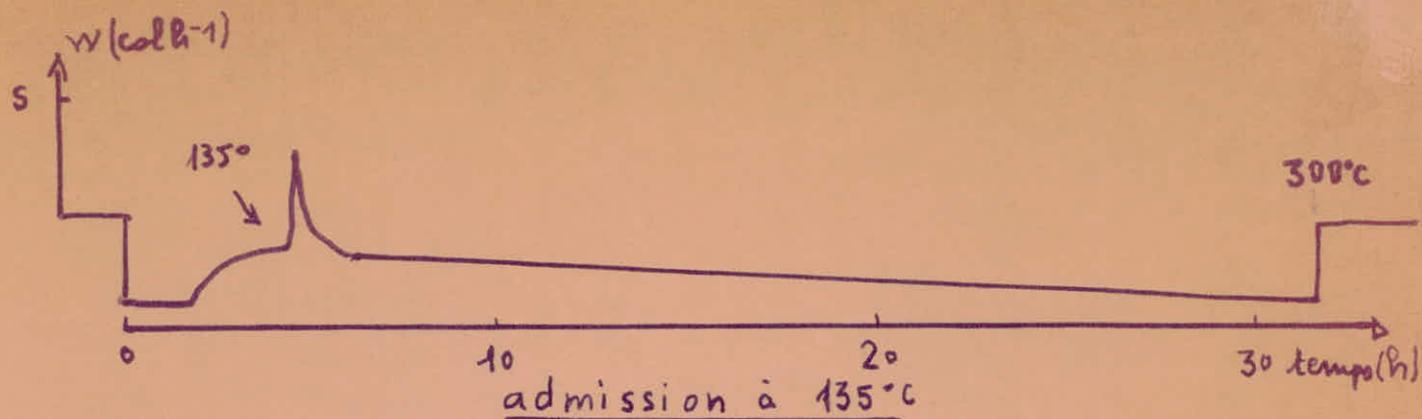
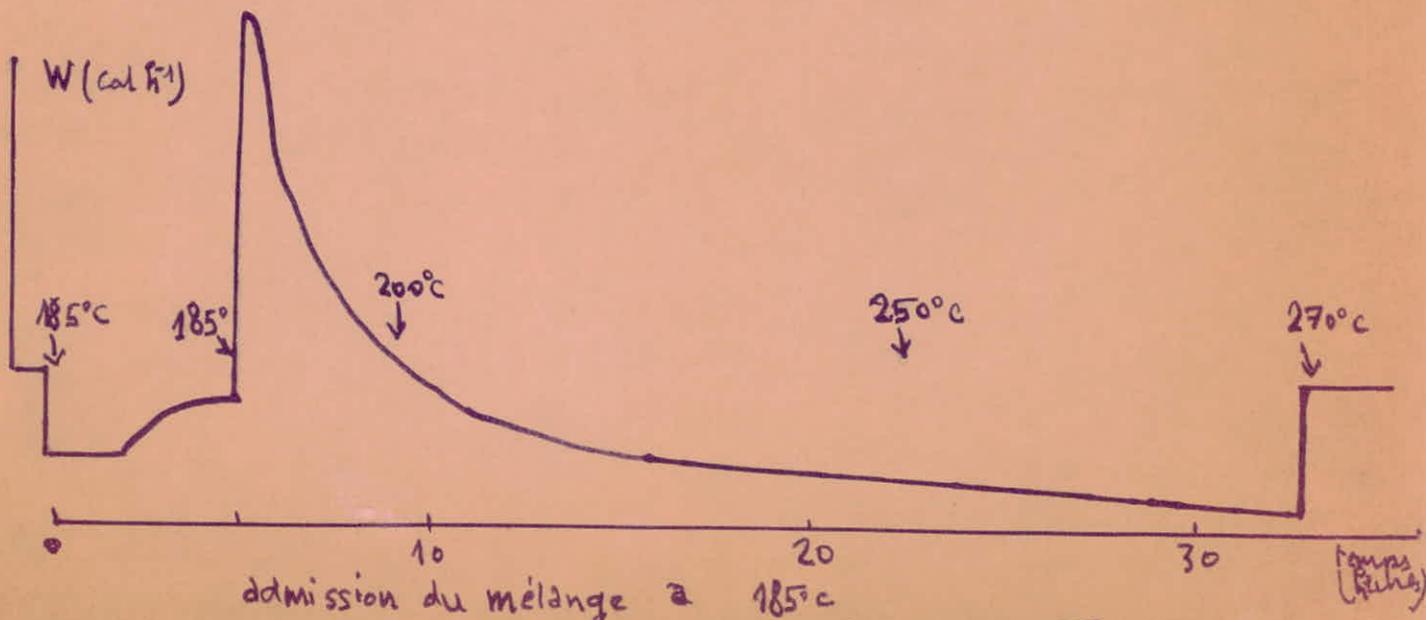
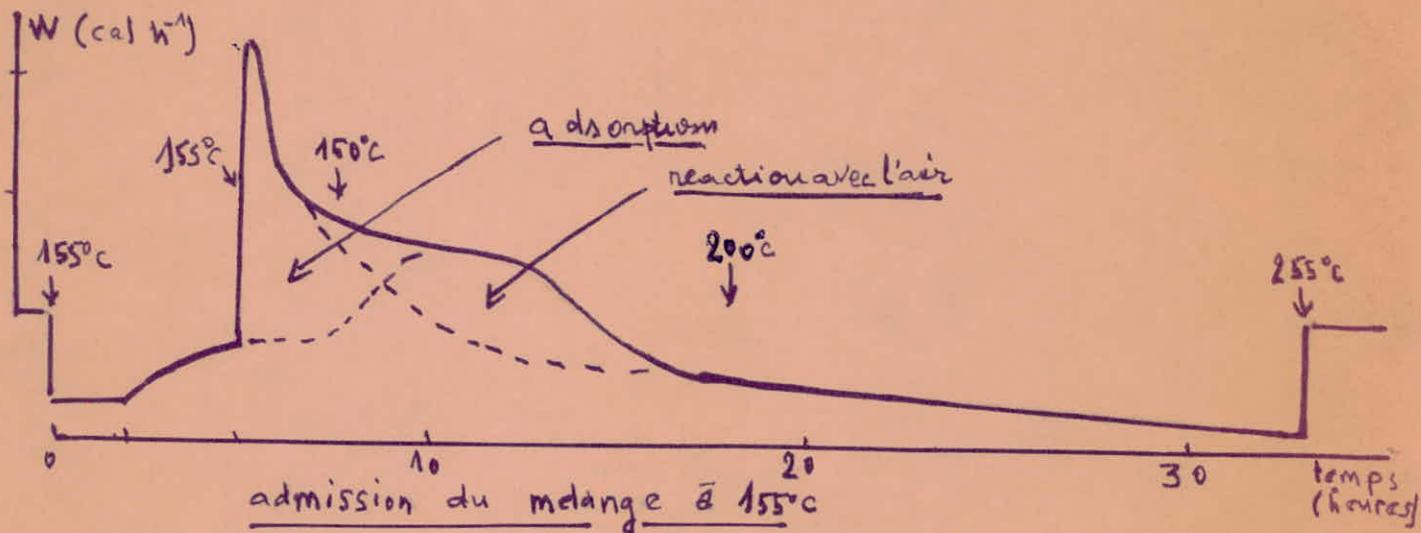
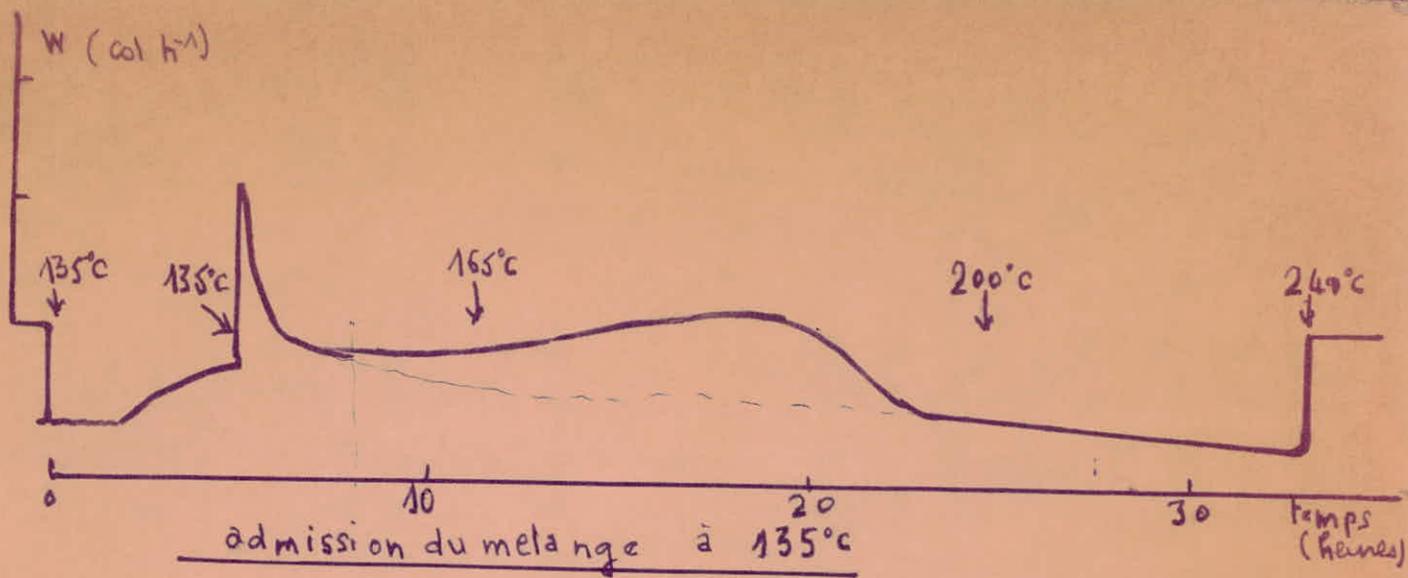


Fig IIe

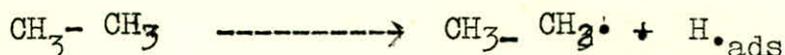
ACTION DE L'ETHANE SUR L'OXYDE DE NICKEL



REACTION DU MELANGE: ETHANE + AIR

Fig IIIe

Ce double phénomène accroît donc la probabilité de l'adsorption dissociative :

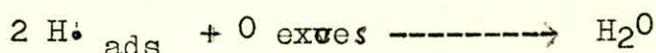


A laquelle correspond une libération d'énergie W par suite de la stabilisation du système à un niveau énergétique plus bas. La quantité de chaleur dégagée augmente avec le nombre de molécules adsorbées.

