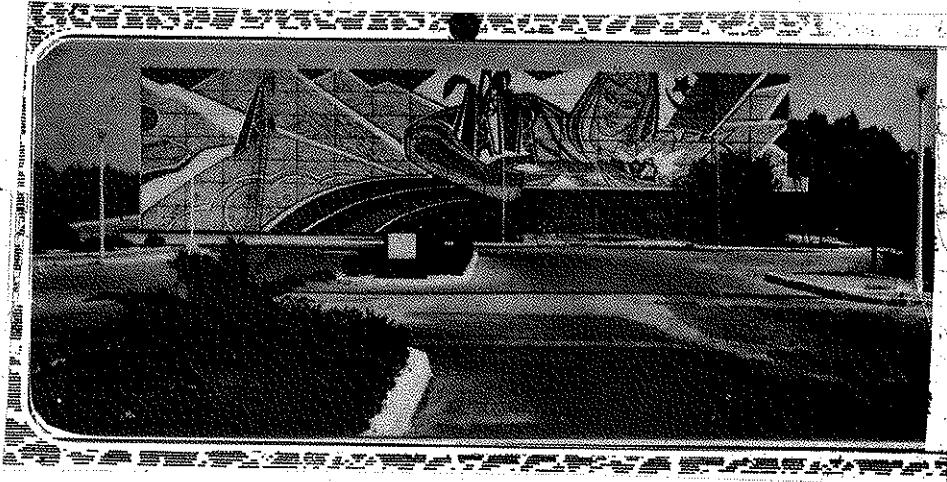


المعهد الوطني للوقود و الكيمياء

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES  
ET DE LA CHIMIE



SYNTHESE  
PETROCHIMIQUE

COURS PRATIQUE.

Petrochimie chimie

ALGERIE 1981 BOUMERDES

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE.

SYNTHESE PETROCHIMIQUE.

COURS PRATIQUE.

à l'usage des étudiants des groupes:

ISP, IR, IAR, IMP, IEC, TSP, TR, TMP, TAR.

Par L. MOROZOV,

N. GHIMOUZ.

BOUMERDES ALGERIE 1981.

TABLE DE MATIERE.

Preface .....	2
Travail de laboratoire N1. Isomérisation des hydrocarbures.....	3
I Deshydrocyclisation de l'heptane normal.....	11
IIDéshydrogénatio du cyclohexane.....	13
<u>Travail de laboratoire N2. Alkylation des composés chimiques.</u> .....	14
Travail de laboratoire N3. Préparation des catalyseurs.....	21
Travail de laboratoire N4. Obtention des plastifiants.....	27
Travail de laboratoire N5. Procédés d'oxydation dans la synthèse pétrochimique.....	32
A. Obtention des acides gras par l'oxydation des hydrocarbures paraffinique en phase liquide .....	41
Travail de laboratoire N6. Etude procédé d'oxydation des hydrocarbures aromatiques.....	49
A. Obtention de l'anhydride maleique.....	49
B. Obtention de l'anhydride phthalique.....	56
Travail de laboratoire N7. Etude de la composition chimique des substances asphaltène - résineuses du pétrole.....	58
Travail de laboratoire N8. Etude de la composition chimique des acides pétroliers.....	65
Problèmes proposés pour le programme „Initiation au recherches scientifiques .....	72

## INTRODUCTION.

La présente brochure est une introduction dans le cours „chimie et technologie de la synthèse pétrochimique“ qui reflète une méthode moderne de l'étude des disciplines techniques. Cette méthode présente l'unité de théories, de pratique et de projection.

La théorie donne la présentation générale sur la matière et le problème. Elle permet effectuer certaines manipulations pratiques. Puis les étudiants utilisent ces données obtenues aux cours d'expérience pour réaliser un projet d'une installation technologique. Cette brochure est destinée aux étudiants de toutes spécialités de production et de traitement du pétrole.

L. MOROZOV.

## INDICATIONS MÉTHODIQUES.

On recommande les travaux pratiques : Travail N1 - transformation des hydrocarbures : isomérisation du cyclohexane ; déshydrocyclisation de l'heptane normal ; deshydrogénation du cyclohexane.

Travaux N7 et N8 - étude des produits pétroliers pour le programme „chimie du pétrole“ les travaux pratiques :

N2 , N3, N4, N5, N6 - pour le programme „synthèse pétrochimique“.

... les travaux pratique N3 - „préparation des catalyseurs“ et N8 - Exemple N2 (page 69) „identification des composants du mélange binaire“ pour le programme du groupe TSP „Analyse technique“. On recommande aussi pour les étudiants du groupe ISP de 5<sup>me</sup> année une série des problème pour le programme „initiation au recherches scientifiques“ .

## TRANSFORMATIONS DES HYDROCARBURES.

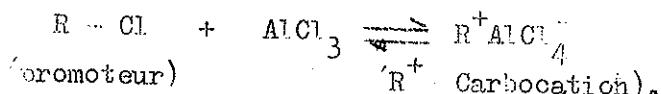
## A. ISOMERISATION DES HYDROCARBURES.

Les propriétés chimiques des hydrocarbures, les propriétés technique des combustibles et des huiles dépendent des structures des molécules de ces hydrocarbures. Dans ce cas les procédés de regroupement des atomes et des liaisons chimiques jouent un rôle important dans la technologie pétrochimique. La transformation de certaines structures chimiques à d'autres sans changement du nombre d'atomes de carbones dans la molécule s'appelle Réaction d'isomérisation où regroupement. Ces réactions sont la base de certaines procédés principaux de traitement du pétrole. Ils se déroulent habituellement en présence de catalyseurs, tels que  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ..... L'activité des catalyseurs augmente en présence des traces des alcools, des oléfines, des dérivés halogénés des hydrocarbures et d'autres promoteurs. Ces promoteurs forment carbocations qui font l'initiation des réactions en chaînes et ils assurent le regroupement des molécules. L'étape dernière c'est la réaction du changement avec transfert de l'hydrogène de l'hydrocarbure en carbocation.

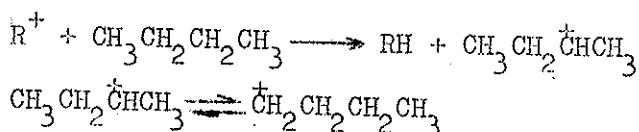
Rcl

Le regroupement de cation formé conduit à la réaction d'isomérisation. Les étapes de telle réaction pour  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  et iso- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  sont exprimées par les équations suivantes :

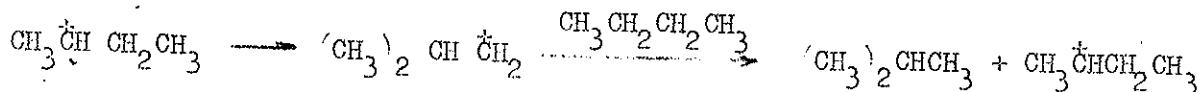
## 1 Initiation.



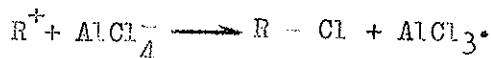
## 2 H - transfert)



## 3 Regroupement :



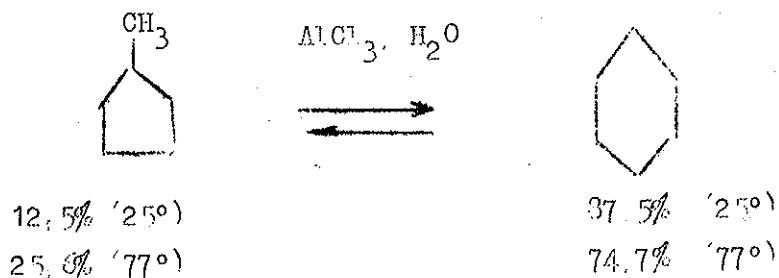
## 4 Arrêt de la chaîne :



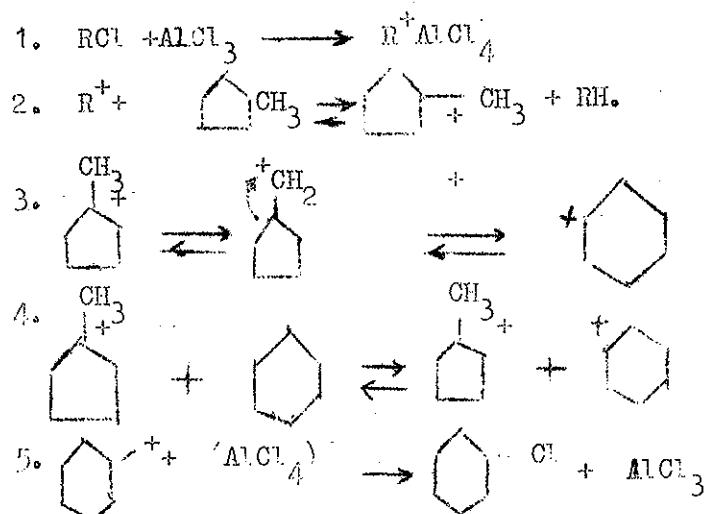
La transformation de  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  en iso- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  est procédé industriel très important.