L'observation que l'on peut faire au sujet du changement de teinte du catalyseur semble indiquer de plus une modification de sa structure électronique par suite de l'adsorption de l'éthane. Le fait que l'oxyde stoechiométrique est vert et devient noir par l'oxydation (Ranc (17), GRAVELLE (18)) laisse penser qu'on réalise ici en partie, la transformation inverse :



Certains de ions O^{F} excédentaires étant "extraits" par l'hydrogène adsorbé pour donner naissance à de l'eau .

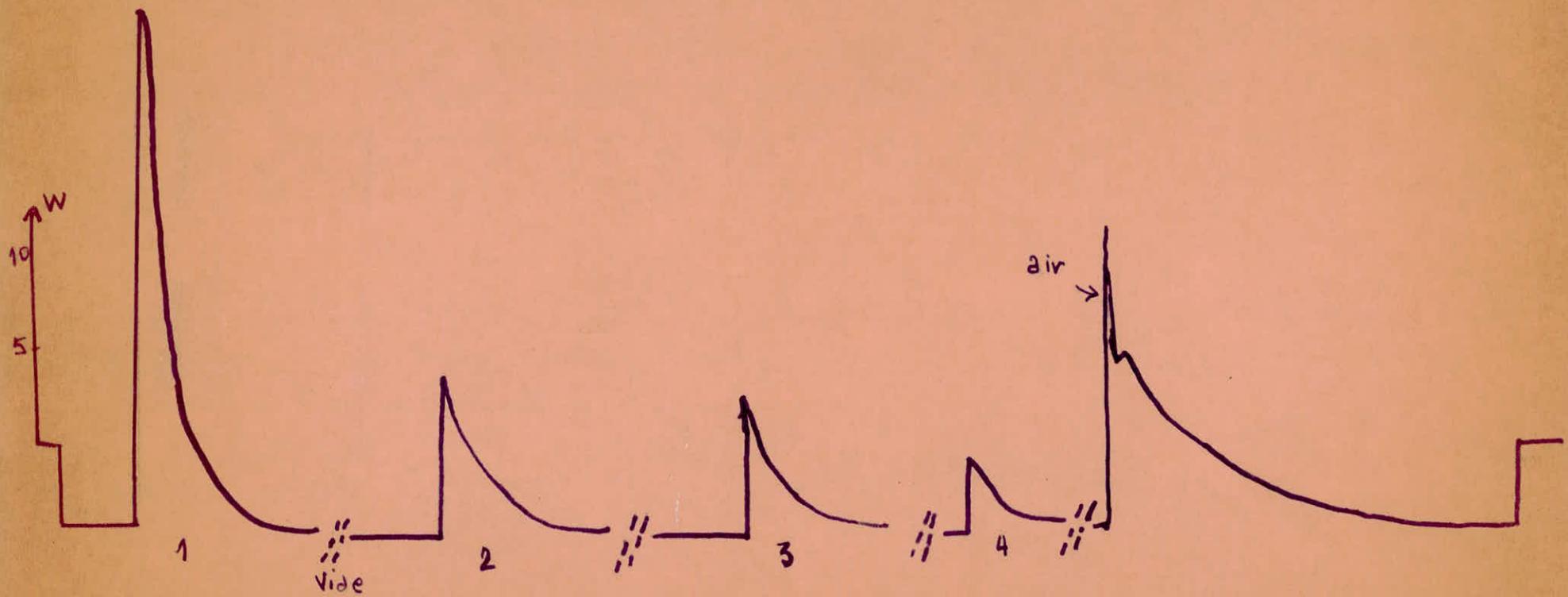


Réaction exothermique dont l'effet s'ajoute à celui de stabilisation du système évoqué au paragraphe précédent.

2°) ETUDE ISOTHERME DE L'ADSORPTION : Fig (IVe)

La réalisation d'une série d'opération : (introduction éthane-vide sur le même catalyseur, les pressions successives d'admission d'éthane étant égales, les auteurs constatent que la chaleur d'adsorption décroît brutalement après la première introduction plus lentement à partir de la deuxième ; si l'on considère que l'énergie est proportionnelle à la hauteur du pic enregistré.

A l'admission d'air après quatre adsorptions d'éthane correspond .../..



Adsorptions successives de l'éthane sur oxyde de nickel

un effet exothermique très rapide, avec retour au zéro expérimental d'abord exponentiel quelques minutes après, une nouvelle réaction exothermique, Beaucoup plus lente s'amorce. Le retour au zéro est très progressif.

CONCLUSIONS :

L'étude isotherme d'adsorptions successives de l'éthane ^{sur} une même prise d'essai de catalyseur permet de mettre en évidence un phénomène prévisible à la suite des considérations évoquées plus haut : la structure de l'oxyde de nickel étant modifiée par une adsorption d'éthane, on pourrait s'attendre à ce que son activité décroisse rapidement, entraînant une diminution parallèle de l'énergie libérée lors d'adsorptions ultérieures.

Le Phénomène complexe observé à la suite de l'admission de l'air semble pouvoir être interprété également grâce aux considérations précédentes. Nous avons émis l'hypothèse d'une modification d'électronique de l'oxyde de nickel par suite de l'adsorption d'éthane.

Cette modification correspond probablement à une variation de population électronique des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur, mais vraisemblablement aussi à la réaction de niveaux rendant possible la chimisorption d'oxygène.

Dans cette chimisorption, le transfert électronique, accompagné d'une stabilisation du système à un niveau énergétique plus bas, est instantané. Cette libération d'énergie se traduit sur le thermogramme par un pic aigu avec retour immédiat au zéro. La deuxième partie de la courbe traduit encore un effet exothermique pouvant correspondre.

D'Une part à la réoxydation :



Par diffusion progressive de l'oxygène vers l'intérieur du cristal.

- D'autre part à la réaction d'oxydation de l'éthane à partir de radicaux ($C_2H_5\cdot$) qui bien que faiblement liés à la surface du catalyseur, n'auraient pas été desorbés sous vide.

En RESUME : L'étude microcalorimétrique nous permet d'établir que l'éthane s'adsorbe sur l'oxyde de nickel semi-conducteur dans des conditions énergétiques permettant d'envisager une véritable chimisorption de la molécule au contact des sites actifs du catalyseur . Nous pensons que cette adsorption est accompagnée d'une dissociation de la molécule d'éthane, avec formation de radicaux : $C_2H_5\cdot$, et d'une réduction de l'oxyde par les radicaux hydrogènes fixés à sa surface , réduction vraisemblablement accompagnée de la formation d'eau.

De plus l'analyse des courbes obtenues par chauffage progressif du système de températures croissantes a permis de mettre en évidence un seuil au delà duquel les molécules préalablement chimisorbées possèdent l'énergie d'activation nécessaire pour réagir très rapidement entre-elles ou avec les constituants de la phase gazeuse.

CHAPITRE IV

Appareillage et étude de la réaction

I) Appareillage à catalyse

Le dispositif (fig I_F) comprend :

- Un adsorbéur garni de produits desséchant_s (chlorure de magnésium) et de décarbonatant_s (amiante sodé).
- un ballon B₁ de volume = 1,092 l pour les hydrocarbures.
- un ballon B₂ de volume = 2,105 l pour l'oxygène et l'azote.
- un manomètre à mercure de 1 m.
- deux ballons B₃ et B₄ de volumes respectifs 2,258 l et 2,202 l permettant le stockage des mélanges hydrocarbures et air.
- un four à réacteur alimenté électriquement par l'intermédiaire d'un thermostat qui permet de faire varier le courant de chauffage.
- un réacteur composé d'un tube à boules centré dans un cylindre disposé axialement dans le four (fig. 2II_F)
la forme de ce réacteur permet ainsi un bon contact entre les gaz et le catalyseur placé dans les boules qui empêchent l'entraînement des grains quand on fait le vide. Le mélange gazeux pénètre dans le tube par des trous percés sur les boules.
- La température est donnée par un thermomètre placé dans l'axe du réacteur.