Une grande quantité de  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  se forme dans le cracking catalytique qui se transforme en l'isobutane selon le schéma ci-dessus.

Une autre réaction d'isomérisation bien connue : c'est la transformation du cyclohexane et du méthylcyclopentane. L'importance de cette réaction est liée avec augmentation des ressources des hydrocarbures aromatiques.

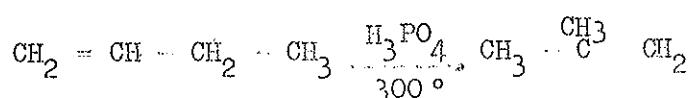


L'isomérisation se déroule selon le schéma suivant :



Le chlore cyclohexane sert comme promoteur, il réagit avec le chlorure d'aluminium en formant l'ion.

Les réactions d'isomérisations peuvent être principales dans les procédés de transformation des hydrocarbures. Par exemple, le procédé industriel d'isomérisation du butylène normal en l'isobutyène en présence de l'acide phosphorique à la température de  $300^\circ\text{C}$ .

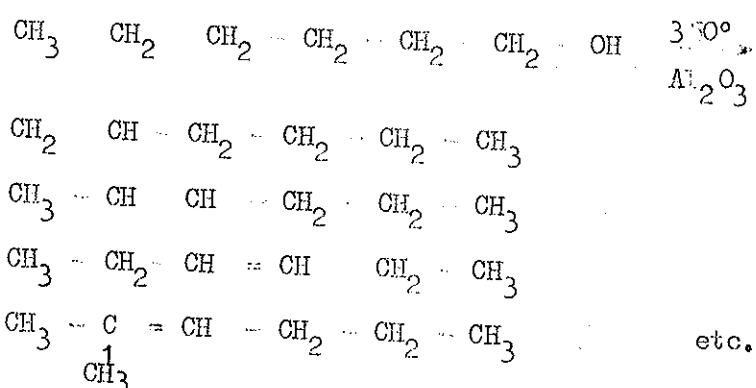


Il y a des réactions d'isomérisation parallèles qui se déroulent avec les réactions principales.

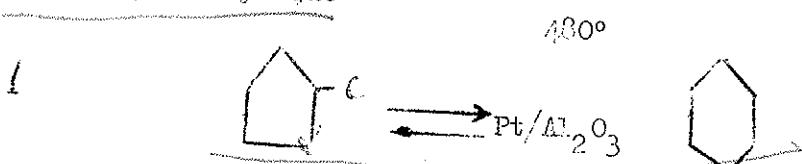
C'est le procédé de cracking catalytique des fractions du pétrole, dont la réaction principale est le crakage des molécules de haute masse moléculaire.

Les transformations se déroulent par l'intermédiaire de formation d'un ion carbonium qui s'isomérise en formant les produits avec chaîne ramifiée. Les hydrocarbures avec ramifications de la chaîne augmentent l'indice d'octane de l'essence obtenue.

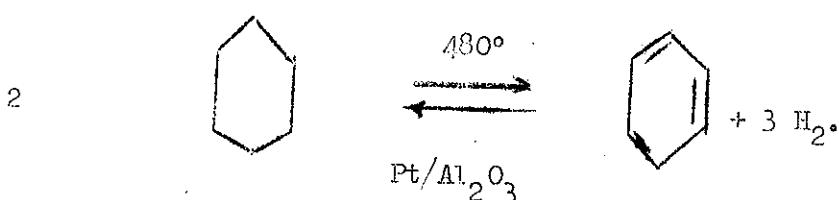
Un autre exemple de la réaction d'isomérisation est la migration d'une double liaison dans une molécule d'oléfine obtenue par la déshydratation des alcools. Au cours de la déshydratation de l'alcool hexyllique sur l'oxyde d'aluminium à la température 350° se forment un mélange des oléfines de diverse position de double liaison. On observe aussi l'isomérisation de structure.



La méthode de chromatographie en phase liquide permet d'identifier quelques pics au cours de l'analyse de ce mélange, mais l'analyse par la méthode de nombre de Brome établit la valeur qui correspond à celui de l'hexène pur. La réaction d'isomérisation a lieu aussi dans le procédé du reforming catalytique

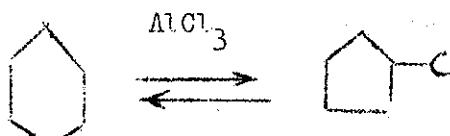


Il est important de souligner que cette réaction latérale ~~est~~ pour la formation de la charge pour la réaction principale aromatisation :



Cette réaction 2) diminue la concentration du cyclohexane dans la zone de réaction et donc déplace l'équilibre thermodynamique de la 1ère réaction à droite.

Comme il ressort de cette exemple la condition générale de la réaction équivalente d'isomérisation c'est la diminution de concentration du composant formé dans la zone de réaction. On tient compte de ce facteur dans la choix de la méthode de réalisation du travail en laboratoire. On utilise pour le travail pratique une réaction équivalente de transformation du cyclohexane en méthylcyclopentane en présence de chlorure d'aluminium à la température d'ébullition de ce mélange.



$$T_{eb} = 80^\circ\text{C.}$$

Le ballon réactionnel est lié avec une colonne de réactification de 25 PLT. Cette colonne permet de soutirer par étape au continulement le méthylcyclopentane formé.

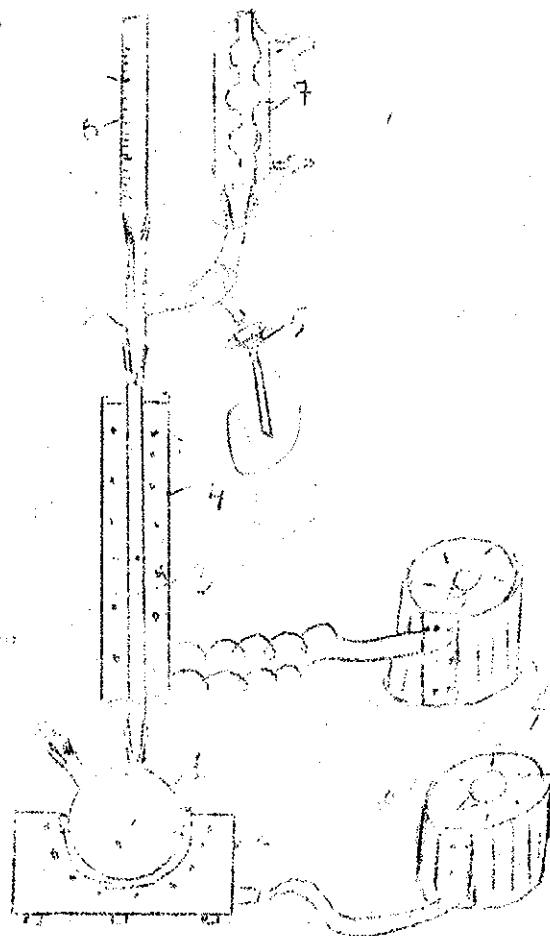


Fig. 1 Appareil-colonne pour isomérisation des hydrocarbures.

- 1 . Ballon à deux cols
- 2 . Chauffe ~~→~~ ballon
- 3 . Colonne de rétification
- 4 . Chémise de colonne
- 5 . Robinet de la tête
- 6 . Thermomètre
- 7 . Réfrigerant à reflux
- 8 . Autotransformateur.

Température d'ébullition du méthylcyclopentane est 71,8°C.

Température l'ébullition du cyclohexane est 30,8°C.

La différence entre les températures d'ébullition de 9°C avec le taux de reflux  $20 \frac{1}{2} 25$  permet de séparer la fraction du méthylcyclopentane assez pure. Cette méthode de réalisation du procédé est continue. Elle exige uniquement l'introduction du produit initial.

On détermine l'indice de réfraction des fractions soutirées. Puis on calcule selon les résultats obtenus les concentrations du méthylcyclopentane et du cyclohexane dans les fractions.

#### APPAREILLAGE ET REACTIFS.

Installation d'isomérisation (Fig 1). Cylindre gradué; fioles coniques à 100 ml.; Cyclohexane; Réfractomètre; Chlorure d'aluminium.

#### Mode Opératoire

Placer dans un ballon à fond rond (1) à deux cols 150 ml du cyclohexane, 20 gr du catalyseur (chlorure d'aluminium), 1,5 ml de l'eau pour initier la formation du chlorure d'hydrogène qui joue le rôle du promoteur, la pierre à bouillir. Tout en agitant le mélange on le fait bouillir dans le chauffe ballon (2) pendant 1 h. Après cela il faut intensifier le chauffage pour engorger la ver pendant 20 min. Diminuer le chauffage et régler le chauffage de la chemise de colonne (4). Puis on établit le régime normal avec le taux de reflux infini (le Robinet (5) de la tête est fermé; la vitesse de reflux est 3 gouttes / sec. Selon le compteur à gouttes). 30 min. Après le fonctionnement de la colonne au régime de taux de reflux infini, on commence le soutirage du méthylcyclopentane en ouvrant lentement le robinet de la tête (5). On règle le nombre de reflux égal à  $20 \frac{1}{2} 25$  et on fixe la température du soutirage qui ne doit pas dépasser 74°C.

Si la température du soutirage (5) dépasse 74,5°C, on ferme le robinet (5) et on attend pendant 30 min. Puis on continue le soutrage. En sachant le temps de la réaction et la quantité du méthylcyclopentane formé on construit la courbe "fonction du rendement de méthylcyclopentane et du temps" Fig 2.

Exemple :

Réglément des opérations. Tableau N° 1.

N°	Etapes de la réaction	Temps des étapes.
1	Commencement à bouillir	3 30
2	Augmenter le chauffage	3 50
3	Engorgement de la colonne	9 00
4	Régime normal du travail	9 30
	'commencer le soutirage	

On pèse les fractions obtenues et on mesure l'indice de réfraction de chaque fraction. Le calcul de la concentration de méthylcyclopentane dans la fraction est fait selon la formule :

$$n_m = (X) 1,4093 + (1 - X) 1,4262$$

1,4093 ... L'indice de réfraction du méthylcyclopentane

1,4262 ... indice de réfraction du cyclohexane.

X ... Partie molaire du méthylcyclopentane

(1 - X) ... partie molaire du cyclohexane.

$n_m$  ... l'indice de réfraction du mélange (on le trouve expérimentalement).

Supposons  $n_m = 1,4140$ , alors.....

$$X = \frac{1,4262 - 1,4140}{1,4262 + 1,4093} = 0,745 \text{ ou } 74,5\% \text{ mol}$$

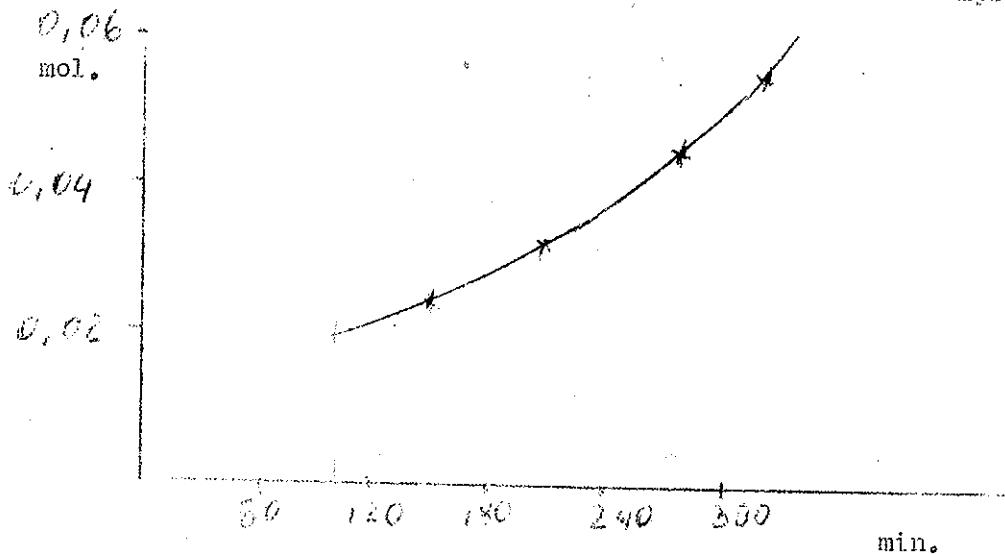
$$(1 - X) = 1 - 0,745 = 0,255 \text{ ou } 25,5\% \text{ mol. etc}$$

Résultats du travail.

Tableau N. 2.

N° de fraction	temps de soutirage	Poids de FR. 2	n m	Poids de	Poids de	Nombre de mole de MCP	Nombre de mole de ch. g
1	10 30	3,5	1,4140	2,66	0,89	0,0311	0,01
2	11 20	3,8	1,4150	—	—	—	—
3	11 50	2,6	1,4160	—	—	—	—
4	12 20	2,3	1,4170	—	—	—	—
5	etc						

Fonction de rendement du méthylcyclopentane (en mole) et du temps (min). Fig2.



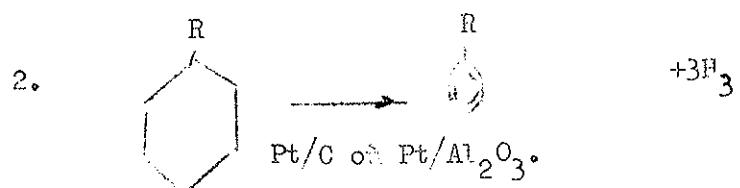
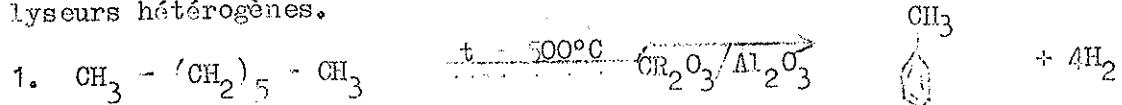
Devoir :

1. Pezer toutes les fractions obtenues et le résidu du ballon.
2. Mesurer l'indice de réfraction de chaque fraction et calculer la teneur du cyclohexane et du méthylcyclopentane
3. Dresser le bilan matière total du procédé et présenter dans le tableau N2.