Réactif

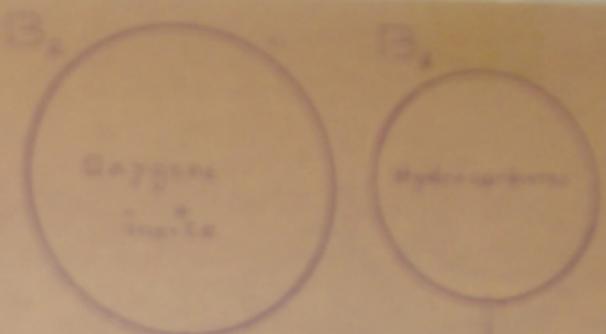
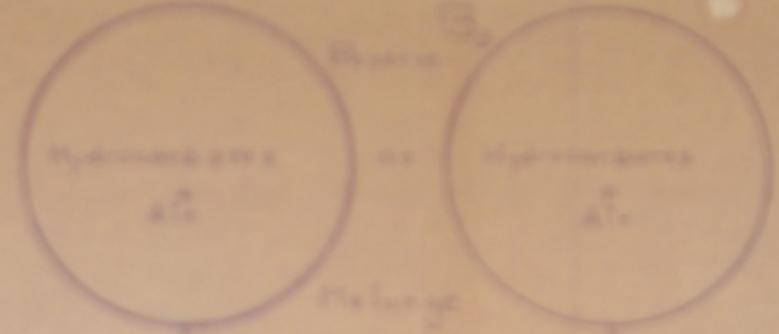
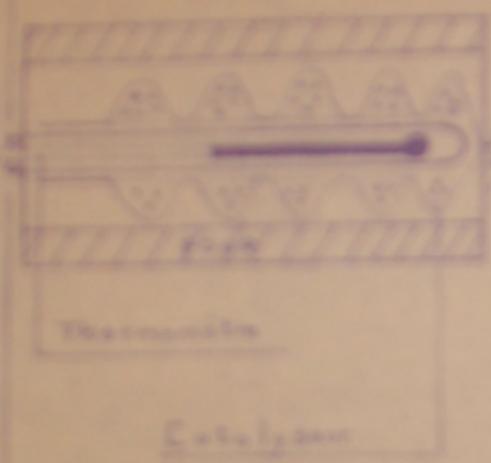
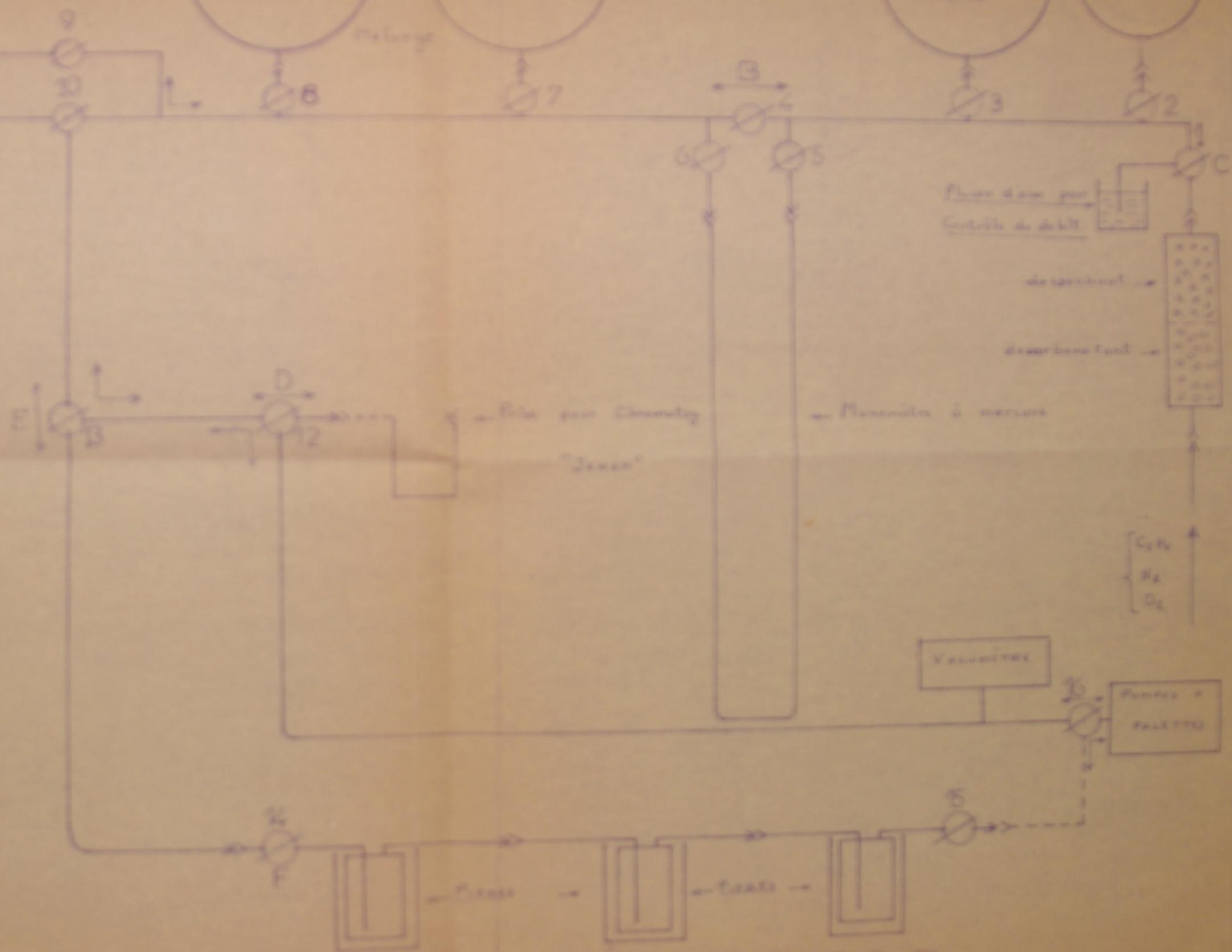


Fig 1a



MONTAGE POUR OXYDATION CATALYTIQUE
D'HYDROCARBURE GAZEUX

Pc00369
Après p. 2B.

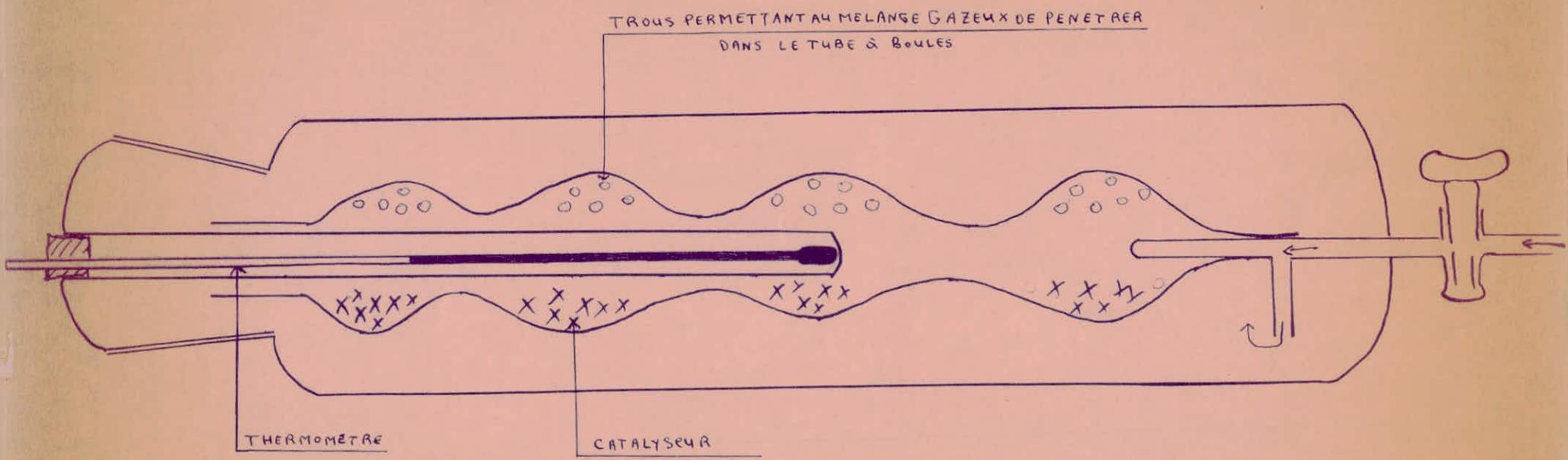


Fig II F

REACTEUR

- une sortie au niveau D permettant une prise des gaz du mélange réactionnel pour analyse chromatographique "JANAK".
- une série de 3 barboteurs contenant les réactifs destinés à l'analyse chimique, refroidis dans des "DEWAR".
- une pompe à palettes munie d'un vacumètre assurant la circulation des gaz à travers tout l'appareillage.

Mesure des volumes:

La mesure des volumes des différents ballons B_1, B_2, B_3, B_4 , du réacteur, du volume mort (partie CBAEDF) y compris le by-pass au niveau du robinet ~~R₃~~ R_q et une branche du manomètre à mesure fut effectuée avec du gaz carbonique sous pression.

Méthode

- On fait le vide dans tout l'appareillage (volume mort ballons-réacteur).
- On envoie du CO_2 dans tout le montage (un certain nombre de moles).
- On ferme le robinet d'entrée R_I , celui du réacteur R_{II} et ceux des ballons B_2, B_3, B_4 .

Après stabilisation, on note la pression donnée par le manomètre : c'est la pression d'admission P_0 .