876

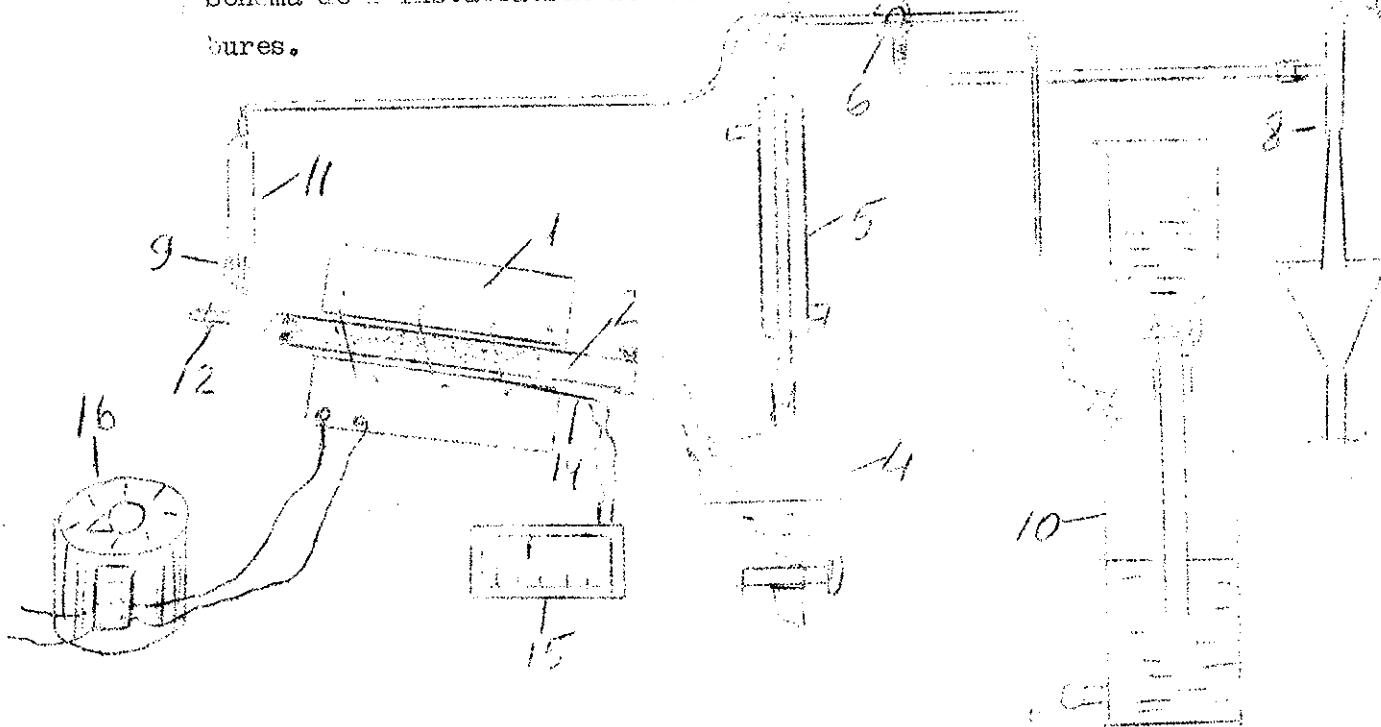
### B. Déshydrocyclisation et deshydrogénéation des hydrocarbures.

Un autre exemple de la transformation de structure des hydrocarbures présent des réactions de deshydrocyclisation des paraffines et de déhydrogénéation des naphtènes. Ces réactions occupent une place importante dans la pétrochimie. Elles se déroulent à haute température en présence des catalyseurs hétérogènes.



Le procédé industriel basé sur ces réactions s'appelle Réforming catalytique de l'essence. Il sert pour augmenter le nombre d'octane de l'essence. On considère ce procédé dans la pétrochimie comme source principale d'obtention des hydrocarbures aromatiques - matière première pour plusieurs procédés pétrochimiques. Dans le laboratoire de la chimie du pétrole on réalise ces réactions dans une installation, voir Fig 4.

Schéma de l'installation de transformation thermocatalytique des hydrocarbures.



### 1 Déshydrocyclisation de l'heptane normal.

On utilise dans ce travail catalyseur de la composition suivant :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :  
 $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8:2:90$  % mol.

Pour préparer ce catalyseur on prend : 1. 90g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (graines).

2. 16,1 g de  $\text{CrO}_3$  3. 3,16 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Sécher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à la t = 100°C.

Dissoudre  $\text{CrO}_3$  dans 25 ml de l'eau distillée. Dissoudre  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans une autre portion de 25 ml de l'eau distillée. Imprégnier les graines de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par la solution de  $\text{CrO}_3$ . Sécher le catalyseur à la t = 120°C. Puis puis imprégner le catalyseur par la solution de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Sécher le catalyseur à la t = 120° 2 h, à la t = 150° 2h ; à la t = 600° 4h.

### Appareillage et réactifs du travail.

Installation de laboratoire, colonne de rectification, Réfractomètre, cylindre gradué, heptane normal.

### Mode opératoire.

Déshydrogénéation de l'héptane normal en toluène s'effectue à la température 470 - 500° ; vitesse spéciale est égale à  $0,1\text{h}^{-1}$  ou 0,004 ml/sec. Pour commencer le processus on branche le four (1) pour chauffer le réacteur (2) jusqu'à t° = 500°C. On règle la température à l'aide de l'autotransformateur (16) et on la mesure à l'aide de thermocouple (14) par milliampermètre (15). Fait passer l'air à l'aide de la trompe à l'aide (8). Le robinet (12) est ouvert, robinet (9) est fermé. Le réacteur (2) est lié avec la trompe à l'air par le robinet (6). On fait cette opération de la régénération pendant 2h. Puis on met 50 ml de l'heptane normal dans une burette d'alimentation (1). On règle la vitesse de passage de l'heptane égale à 0,004 ml/sec. Les vapeurs de produit liquide se condensent dans le néfroigter (5). Elles s'accumulent dans la viole (4). L'hydrogène formé passe par le système dans le gazomètre (10). Après avoir fait passer toute quantité de l'heptane cesse l'expérience, de brancher le four. On verse le catalysat de la fiole (4) dans un ballon de la colonne de rectification (Fig 1). Faire rectification du catalysat selon l'instruction méthodique de travail N8, exemple N 2. On soutir deux fractions (2) (3) de la colonne avec l'aide d'un robinet (11).

fraction de l'heptane non réagi jusqu'à  $t = 98,4^\circ\text{C}$ ; 2 ème fraction du toluène formé à la température  $110,6^\circ\text{C}$ .

Calculer le rendement du toluène selon les indices de réfraction des fractions.  
Présenter les résultats sous forme du tableau N<sub>2</sub>1.

Exemple de calcul.

Poids du catalysat 43,7 g Poids de 1<sup>re</sup> fraction ('98 - 98,4°) 6,3 g

Poids de 2 ème fraction ('98,4 - 103°) 4,3 g Poids de 3 ème fraction ('103 - 110,6°) 28,7 g Poids de résidu 24 g.

Pertes de rétification 2,9

la somme = 43,7 g.

Calcul de teneur du toluène dans chaque fraction est réalisé selon la formule  $n_f = X \cdot 1,3877 + (1 - X) \cdot 1,4969$

$n_f$  = l'indice de réfraction de 1<sup>re</sup> fraction est égal à 1,4041.

1,4969 = indice de réfraction du toluène

1,3877 = indice de réfraction de l'heptane.

X = partie molaire de l'heptane dans la fraction

(1 - X) = partie molaire du toluène.

$$X = \frac{1,4969 - 1,4041}{1,4969 - 1,3877} = 0,84 \text{ ou } 84\%, \quad 1 - X = 0,16 \text{ ou } 16\%$$

Calcul de la masse moléculaire moyenne de 1<sup>re</sup> fraction.

$$1. \text{ MM du C}_7\text{H}_{16} = 100, \text{ MM du C}_7\text{H}_3 = 92$$

$$100 \quad 1 \text{ mol} \qquad \qquad \qquad 92 \quad 1 \text{ mol}$$

$$X_h = 0,84 \qquad \qquad \qquad X_t = 0,16$$

$$X_h = 84 \qquad \qquad \qquad X_t = 14,72$$

$$\text{Alors MM moyenne} = 84 + 14,72 = 98,72$$

$$\text{Nombre de mol de 1<sup>re</sup> fraction. } 98,72 \div 1 \text{ mol}$$

$$6,3 \div X_3 \cdot X_3 = 0,064 \text{ mol.}$$

Partie de l'heptane

$$0,064 \cdot 100\% \quad X_4 = 0,054 \text{ mol.}$$

$$X_4 = 84\% \quad 0,054 \cdot 100 = 5,4 \text{ g.}$$

Partie de toluène X<sub>3</sub>

Résultat du travail

Tableau N<sub>2</sub><sub>1</sub>

Fractions °C.	Poids de la fraction	n <sub>f</sub>	Partie molaire du C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Partie molaire du C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Poids du C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> dans la fr.	Poids de C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> dans la fraction
63 - 98,4	6,3	1,4041	0,34	0,16	5,4	0,9
98,4 - 103	4,3	1,4450	0,46	0,54	2,1	2,2
103 - 110,6	23,7	1,4960	0,008	0,992	81,2	28,5
Résidu	2,4	1,4969	0	1,0	0,0	2,4
Pertes	2,0					
			43,7		7,7	34,0

$$7,7 + 34,0 = 41,7 \text{ Rendement du toluène. } \frac{34,0 \cdot 100}{41,7} = 81,7\% \text{ mas.}$$

$\frac{34}{92} = 0,37 \text{ mol. Selon la réaction 1 mol de l'heptane transformé donne 4 mol de l'hydrogène. } 22,4 \cdot 4 = 89,6 \text{ l. } 0,37 \cdot 89,6 = 33,2 \text{ l.}$

On a obtenu 34,8 l. de H<sub>2</sub>.