Soit n moles de CO_2 réparties dans le ballon B_I et le volume mort; on a la relation si on considère que le CO_2 se conduit comme un gaz parfait :

$$P_0 V_I = nRT \quad (I)$$

où :

P_0 = pression d'admission (atm)

V_I = volume de B_I + volume mort (CBAEDF) en l

n = nombre de moles dans V_I

T = température d'expérience en °K

R = constante des gaz parfaits = $0,082 \text{ atm.l.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- on place les barboteurs contenant (NaOH + phénol phthaléine) sous pression très réduite.

- on ouvre les robinets R_{I2}, R_{I3}, R_{I4} , on laisse passer une certaine quantité de CO_2 correspondant à n_2 moles on referme les robinets précités, on laisse stabiliser et on note la pression résiduelle P_I (correspondant à B_I + volume mort).

Il reste alors n_I moles sous la pression P_I réparties dans V_I .

$$n_I = n - n_2$$

Calcul de V_I

$$(1) \quad P_0 V_I = n R T \quad \text{-----} \quad n = \frac{P_0 V_I}{R T}$$

$$(2) \quad P_I V_I = n_I R T \quad \text{-----} \quad n_I = \frac{P_I V_I}{R T}$$

$$(3) \quad n = \frac{P_I V_I}{R T} + n_2 = \frac{P_0 V_I}{R T}$$

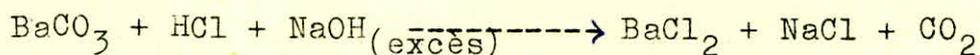
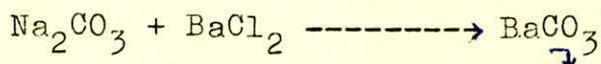
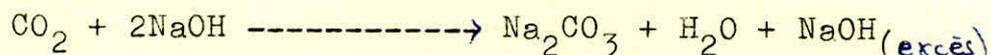
d'où :

$$V_I = \frac{n_2 R T}{P_0 - P_I}$$

n_2 représente le nombre de moles neutralisées par la soude placée dans les pièges.

Calcul de n_2

Réaction de dosage :



Le dosage se fait en deux étapes :

(1) Précipitation des ions $\text{CO}_3^{=}$ sous forme de BaCO_3

Détermination par HCl de la quantité de soude en excès

le réactif étant la phénolphtaléine (qui se décolore)

v_1 cm³ de HCl (normalité exactement connue) sont versés

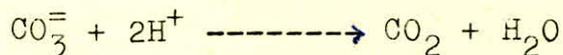
le précipité persiste,

(2) A ce moment, on ajoute du méthylorange, on verse HCl

jusqu'à disparition du précipité, puis virage au rose

du réactif : v_2 cm³ versés.

$v_2 - v_1$ (cm³) correspondent au dosage des ions $\text{CO}_3^{=}$



d'où :

$$n_2 = \frac{(v_2 - v_1) \cdot C}{2} \cdot 10^{-3}$$

donc :

$$v_1 = \frac{(v_2 - v_1) \cdot N \cdot R \cdot T}{2(P_0 - P_1)}$$

On répète les mêmes opérations pour déterminer le volume mort

Pour cela, on ferme tous les robinets des ballons du réacteur

On a de la même façon le volume mort (CBAEDF) d'où le

volume du ballon B_I : $V_{B_I} = v_1 - v_M$ (v_M = volume mort)

En opérant comme précédemment, on détermine les volumes de B_2, B_3, B_4 et du réacteur (V_R).

Précision sur la détermination des volumes :

$$V_I = \frac{n_2}{(P - P_I)} R.T$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta T}{T} \longrightarrow \frac{\Delta V}{V} = \frac{3}{100} + \frac{6}{200} + \frac{3}{300}$$

les volumes sont connus à 6% près.

V_{B_I}	V_{B_2}	V_{B_3}	V_{B_4}	V_R	V_M
1,092 l	2,105 l	2,258 l	2,202 l	1.0,901 l	0,400 l

2) PREPARATION DES MELANGES:

Pour se tenir, hors des limites d'inflammabilité de l'éthane dans l'air qui sont de 3% et 12,5% ; nous avons choisi de réaliser des expériences avec un mélange à 25% d'éthane dans l'air.

De plus, un tel pourcentage de l'air nous rapproche la stoechiométrie de la réaction principale attendue.



Aussi, le fait d'utiliser moins d'oxygène permet de ralentir une oxydation totale de l'hydrocarbure gazeux.

A) Introduction des gaz dans les ballons:

Après avoir fait le vide dans tout le montage (10^{-2})mm de Hg) on introduit successivement:

- L'éthane dans B_1 sous une pression $P_{\text{C}_2\text{H}_6}$, on ferme B_1 , on refait le vide dans le volume mort.

- L'oxygène dans B_2 sous une pression P_{O_2} , on ferme B_2 , vide dans V.M.

- L'azote dans B_2 sous une pression totale $P_{(\text{O}_2+\text{N}_2)}$ de telle manière à respecter le rapport :

$$\frac{\% \text{N}_2}{\% \text{O}_2} = 4$$

- L'éthane de B_1 dans B_3 et B_4 sous une pression $P_{C_2H_6}$
Vide .

- L'air de B_2 dans B_3 et B_4 sous une pression totale
égale à $4 P_{C_2H_6}$, ainsi le rapport % air/% éthane = 4 .

B) Introduction du mélange gazeux dans le réacteur:

Les ballons B_1 , B_2 , B_3 , B_4 étant fermés, on fait le vide dans le volume mort (V_m) et dans le réacteur de volume V_R

On ouvre B_3 le mélange gazeux se répand dans le réacteur et dans le volume mort, on note la pression d'équilibre et on ferme le robinet du réacteur R_{11} .

On a alors introduit dans le réacteur n_r moles gazeuses représentant $n_{air} + n_{C_2H_6}$ sous une pression P_r égale à la pression d'équilibre.

$$n_r = \frac{P_r \cdot V_R}{R \cdot T_R}$$

où:

$$V_R = 0,901 \text{ l.}$$

T_R = température dans le réacteur (de l'ordre de 473 °K.)

R = constante des gaz parfaits = 0,082

P_r = pression en atmosphères.

Connaissant n_r on a le nombre de moles d'éthane introduites dans le réacteur:

$$n_{C_2H_6} = \frac{n_r}{4}$$

Résultats d'une manipulation de préparation de mélange:

$P_{C_2H_6}$ dans $B_1 = 674$ mm de Hg.

P_{O_2} dans $B_2 = 186$ mm Hg.

Pression totale dans $B_2 = 930$ mm Hg.

$$\frac{P_t}{P_{O_2}} = \frac{930}{186} = 5$$

Pression de C_2H_6 dans $B_3 = 110$ mm Hg

Pression de C_2H_6 dans $B_4 = 86$ mm Hg

Pression totale dans $B_3 = P_{(C_2H_6+air)} = 440$ mm Hg

Pression totale dans $B_4 = \quad \quad \quad = 344$ mm Hg.

$$\frac{P_{C_2H_6}}{P_t} = \frac{440}{110} = \frac{344}{86} = 4$$

Pression dans le réacteur = 342 mm Hg = $0,45$ atm.

La température dans le réacteur étant $T_r = 471$ °C

Le nombre de moles gazeuses introduites dans le réacteur est alors:

$$n_r = \frac{0,901 \cdot 0,45}{0,082 \cdot 471} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$$

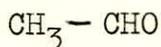
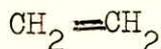
soit $n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{1,05}{4} \cdot 10^{-2} = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ mole.}$

Cependant on peut opérer d'une autre façon, en introduisant successivement:

- C_2H_6 dans B_1
- O_2 et N_2 simultanément dans B_2 et B_3 (en respectant le rapport N_2/O_2)
- Puis le mélange gazeux (éthane + air) dans B_4 et ainsi de suite.

METHODES D'ANALYSE

Les produits envisagés sont ceux pouvant résulter d'une oxydation ménagée de l'éthane .



Ou d'une oxydation plus poussée :

CO (immédiatement en ~~CO₂~~ au contact de l'oxyde de nickel : nous ne le rechercherons pas.



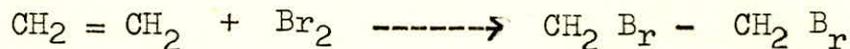
L'analyse est faite par voie chimique :

Le choix des méthodes est soumis à la nécessité d'adsorber en totalité les produits formés par barbotage du mélange gazeux dans les réactifs.

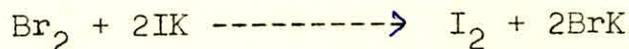
Les produits principaux ultérieurement rencontrés étant l'éthylène l'acétaldéhyde et l'anhydride carbonique, nous insisterons davantage sur leur mode de dosage.

a) L'ETHYLENE

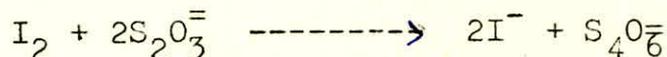
On utilise la réaction d'addition du brome, rapide même à froid :



Le brome est dissous dans une solution concentrée de bromure de potassium, ou il est stabilisé par suite de la formation d'ions Br_3^- après passage des gaz, le brome en excès est traité par l'iodure de potassium . Il y a libération d'iode :



qui est dosé par une solution 0,1M de thiosulfate de sodium suivant :



Par différence avec la quantité de brome initialement placée dans les barboteurs, on déduit la quantité d'éthylène formée au cours de l'opération. Le taux d'absorption est très voisin de 100% à condition que la quantité initiale de brome soit supérieure d'au moins un tiers à la quantité d'éthylène à recueillir.