## 2 Deshydrogénéation du cyclohexane

On utilise dans ce travail le catalyseur à base de platine précipité sur le charbone actif, au le catalyseur du procédé "platforming". Ce travail est réalisé justement selon l'instruction de travail 1 dans une installation analogique, présentée sur la fig 4. Faire l'expérience de deshydrogénéation du cyclohexane selon l'instruction I

Faire la rectification du catalyseur et le calcul des résultats aussi selon l'instruction citée dans le travail de hydrocyclisation de l'heptane. Présenter les résultats sous forme de tableau. N<sub>2</sub><sub>1</sub>.

## TRAVAIL DE LABORATOIEN N2.

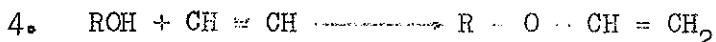
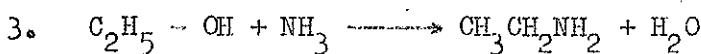
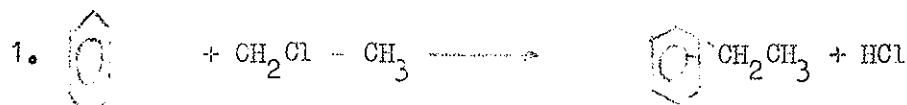
### ALCYLATION DES COMPOSES CHIMIQUES.

On appelle alcylation une réaction d'introduction des groupes d'alcyl dans les molécules des corps chimiques. L'alcyl est un reste de la molécule avec un valence libre, qui ne porte aucune charge électrique. Par exemple : le reste de la molécule d'éthane donne l'éthyl  $\text{--CH}_3\text{--CH}_2\text{--}$ ; le reste de la molécule du benzène est le radicale phynil  $\text{--C}_6\text{H}_5\text{--}$ . Selon son caractère l'alcylation habituellement est la réaction de substitution de l'atome d'hydrogène dans la molécule par un alcyl. Dans ce cas l'atome de l'hydrogène peut être substitué dans  $\text{C--H}$ ;  $\text{N--H}$ ;  $\text{S--H}$ ;  $\text{P--H}$  et d'autres types de liaison. Conformément à la position de l'hydrogène on classe l'alcylation :

1. Selon 1)  $\text{C--H}$  liaison
- 2)  $\text{N--H}$  liaison
- 3)  $\text{S--H}$  liaison
- 4)  $\text{O--H}$  liaison. etc

L'alcyl peut être additionné avec l'élément chimique par exemple ; avec les hétéroatomes : Al ; Si ; P.  $3 \text{C}_3\text{H}_6 + \text{Al} + 1,5 \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ .

### VARIANTES DES REACTIONS D'ALCYLLATION

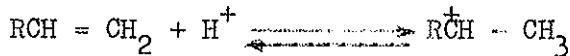
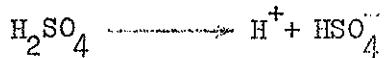


Dans les réactions 1,2,3 pour l'introduction de même alcyl  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--}$  sont utilisés des composés chimiques différents :  $\text{CH}_2\text{Cl} = \text{CH}_3$ ;  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Les composés chimiques qui sont utilisés pour l'introduction d'un tel ou tel alcyl s'appellent les agents d'alkylation. Les agents d'alcylation par définition sont des composés avec des liaisons non-saturées (oléfines, acétylène) où des composés avec les groupes fonctionnels actifs.

(acools, animes ; chloroderivés) dont la liaison chimique "groupe fonctionnel - alcyln" se décompose facilement. Pour faciliter la rupture de cette liaison on utilise les catalyseurs. Le choix du catalyseur dépend de la nature de l'agent d'alkylation et du type de la liaison alcylée (1 - 4).

Les catalyseurs d'alkylation se divisent en deux groupes principaux 1 ère groupe - l'acides protoniques :  $H_2SO_4$  ;  $H_3PO_4$  ; HF ; HCl. 2 ème groupe - acides appronotiques :  $AlCl_3$  ;  $Cl_3$  ;  $BF_3$  ;  $SbCl_3$  etc.

Le mécanisme d'action du catalyseur consiste à la formation d'ion carbonium.  
a) pour les olefins l'ion carbonium se forme à l'aide du proton de l'acide

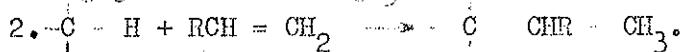


b) Pour les composés fonctionnels l'ion carbonium se forme à l'intermédiaire de la réaction du groupe fonctionnel avec le catalyseur.  $RCl + AlCl_3 \longrightarrow R^+ + AlCl_4^-$ . La formation de la liaison d'alkyl se passe avec dégagement de la chaleur. mais les caractéristiques énergétiques de la réaction sont déterminées par l'activité des agents d'alkylation et par la stabilité de la liaison d'alkyl dans le Tableau N3 cités les valeurs des effets thermiques de certaines réactions d'alkylation :

Tableau N3.

agent d'alkylation	la liaison décomposée	Effet thermique de la réaction KCal/mol	KJ/mol
$R - CH = CH_2$	Car - H	20 - 24	84 - 100
	Car - H	23 - 25	96 - 104
	O - H	12 - 25	50 - 63
$R - Cl$	Car - H	3 - 10	34 - 42
	O - H	0	0
	N - H	0 - 6	0 - 25
$R - OH$	O - H	5 - 10	21 - 42
	N - H	21 - 25	53 - 104
$CH = CH$	O - H	24 - 28	100 - 117

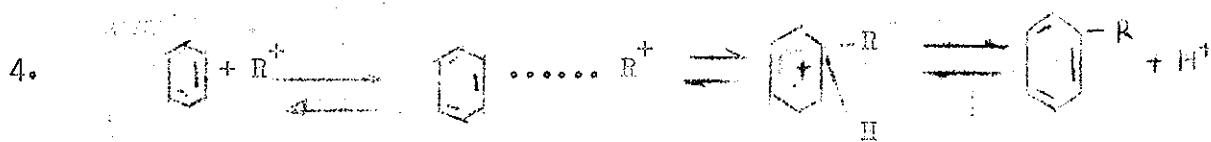
On doit tenir compte des valeurs des effets thermiques de la réactions au cours des réalisations expérimentales et de la protection des installations. Les plus importantes réactions en pétrochimie sont les réactions d'alkylation des hydrocarbures aromatiques dans le noyau et les réactions d'alkylation des hydrocarbures paraffiniques.



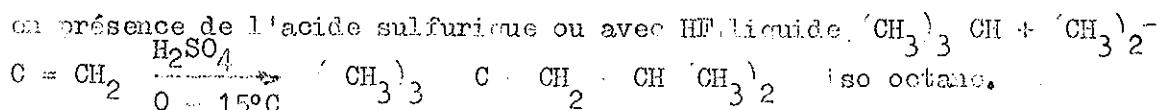
Le catalyseur le plus actif et le plus répandu des réactions d'alkylation des aromatiques est  $\text{AlCl}_3$  ce n'est pas  $\text{AlCl}_3$  qui est une matière active de la réaction mais son dérivé. Le complexe liquide forme en présence des traces de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{HCl}$  dégagé du cours de l'hydrolyse de  $\text{AlCl}_3$ .