Les barboteurs sont tous immergés dans des bacs contenant de la glace fondante, de manière à refroidir les gaz à leur passage à travers les solutions de réactifs.

Un flacon de garde, contenant une solution de bromure de potassium très concentrée afin de fixer le brome sous forme de bromate Br_3^- , est placé à la suite des deux barboteurs contenant la solution.

Précision du dosage :

Si V est le volume de solution de Br_2 utilisé **mesuré** à la pipette, V' le volume de solution de thiosulfate de sodium versé pour le dosage initial ou final. Les volumes de l'ordre de 20cm³, étant connus à 0,1 près

on a $\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{200}$

Soit N : Le nombre de molécules de bromes, l'incertitude sur la proportion entraînée est évaluée à :

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{100}$$

L'erreur sur le nombre de molécules d'éthylène absorbées s'écrit :

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta V}{V} + 2 \frac{\Delta V'}{V'} + \frac{\Delta N}{N} = \frac{3}{200} + \frac{1}{100} = \frac{2,5}{100}$$

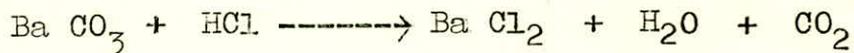
On admettra que la précision du résultat est de l'ordre de 3%.

b) L'ANHYDRIDE CARBONIQUE :

il est absorbé dans une solution titrée de soude en excès, de manière à former le carbonate neutre :



On ajoute à cette solution, après réaction, du chlorure de baryum. On peut ainsi doser la soude non utilisée par l'acide chlorhydrique titré en présence de phthaléine, et décomposer le carbonate au virage de l'héliantine.



Si V est le volume de HCl de concentration c, versé entre les virages des deux indicateurs, le nombre de moles de CO₂ recueillies est :

$$Y = \frac{CV}{2}$$

PRECISION DU DOSAGE

Elle est conditionnée par l'appréciation des virages

des indicateurs; on estime : $\Delta V = 0,1 \text{ cm}^3$ pour chacun d'eux.

V est en général voisin de 20 cm^3 . L'erreur possible sur la concentration de l'acide est de 0,5%, en sorte que :

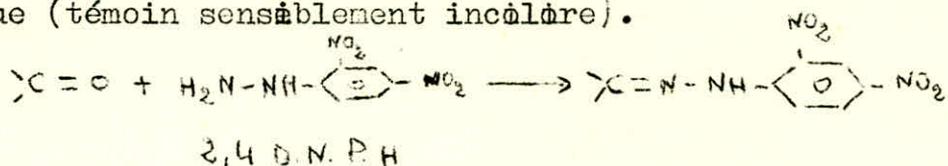
$$\frac{\Delta Y}{Y} = 2 \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta C}{C} = 2 \frac{0,1}{20} + \frac{1}{300} = \frac{1,5}{100}$$

En faite, les quantités de CO_2 formées au cours de nos essais ne pourront pas être déterminées avec une précision aussi grande. Il existe dans notre mode opératoire, une autre cause importante d'erreur du fait qu'on ne peut pas éliminer le CO_2 atmosphérique initialement présent dans une partie de l'appareillage. Cette quantité ayant été évaluée à l'aide d'essais à blanc nous sommes amenés à donner pour $\frac{\Delta Y}{Y}$ la valeur moyenne de $\frac{3}{100}$.

C) ACETALDEHYDE

Nous avons essayé une méthode basée sur la colorimétrie:

PRINCIPE : Formation d'une 2,4 Dinitro - PHENYLHYDRAZONE coloration jaune orangé en milieu acide acétique - acide chlorhydrique (témoin sensiblement incolore).



Cette méthode s'est avérée non applicable dans le domaine de concentration envisagée, et il nous fût impossible d'obtenir une fonction linéaire entre la densité optique et la concentration en aldehyde

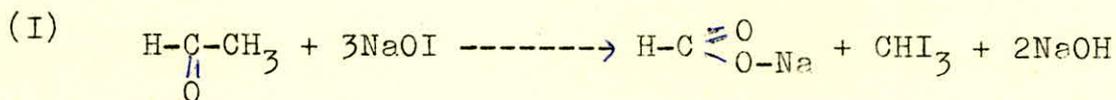
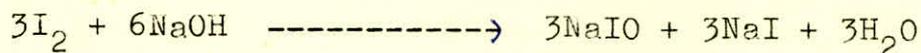
$$D = \epsilon c l \longrightarrow D = f(c) \text{ droite de pente } (\epsilon.l)$$

Nous avons alors opté pour une autre méthode d'analyse spécifique des méthyles en α des carbonyles.

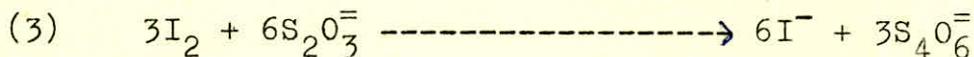
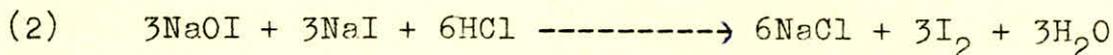
DOSAGE DES METHYL EN α DES CARBONYLES : METHODE A L'IODOFORME

PRINCIPE

En milieu basique : on forme l'hypoiodite de sodium capable de conduire à l'iodoforme par action sur le méthyl en α du carbonyle.



En milieu acide :



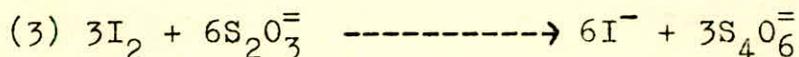
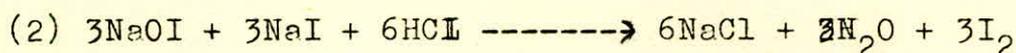
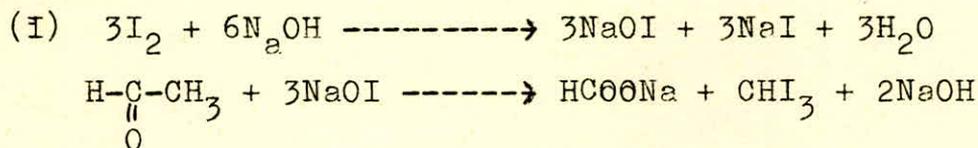
MODE OPERATOIRE

Soit x le nombre de moles d'acétaldéhyde à doser, dissoutes dans quelques cm^3 d'eau.

- a) on introduit la totalité de la solution dans un ballon de 250 cm^3 bouché à l'émeri auquel on ajoute 10 cm^3 de NaOH à 10% et 20 cm^3 de I_2 N/100 (exactement mesurés); on agite et on laisse en contact 10 mn \longrightarrow \longrightarrow la réaction(1)se réalise.
- ~~b)~~ b) on ajoute HCl à 10% jusqu'à acidité franche \longrightarrow c'est la réaction (2)
- (c) on dose l'iode en excès par le thiosulfate N/100 soit : $V_I \text{ cm}^3$ à verser \longrightarrow réaction (3)
- d) on effectue le dosage de l'iode dans 20 cm^3 de la solution de départ \longrightarrow soit $V_2 \text{ cm}^3$ à verser.

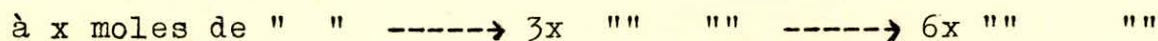
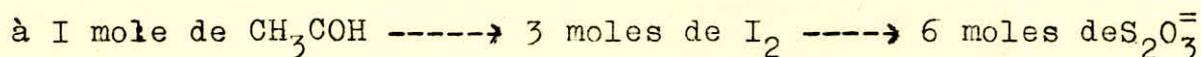
La quantité d'iode utilisée par la réaction (I) correspond à $(V_2 - V_I)$ cm³ de thiosulfate de sodium.

CALCUL



~~d'après cette~~

d'après ces trois réactions, on conclut :



dans $(V_2 - V_I)$ cm³ de solution de thiosulfate de sodium à N/100, on a :

$$x = \frac{V_2 - V_I}{6} 10^{-5} \quad \text{moles de } CH_3COH$$

Si le thiosulfate utilisé est N/20, on a alors :

$$x = \frac{V_2 - V_I}{12} 10^{-4} \quad \text{moles de } CH_3COH$$

Précisions du dosage.

Ce dosage, spécifique à l'acétaldehyde par rapport aux autres aldehydes, est reproductible à condition de travailler avec des solutions d'acétaldehyde réfrigérées à 0°C, car la cause principale d'erreur est l'évaporation de l'aldehyde à partir de sa solution.

L'incertitude sur les résultats est alors égale à l'incertitude sur les lectures de volume et sur les concentrations des réactifs. On a constaté lors du dosage, que :

Le rapport $\frac{\text{concentration trouvée}}{\text{concentration théorique}}$ décroît quand la concentration en aldehyde croît. La courbe représentative

$$(C)_{\text{trouvée}} = f(C)_{\text{théorique}} \quad (\text{fig III}_P)$$

s'éloigne d'autant plus de la droite $y = x$, que la concentration est plus grande. On peut donc dire que le déficit en CH_3CHO est d'autant plus grand que la concentration de la solution est plus élevée, car la pression de vapeur de l'acétaldehyde en présence de la solution est logiquement proportionnelle à la concentration : Loi de Henry $P = kC$

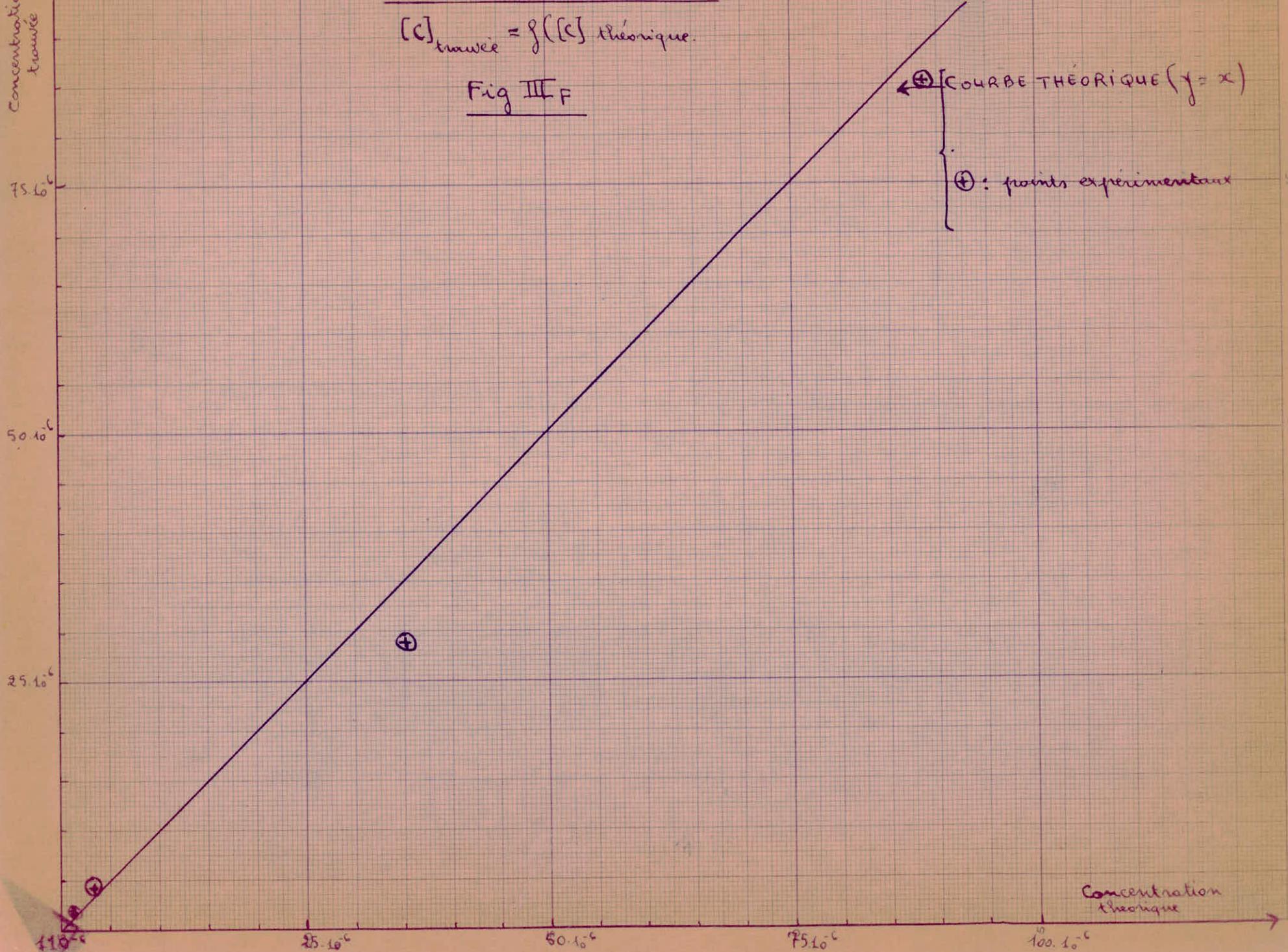
DOSAGE DE L'ACETALDEHYDE (Mise au point.)

Prise d'essai (CH_3CHO) en ml	10	10	10	10	20
$x =$ nb de mole de CH_3CHO dans la prise	$8,86 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$7,08 \cdot 10^{-7}$
Volume $\text{I}_2 \frac{N}{100}$ $(V_2 - V_1)_{\text{théorique}}$	5,316	21,24	2,124	0,846	0,4248
Volume d' I_2 utilisé = V_2 en ml	9,68	24,20	4,84	4,84	4,84
NaOH versé en ml	1	1	1	1	1
Volume de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ versé à $\frac{N}{100} = V_2'$ ml	4,56	6,92	2,54	3,96	4,44
$V_2' - V_1 = 6 \times 10^{-3}$ en ml	5,12	17,28	2,30	0,88	0,40
x' : nb de mole, de CH_3CHO dosées	$8,53 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$
$x - x' = \Delta x$	$+ 0,33 \cdot 10^{-5}$	$+ 0,76 \cdot 10^{-5}$	$- 0,23 \cdot 10^{-6}$	$- 0,05 \cdot 10^{-6}$	$+ 0,42 \cdot 10^{-7}$
$\frac{\Delta x}{x}$	+ 3,5 %	+ 20 %	- 9 %	- 3,4 %	+ 6 %

$$x' = \frac{(V_2' - V_1)}{6} \cdot 10^{-5} \quad \text{car que le } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ utilisé est à } \frac{N}{100}$$

$$[c]_{\text{trouvé}} = f([c]_{\text{théorique}})$$

Fig III F



← ⊕ COURBE THÉORIQUE (y = x)

⊕ : points expérimentaux

75.10⁻⁶

50.10⁻⁶

25.10⁻⁶

10.10⁻⁶

25.10⁻⁶

50.10⁻⁶

75.10⁻⁶

100.10⁻⁶

Concentration théorique

ESSAIS

OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ETHANE A 200°C AU
CONTACT DE L'OXYDE DE NICKEL

On a déjà noté que, en présence d'air, ce catalyseur permet en particulier la transformation de l'éthane en éthylène suivant l'équation globale :



On cherche ici à se placer au voisinage de la stoechiométrie vis à vis de cette réaction (1 volume d'éthane pour 2,5 volumes d'air), soit 28,6% d'éthane dans le mélange.; on choisit de réaliser un mélange à 25% d'éthane et 75% (d'oxygène et d'azote) employés dans les mêmes proportions que dans l'air.

Les opérations à effectuer au cours d'un essai ont été déjà décrites dans le paragraphe "préparation des mélanges".

L'éthane utilisé est de qualité "pure grade" à 99% au minimum. Tous les gaz sont débarassés de la vapeur d'eau et du gaz carbonique qu'ils pourraient contenir par passage sur la colonne desséchante et décarbonatante. Afin d'éviter toute contamination, chaque étape de la préparation du mélange est précédée d'une mise sous vide de l'appareillage.

CONDITIONS OPERATOIRES D'UN ESSAI :

- $P_{C_2H_6}$ dans $B_1 = 746$ mm de Hg
- P_{O_2} dans B_2 et dans $B_3 = 169$ mm de Hg
- $P_{(N_2+O_2)}$ dans B_2 et $B_3 = 845$ mm de Hg
- $P_{C_2H_6}$ dans $B_4 = 150$ mm de Hg
- $P_{t(C_2H_6 + air)}$ dans $B_4 \approx 600$ mm = $4P_{C_2H_6}$
- Pression d'admission dans le réacteur :
 $P_r = 443$ mm
- Température dans le réacteur : $T_r = 473^\circ K$

$$n_{C_2H_6} = \frac{1}{4} \cdot \frac{P_r V_r}{760 \cdot R \cdot T_r}$$

$$P_r = 443 \text{ mm de Hg}$$

$$V_r = 0,901 \text{ l}$$

$$T_r = 473^\circ K$$

$$R = 0,082 \text{ l.atm.mole}^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}$$

$$1 \text{ atm} \approx 760 \text{ mm de Hg}$$

d'où :

$n_{C_2H_6} \approx 3,39 \cdot 10^{-3}$ mole de C_2H_6 introduite dans le réacteur.

Temps de réaction = 1 heure.

Au bout du temps prévu pour la réaction, le mélange gazeux est recueilli dans des pièges préalablement placés sous vide et disposés ainsi:

- 2 pièges contenant de l'eau acidulée et plongés dans des vases DEWARD remplis d'azote liquide (à - 193°C) permettant de retenir l'acétaldéhyde.

- 1 piège dans les mêmes conditions que ci-dessus contient de la soude qui absorbera l'anhydride carbonique.

On estime que lorsque tous les gaz réactionnels sont piégés, étant donné que les tensions de vapeur de (CO₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₃CHO) sont négligeables devant la tension de vapeur de l'azote à la température de l'air liquide.

La pression résiduelle indiquée par le manomètre est stabilisée aux environs de 100 mm de Hg dans l'ensemble de nos essais.

On retire les pièges de l'azote liquide et on les réchauffe progressivement jusqu'à ce que les gaz puissent circuler librement à travers les solutions absorbantes, ensuite, à l'aide d'azote sous pression, on balaie le montage et les trois pièges de façon à conduire les gaz dans 4 barboteurs supplémentaires contenant :

- De la soude pour assurer une absorption totale de l'anhydride carbonique.

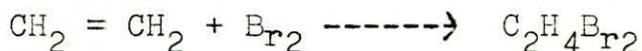
- De l'eau de brome répartie dans deux flacons en vue de retenir l'éthylène.