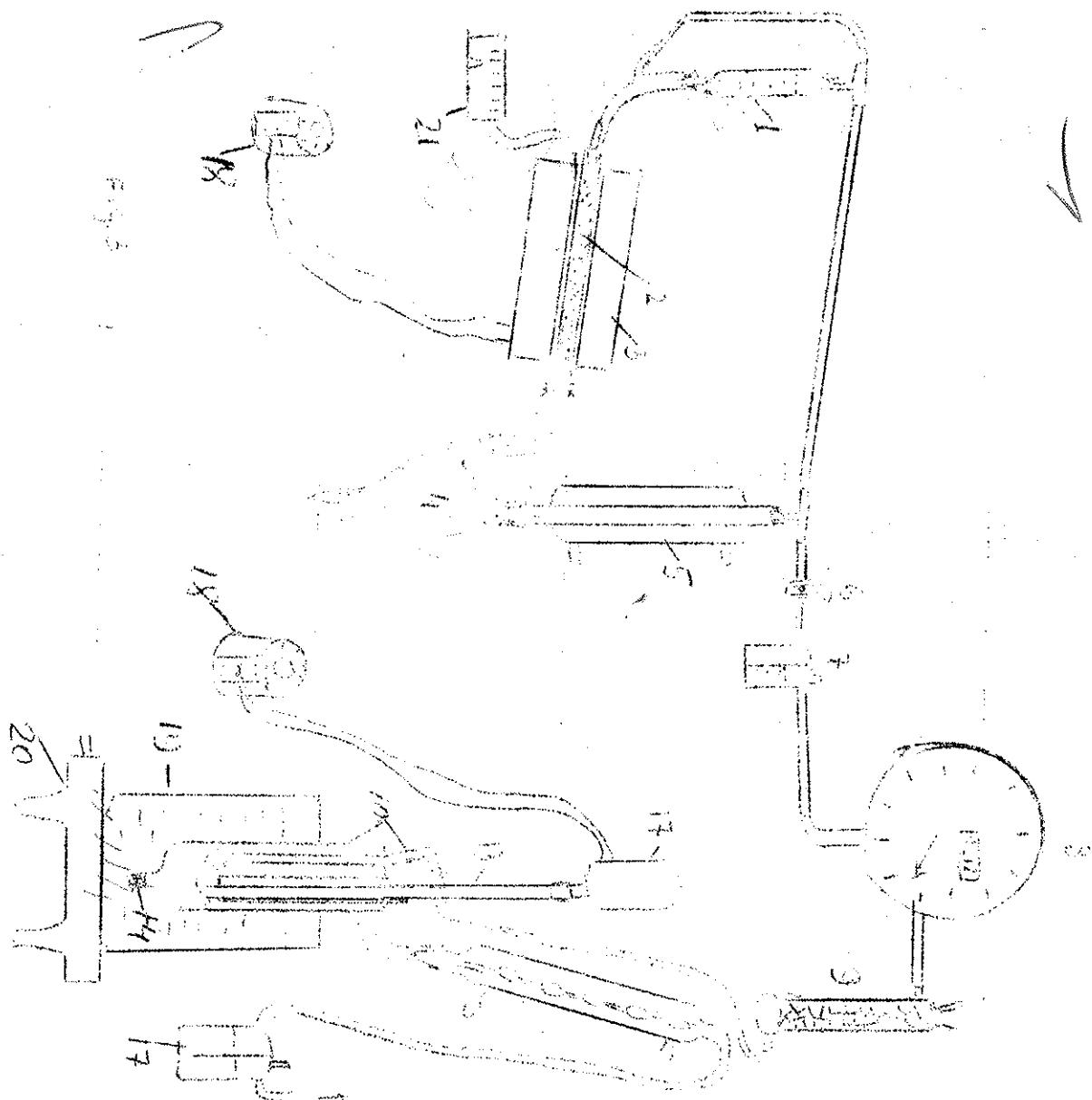
Puis l'ion carbonium agit sur le noyau aromatique avec la formation d'un complexe (intermédiaire) et avec la décomposition du proton.



La position de l'addition de l'alkyl sur le noyau est déterminée par la règle de formation de l'ion carbonium le plus stable (ion carbonium tertiaire > ion carbonium secondaire > ion carbonium primaire). Donc le propylène et le butylène donnent les alkyls secondaires, l'isobutylène donne l'alkyl tertiaire et uniquement l'éthylène donne l'alkyl primaire. Ethyl benzène est un produit intermédiaire de l'industrie qui sert pour fabrication du styrène - monomère du polystyrène, du caoutchouc et des matière plastiques. L'isopropylbenzène est un produit intermédiaire de l'industrie qui sert pour fabrication d'alpha-méthylstyrène monomère pour fabrication du polymère. L'isopropylbenzène est aussi utilisé pour fabrication du phénol et de l'acétone par oxydation. La réaction d'alkylation des paraffines joue un rôle considérable comme la méthode de fabrication de l'essence de haut indice d'octane. On l'obtient par récombineson catalytique des  $\text{C}_2$  -  $\text{C}_4$  paraffines et les oléfines à basse température qui favorise la formation de la liaison C - C. L'Alkylation des paraffines est réalisée en général.



L'iso octane est un composant de l'essence à haut indice d'octane. Au laboratoire pour réaliser une telle réaction d'alkylation le plus souvent on fait l'alkylation du benzène par le propylène ou par le butylène ceci en parallèle dans un autre réacteur par déshydratation d'un alcool correspondant. Le courant de gaz - olefine barbotte dans la couche du benzène en présence du catalyseur à base de chlorure d'aluminium. Puisque le rendement de l'iso-propylbenzène dépend du temps du contact du propylène avec le benzène il est nécessaire d'utiliser le réacteur d'alkylation de type colonne au lieu du ballon rond. (voir le schéma de l'installation Fig N3).



### Réactifs et appareillage.

Burette d'alimentation ; réacteur tubulaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  granulé ; pour la déshydratation de l'alcool ; four électrique (3) ; Récipient (4) Réfrigérant (5) Robinet à trois voies (6) ; compte bulles (7) ; compteur à gaz (8) ; Sécheur du propylène (9) ; Réacteur d'alkylation (10) avec agitateur (13) ; moteur électrique (17) ; Verre de chauffage (19) Résistance électrique (20) ; autotransformateur (18) ; milliampermètre (21) alcool isopropylique ; benzène ; chlorure d'aluminium.

### Mode opératoire.

La déshydratation de l'alcool isopropylique en propylène s'effectue à la  $t = 350 - 400^\circ\text{C}$ . Pour assurer le taux de conversion de l'alcool en propylène égale à 98% la vitesse spéciale ne doit pas dépasser  $0,5 \text{ h}^{-1}$ , où  $0,02 \text{ ml/sec}$  pour commencer le processus on branche le four (3). Pour chauffer le réacteur jusqu'à  $t = 350^\circ$ . On règle la température à l'aide de l'autotransformateur (18) et on la mesure par le milliampermètre (21).

La température du four ne doit pas dépasser  $400^\circ$ . Pendant le réglage du processus de déshydratation, on fait ressortir le propylène à l'atmosphère au moyen d'un robinet à trois voies (6). Puis on fait passer le propylène par le système. On met en marche l'agitateur du réacteur (13) avec une vitesse moyenne. Dans le réacteur préalablement, mettre 80 ml du benzène et 3 gr de  $\text{AlCl}_3$  déshydraté. Les paramètres du procédé doivent être écrit dans le tableau N4.

le temps de l'expérience min	Vitesse de l'alcool gout/sec	$t^\circ$ de four $^\circ\text{C}$	valeur de montre à gaz	$t^\circ$ de réacteur K
0 - 10	0,5/sec	350		50
10 - 20	0,5/sec	380		55
etc				

Pour activer l'alkylation on chauffe premierement le réacteur par l'eau chaude à la température  $50^\circ$ . Le propylène passe par le compteur (7), le compteur à gaz (8), le sécheur (9) rempli par  $\text{CaCl}_2$  calciné et entre dans le réacteur. Une partie de propylène non réagit est jetée à l'atmosphère. Après avoir fait passer toute la quantité de l'alcool (120 ml) on cesse l'alimentation et on débranche le four.