- Une solution concentrée de bromure de potassium pour arrêter les vapeurs de brome entraînées par le courant gazeux.

DOSAGE DES PRODUITS PIEGES:

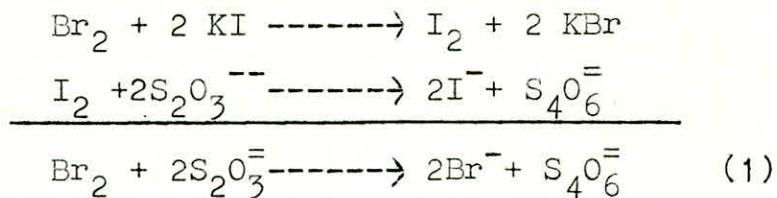
a) Ethylène:

En fonction des équations de dosage:
l'éthylène fixe une partie du brome utilisé suivant:



et le brome en excès est dosé grâce à :

et le brome en excès est dosé grace à:



Soit V_1 : Volume de la solution de brome placée dans les pièges : 20 cm³.

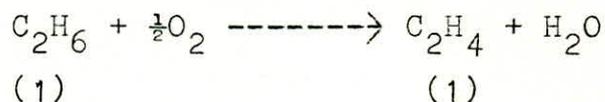
Pour doser 20 cm³ de la même solution de brome, il a fallu : 49,6 cm³ de $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ à $4,68 \cdot 10^{-2} \text{N}$

Soit V_2 : Volume de thiosulfate pour doser le brome en excès : 41,4 cm³ .

on a:
$$\frac{(V_1 - V_2) 4,68 \cdot 10^{-2}}{10^3} \text{ mole de } \text{S}_2\text{O}_3^{=}$$

donc d'après (1) le nombre de moles de $\text{Br}_2 = \frac{1}{2}$ mole de $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$
le nombre de moles de brome manquantes est : $1,92 \cdot 10^{-4}$
ce qui correspond: à $1,92 \cdot 10^{-4}$ mole d'éthylène.

Le taux de transformation en éthylène, défini par le rapport du nombre de moles d'éthylène dosé sur le nombre de moles initiales d'éthane introduites.



$$\% T_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{1,92 \cdot 10^{-4}}{3,39 \cdot 10^{-3}} = 5,67 \%$$

Précision du résultat:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta n_1}{n_1} + \frac{\Delta n_2}{n_2} \quad \text{où} \quad \begin{cases} n_1: \text{nb. de moles d'éthane.} \\ n_2: \text{nb. de moles d'éthylène.} \end{cases}$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2}{100} + \frac{3}{100} = 5\% \implies T = 5,67 \pm 0,28$$

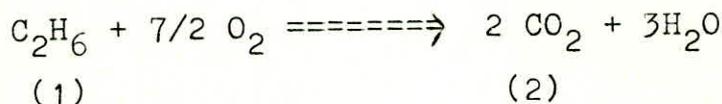
$$5,40 < \%T < 5,95$$

b) Anhydride carbonique:

La différence de volume d'acide HCl (à 0,2218 N) versée entre les deux indicateurs est de: 1,6 cm³:

$$\text{soit: } \frac{\frac{1}{2}(V_2 - V_1) \cdot 0,2218}{10^3} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mole de CO}_2$$

Le taux de transformation en anhydride carbonique est d'après la réaction de combustion totale:



$$\%T_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2} \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{C}_2\text{H}_6}} = 2,61\%$$

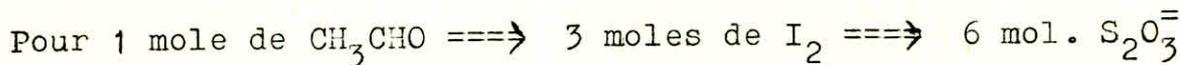
Précision du résultat:

$$\frac{\Delta T}{T} = 5\% \implies T = 2,61 \pm 0,13$$

$$2,48 < \%T < 2,74$$

c) Acétaldéhyde:

D'après les réactions de dosage on a:



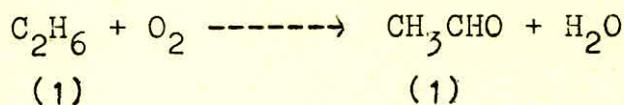
- 20 cm³ d'iode (à 4,4 · 10⁻³N) ont été versé dans la solution piégée

- Le dosage de l'iode en excès a demandé 9,7 cm³ de S₂O₃⁼ à (N/200)

$$\text{Soit: } (20 \times 4,4 \cdot 10^{-3} - 9,7 \times 5 \cdot 10^{-3}) = 39,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole de } S_2O_3^=$$

ce qui correspond à: $\frac{39,5 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^3} = 6,6 \cdot 10^{-6}$ mole de CH₃CHO

Si la réaction se fait en faveur de l'acétaldéhyde on a



$$\%T_{CH_3CHO} = \frac{n_{CH_3CHO}}{n_{C_2H_6}} = 1,95\%$$

$$\frac{\Delta T}{T} = 5\% \text{ =====} \Rightarrow T = 1,95 \pm 0,097$$

$$1,85 < \%T < 2,05$$

RESUSTATS DES ESSAIS EFFECTUES

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

Tous nos essais ont été effectués à la température de 200°C et un mélange gazeux à 25% d'éthane dans l'air.

durée	pression d'admission mm.Hg	ACETALDEHYDE %T	ETHYLENE %T	ANHYDRIDE CARBONIQUE %T
18 mn.	262	0,41	3,73	2,46
30 mn.	378	0,31	2,34	2,12
1heure	326	1,82	6,2	2,43
1heure	443	1,95	5,67	2,61
2heures	338	0,38	5,4	6,4

Les résultats finaux sont obtenus à 5% près.

Si on considère les résultats obtenus pour une heure de réaction on constate que les taux de transformation sont reproductibles.

Pour l'acétaldéhyde on a: $1,73 < \%T < 1,91$
 $1,85 < \%T < 2,05$

Pour l'éthylène on a: $5,89 < \%T < 6,51$
 $5,40 < \%T < 5,95$

Pour l'anhydride carbonique: $2,30 < \%T < 2,54$
 $2,48 < \%T < 2,74$

On voit que les résultats sont reproductibles.

C O N C L U S I O N
=====

Le présent travail avait pour objet de mettre au point un montage et une méthode permettant l'oxydation catalytique d'hydrocarbure gazeux au contact de l'oxyde de nickel non stoechiométrique ($\text{NiO}_{(1+x)}$) .

L'appareillage mis au point, nous avons effectué quelques essais portant sur l'oxydation catalytique de l'éthane au contact du catalyseur précité.

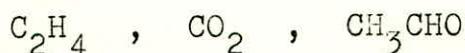
- Quantitativement, le montage conçu et la méthode choisie nous ont permis d'obtenir des résultats reproductibles; ainsi une étude cinétique reposant sur la variation de paramètres (temps de contact, température, proportions du mélange gazeux,) par cette technique paraît donc être possible.

- Au terme de cette étude il convient de dire que l'activité catalytique de l'oxyde de nickel non stoechiométrique vis à vis de l'oxydation de l'éthane en présence d'air se manifeste sur deux plans:

+ Il permet l'obtention d'éthylène.

+ Il abaisse le seuil de la réaction de combustion et rend possible dès 200°C le processus de transformation en anhydride carbonique

- Qualitativement on a recensé les produits suivants:

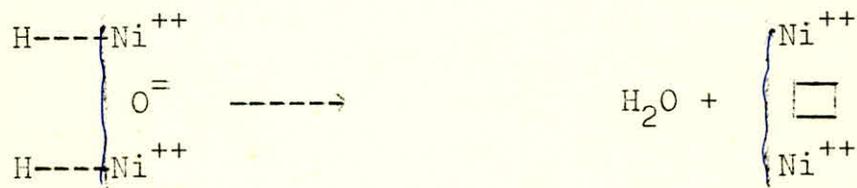
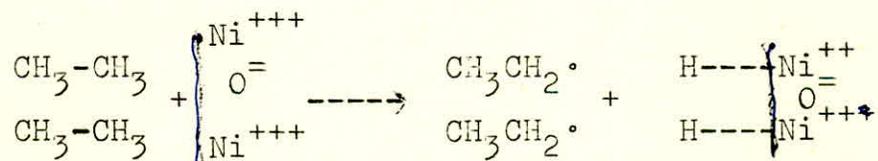


Si on se réfère au mécanisme réactionnel préconisé par SEMENOV et d'autres auteurs, on constate que les principaux produits signalés ont été caractérisés dans tous nos essais.

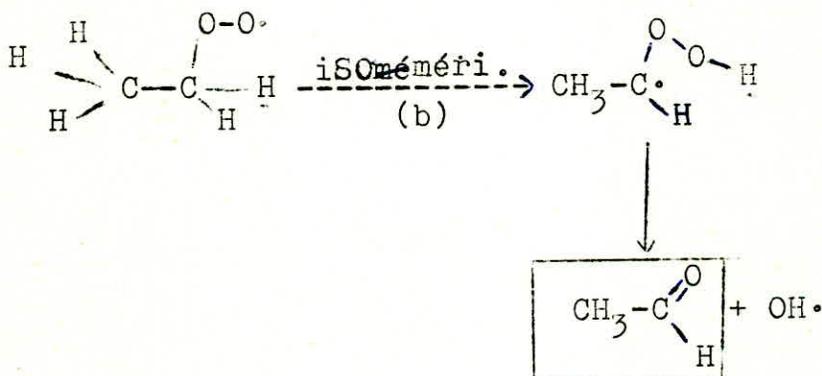
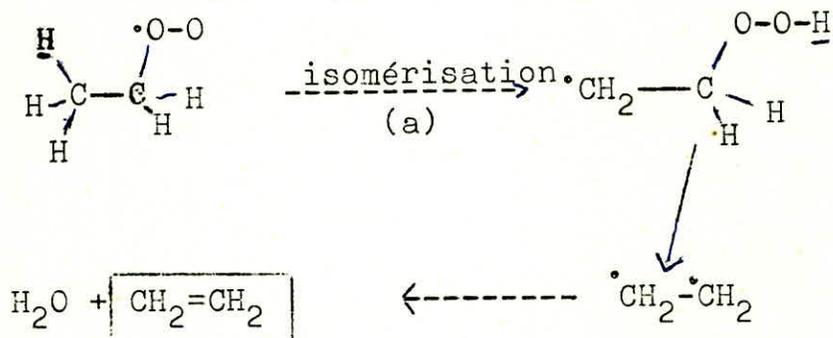
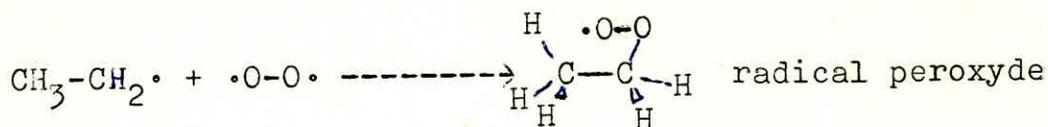
Les voies par lesquelles on aboutit aux produits trouvés (CO_2 , C_2H_4 et CH_3CHO (en quantité négligeable par rapport aux précédents)) s'avèrent être deux processus concurrentiels entre les deux premiers corps, qui se réalisent simultanément dans le milieu réactionnel avec des vitesses très différentes.

Le mécanisme de l'oxydation catalytique de l'éthane au contact du catalyseur ($\text{NiO}_{(1+x)}$), peut être schématisé ainsi:

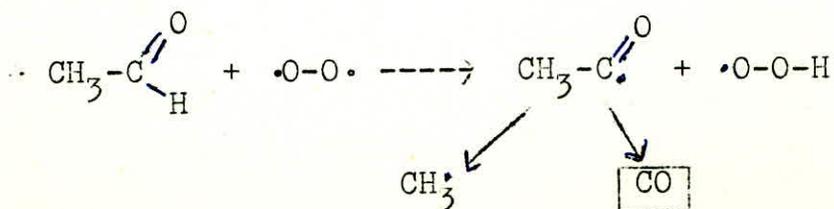
1°) Adsorption: de la molécule au contact du catalyseur avec production de radicaux libres ($\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$).



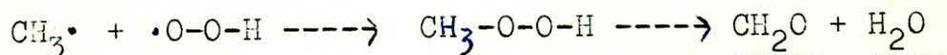
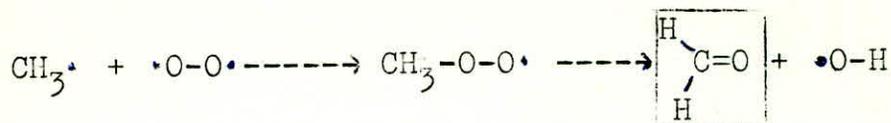
2°) Réactions en phase gazeuse: Les radicaux formés lors de l'adsorption peuvent réagir avec des molécules d'oxygène pour donner naissance à des radicaux peroxydes qui à leur tour peuvent s'isomériser selon deux voies (a ou b)



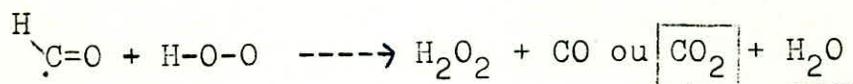
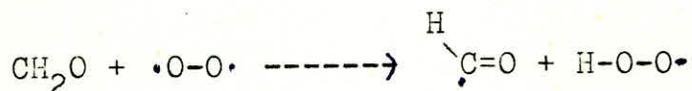
Dans cette deuxième hypothèse, l'acétaldéhyde formé pourrait être à l'origine du branchement dégénéré de la chaîne, et de l'évolution de la réaction vers une oxydation plus totale.



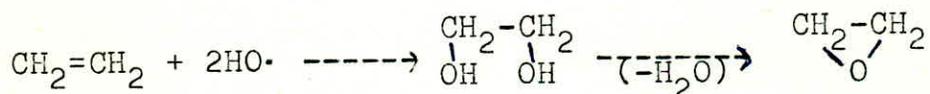
et:



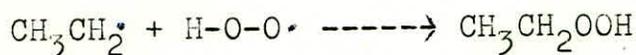
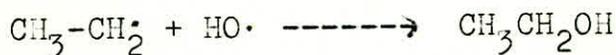
Le formol peut aussi être à l'origine d'un branchement dégénéré:



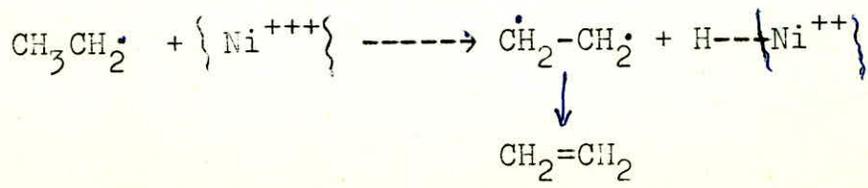
Parmi les réactions secondaires qui peuvent avoir lieu citons:



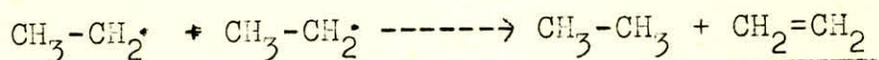
Les radicaux HO, HO₂, CHO, présents dans le milieu contribuent à propager la chaîne selon:



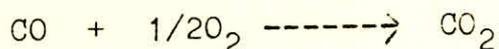
Signalons aussi qu'au voisinage d'un centre actif il peut se passer le phénomène suivant:



On peut aussi avoir une réaction de dismutation par rencontre de deux radicaux ($C_2H_5^{\cdot}$)



Au contact de l'oxyde de nickel l'oxyde de carbone est transformé en anhydride carbonique suivant:



De tous ces produits prévus par le mécanisme catalytique, n'ont été recherchés ici que:

C_2H_4 , CO_2 et CH_3CHO
produits qui semblent être prépondérants.

o o
o

Le présent travail a permis la mise au point d'un montage et d'une méthode d'étude de l'oxydation catalytique d'hydrocarbure gazeux.

Nous avons pu constater que l'oxydation de l'éthane au contact de l'oxyde de nickel non stoechiométrique, aboutit aux produits prévus par les auteurs qui préconisent pour ce type de réaction un mécanisme radicalaire en chaîne.

Une étude cinétique de ce phénomène basée sur la variation des paramètres suivants:

- Temps de contact du mélange gazeux sur le catalyseur.
- Température de réaction.
- Proportion des mélanges gazeux.
- Pression d'admission des gaz dans le réacteur (bien que celle-ci semble présenter de faibles effets).

Permettrait de détailler davantage et de confirmer le mécanisme, et par là de déterminer les meilleures conditions optimales pour la transformation éventuelle de l'éthane en éthylène.

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

- (I) HIRSCH (J.H) et FISCHER (E.K) : The Chemistry of
Petr.Hydroc.2, chap.25 Reinhold Publishing Co.
New-York 1955 Brooks Edit.
- (II) KINNEY et CROWLEY : Ind.Eng.Chem. 46,258,1954
- (3) KONOVALOV et MIGOTINA : J.Appl.Chem.URSS 26 , 291, 1953
- (4) RICE et HERZFELD : J.Am.Chem.Soc. 56 , 284 , 1934
- (5) LEPRINCE : Produits intermédiaires de la Chimie des
dérivés du Pétrole Edit. Technip. 1967
- (6) GRIGNARD : Précis de Chimie Organique t.III Edit.Dunod
1948.
- (7) V.TIGGELEN et BALACEANU : Revue I.F.P. 2 , IOI2 , 1962
- (8) N.N.SEMENOV : Chimie et Industrie 79 , 3-10 , 1958
- (9) K. WINNACKER : Chimie Organique t.V Edit. Eyrolles 1966
- (10) VOLKENSTEIN : "Théorie Electronique de la Catalyse sur
les semi-conducteurs" Edit. Masson Paris 1960
- (11) CULLAUGH et WALTON : Ind.Eng.Chem. 41 , 1455 , 1949
- (12) IMELIK et ROSSETI : Bull.Soc.Chim. 451-459 1954
- (13) " " " " " " 1115-1122 1957

- (14) MERLIN : Thèse d'état Lyon 1954.
- (15) M. TRON : Thèse 3° cycle Marseille 1966.
- (16) CALVET et PRAT : Microcalorimétrie Edit. Masson
Paris 1956.
- (17) RANC : Thèse d'état Lyon 1963.
- (18) GRAVELLE : Thèse d'état Lyon 1963.
- (19) Actes du 2° Congrès International de CATALYSE
Edit. Technip 1961.
- (20) J.E. GERMAIN : Catalyse Hétérogène Monog. Dunod
Paris 1959.
- (21) N. LORENZIN : D.E.S. Marseille 1965.