On verse le contenu du réacteur (10) dans la fiole, on le filtre. Le filtrat est distillé en trois fractions : 1) la fraction du benzène (P.I. = 85°C) 2) cumène (85 - 155°) 3) Polyalkylbenzène > 155°. Présenter les résultats de distillation dans le tableau N5. Calculer les indices du procédé suivant l'instruction.

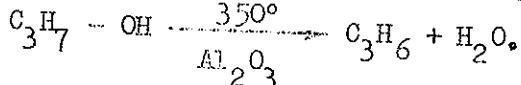
Calcul des indexés du procédé d'alkylation du benzène par le propylène

I Calcul du débit de l'alcool isopropylique.

Volume du catalyseur de déshydratation ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) =  $V_{\text{cat}}$  dans le tube catalyseur =  $1500 \text{ cm}^3$ . Vitesse spéciale de l'alcool recommandée :  $v_{\text{sp}} = 0,5 \text{ h}^{-1}$ . Débit de l'alcool par seconde ;  $s = \frac{V_{\text{cat}} \cdot v_{\text{sp}}}{3600} = 0,02 \text{ ml/sec.}$

Chargement des réactifs : benzène = 1 mol ; 78 g ; 89 ml.

Alcool isopropylique = 2 mol ; 120 g ; 150 ml. Temps d'écoulement de l'alcool =  $\frac{150}{0,02} = 7500 \text{ sec}$  où 2 h 5 min. Calcul du volume du propylène :



La déshydratation parfait donne 2 mol du propylène. 84 g, 44,8 l.

La quantité réelle du propylène mesurée par le compteur à gaz est égale à 40,4 l. La conversion de l'alcool est :  $\frac{40,4}{44,8} \cdot 100 = 90\%$ .

II Calcul de débit du benzène.

Résultat de distillation de l'alkylat.

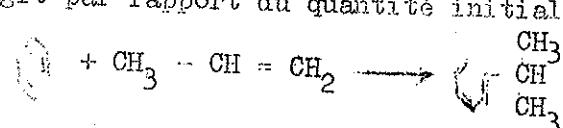
Tableau N 5.

Alkylat	g	% mas	Résultats	g	% mas
Alkylat	98	100	1 ère fraction 79 - 85° 2 ème fraction 85 - 155° 3 ème Residu dans le ballon de distillation 155°	43 34 21	

Teneur du benzène dans l'alkylat :  $\frac{43}{78} \cdot 100 = 55,2\% \text{ mol/V}$

(c'est la quantité du benzène non réagit par rapport du quantité initiale).

Rendement de l'isopropylbenzène :  $R_i$ .



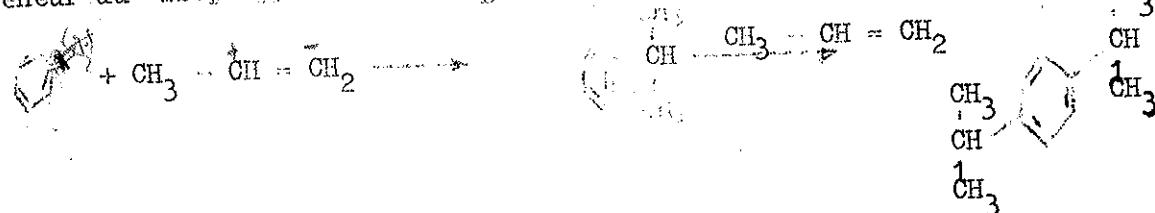
$$R_i = \frac{78 \cdot 34}{120} = 27,5 \text{ g où } 0,353 \text{ mol où } 35,3\%$$

78 = masse moléculaire du benzène

120 = masse moléculaire de l'isopropylbenzène

162 = masse moléculaire de diisopropylbenzène

Teneur du 'isopropylbenzène :  $R_D$



$$R_D = \frac{78 \cdot 21}{162} = 10,1 \text{ g ; } \frac{10,1}{162} = 0,062 \text{ mol.}$$

$$\text{Rendement du diisopropylbenzène : } \frac{0,062}{1} \cdot 100 = 6,2 \text{ %}$$

Le taux d'alkylation du benzène :

$$35,3 + 6,2 = 41,5 \text{ %}$$

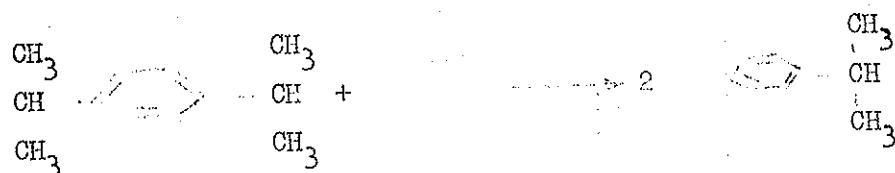
$$\text{Perte du benzène : } 100 - (41,5 + 55,3) = 3,2 \text{ %}$$

Calcul du taux d'absorption du propylène. Selon les réactions la quantité

du propylène absorbée est égale à :  $0,353 + 2 \cdot 0,062 = 0,477 \text{ mol}$

$0,477 \cdot 42 = 20,1 \text{ g ; } 0,477 \cdot 22,4 = 10,7 \text{ l. } \frac{10,7}{40,4} \cdot 100 = 26,5 \text{ %}$

Quantité du propylène non réagit :  $40,4 - 10,7 = 29,7 \text{ l. qui doit être recyclé}$   
 Quantité du propylène non réagit :  $40,4 - 10,7 = 29,7 \text{ l. qui doit être recyclé}$   
 dans le réacteur. Le dialkylbenzène est aussi revenu dans le réacteur pour  
 l'isomérisation selon la réaction.



Devoir :

1. Calculer le bilan matière du procédé.
2. Calculer les indices du procédé selon l'instruction
3. Calculer la quantité de la chaleur dégagée par la réaction et l'augmentation de la température de l'eau dans le verre (19), prenant 15 % de cette quantité apportée par le gaz.
4. Calculer le rendement d'isopropylbenzène pour le taux d'alkylation 50 % si le rapport des vitesses de formation d'isopropylbenzène et du diisopropylbenzène est égal à 5,5.

- 11 -

## TRAVAIL DE LABORATOIRE N 3.

### Préparation des catalyseurs.

Il existe différents procédés chimiques dont le déroulement se passe en présence de corps spéciaux dits "catalyseurs". Le procédé chimique qui se déroule sous l'influence du "catalyseur" est appelée catalyse.

La catalyse est la plus importante méthode en technologie chimique. On appelle "catalyse" l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques sous l'influence des catalyseurs. Les catalyseurs entrent en interaction différentes avec les corps réagissants mais ils n'entrent pas dans la composition des produits finaux. On peut diviser tous les catalyseurs en cinq groupes principaux :

1. Les métaux
2. Les oxydes, les sulfides et les selenides des métaux.
3. Les bases et les acides.
4. Les sels.
5. Les composés organiques.

En fonction de l'état physique du catalyseur on peut diviser les procédés catalytiques en deux types :

I. Catalyse homogène - le procédé dans lequel le catalyseur et les corps réagissants se trouvent en même phase physique. Par exemple, l'oxydation du méthane par l'oxygène en présence du monoxyde d'azote (catalyseur) tous les trois sont des gaz.

II. La catalyse hétérogène le procédé dans lequel le catalyseur et les corps réagissants se trouvent dans des phases physiques différentes. Par exemple, habituellement le catalyseur est un corps solide, les corps réagissants sont liquides ou bien gazeux.

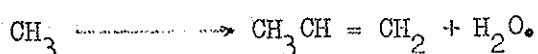
La quantité du catalyseur reste pratiquement constante dans ce procédé. Les grandes quantités de la charge peuvent être transformées à l'aide d'une petite quantité du catalyseur.

Les catalyseurs des procédés industriels doivent être très actifs. La réaction chimique peut de passer en quelques étapes. Le catalyseur influe sur ces étapes d'une façon différente. C'est pourquoi le sens de la réaction peut être changé sous l'influence du catalyseur, c-à-d, la sélectivité du procédé change. Par exemple, la réaction de décomposition de l'alcool isopropylique a deux directions :

1. La déshydrogénéation avec la formation de l'acétone et l'hydrogène.



2. La déshydratation avec la formation du propylène et de l'eau.  $\text{CH}_3\text{CH(OH)}$



Si on ajoute dans le procédé l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) la première réaction est prédominante.

Si on ajoute dans le procédé l'oxyde d'aluminium nous avons la deuxième réaction. L'activité et la sélectivité du catalyseur peuvent être changées par l'introduction dans le catalyseur de certains additifs "dits promoteur". Si ces corps (additifs) diminuent la vitesse de la réaction et donc l'activité du catalyseur on les appelle "poisons catalytiques".

L'activité du catalyseur dépend essentiellement de la méthode de préparation du catalyseur. Il est connu que les réactions chimiques se déroulent sur la surface des catalyseurs hétérogènes c'est pourquoi il est très important d'avoir une surface catalytique bien développée. Le catalyseur doit être poreux. Habituellement la substance du catalyseur (la masse active) est mise sur le porteur solide.

La méthode de préparation du catalyseur doit être bien élaborée. Lors de la préparation du catalyseur, on suit strictement l'instruction technique de cette méthode. Après avoir préparé une portion de contrôle, il faut essayer l'activité et la sélectivité du catalyseur. Après ces expériences d'essai on produit toute la quantité nécessaire de catalyseur.

#### METHODES DE PREPARATION DU CATALYSEUR.

Les catalyseurs actifs sont formés souvent au cours du déroulement de la même réaction chimique. Dans ce cas on introduit dans la zone réactionnelle les substances initiales du catalyseur. Par exemple, le chlorure d'aluminium — catalyseur d'alkylation en réagissant avec le HCl se transforme dans la zone réactionnelle en complexe actif selon la réaction :  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}^+(\text{AlCl}_4^-)$ . La fabrication des catalyseurs solides, hétérogènes exige une technologie plus complexe. Les catalyseurs solides à cause des raisons économiques, ou en vue d'augmentation de la surface spécifique et de la stabilité mécanique sont préparés avec l'utilisation d'un porteur inerte, tel que : oxyde d'aluminium granulé, charbone actif, bioxyde de silicium etc.

La masse active peut être présipitée sur la surface active du porteur. Par l'évaporation du solvant ; ou elle peut être précipitée aussi de la solution à l'aide du précipitant.

A titre d'exemple citons la préparation du catalyseur de la déshydrogénéation des hydrocarbures - le trioxyde de molybdène sur l'alumine ( $\text{MoO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 20 : 80$ ). On prépare la solution du molébdate d'ammonium de la concentration correspondante  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , puis on prépare sa mélange avec l'hydroxyde d'aluminium. On vaporise le solvant, puis on forme les graines 1,5 ~ 3 mm, ensuite on secoue les graines à la  $t^\circ = 110^\circ$  jusqu'au poids constant. La dernière étape de préparation du catalyseur est la calcination du catalyseur avec. La décomposition du sel selon l'équation suivante..... L'hydroxyde d'aluminium perd de l'eau en se transformant en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{500^\circ} 6 \text{NH}_3 + 7 \text{MoO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}.$$

Par ces méthodes — 1) précipitation et calcination ou 2) impregnation et évaporation sont obtenues de nombreux catalyseurs hétérogènes.

I Préparation du catalyseur à base de l'oxyde de vanadium pour l'oxydation des hydrocarbures aromatiques.

La méthode de préparation du catalyseur —  $\text{V}_2\text{O}_5$  est basée sur la décomposition thermique de sel — monovanadate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Lors du traitement thermique le sel se décompose en donnant l'oxyde de vanadium, l'ammoniac et l'eau.  $2 \text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{t^\circ} 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5$ . Lors du chauffage du sel, l'ammoniac et l'eau formées se dégagent et  $\text{V}_2\text{O}_5$  reste sous forme d'une poudre. L'oxyde de vanadium comme catalyseur doit être préparé sous forme de graines ou de billis, de diamètre 2 ~ 5 mm. Pour cette raison, avant de décomposer le sel on prépare une pâte qui est un mélange d'une partie de la substance pour lier la poudre de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en état solide.

#### Mode opératoire.

Un morceau d'argile se est frotté avec le frottoir pour être transformé en poudre. Ensuite on le filtre à l'aide d'un tamis de laboratoire. 30 grs de fraction de dimension 0,2 mm de la poudre d'argile sont mélangés avec 70 grs de poudre de l'oxyde de vanadium ce mélange est bien agité. Après avoir obtenu la poudre homogène on ajoute de l'eau distillée et on prépare une pâte à modeller. Quand la pâte devient assez élastique, on la forme en cylindre de diamètre 3 ~ 3,5 mm. et de la hauteur 4 ~ 5 mm. Laissez le catalyseur brut à l'air pendant 30 min, ensuite continuez le séchage du catalyseur dans le moufle ~ 1 heure à la température 100°C. La dernière étape de préparation du catalyseur est un traitement thermique à la  $t^\circ = 700^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. Après avoir terminé cette opération on laisse le catalyseur refroidir dans le moufle.

Ensuite on calcule la teneur en masse active dans le catalyseur

Exemple de calcul :

Le poids de l'argile — 30 grs

Le poids du sel — 70 grs

Le sel se décompose d'après l'équation (3).

Deux mols de sel (232 g) donne une mole de  $V_2O_5$  (182 g), alors 70 grs du sel donne (55 g) de l'oxyde de vanadium. Dans le catalyseur se compose de 55 g de  $V_2O_5$  et de 30 grs d'argile. Ça fait  $\frac{55}{85} \cdot 100 = 67\%$  de la masse active dans le catalyseur.

II Détermination de l'activité du catalyseur.

Cette méthode est basée sur la réalisation d'un procédé d'oxydation du benzène dans les conditions standardisées. Après avoir oxydé le benzène on fait le titrage de la solution aqueuse d'anhydride maleique obtenue. Puis on compare les résultats. Le schéma de l'installation est illustré par la fig 9. La pièce principale de l'installation est le four tubulaire (2) composé d'un tube catalytique en quartz (1). Une portion du catalyseur d'essai ( $30 \text{ cm}^3$ ) est mise dans le tube. On installé dans le tube à travers un bouchon une rallonge (21) pour faire passer de l'air qui est pompé par la pompe à l'air (19) à travers un séparateur (20), pour éviter le passage de l'huile de pompe. On a fixé également une ampoule à robinet (5) pour doser le benzène.

L'extrémité du tube catalytique est munie d'un absorbeur à l'eau (13) dans lequel s'absorbent les produits de la réaction.

Le chauffage du four est effectué par un courant électrique. Le voltage du courant électrique est réglé par l'autotransformateur (16). L'aiguille de celui-ci est mise tout d'abord à la position de 40V. Quand la température du four s'approche de  $100^\circ\text{C}$  on règle l'aiguille à la position de 80 V\*. La température de chauffage est mesurée par le thermocouple (17) et le milliampermètre (18).

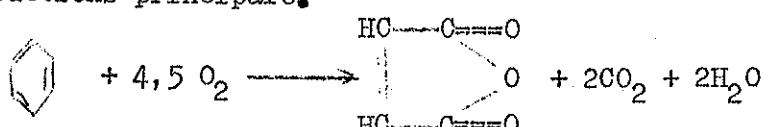
Mode opératoire. Brancher le four de l'installation. La position de l'aiguille de l'autotransformateur est 40V. Après avoir chauffé le four jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  on déplace l'aiguille à la position 80V. Quand la température s'approche de  $350^\circ$  on fait passer l'air à travers le système de l'installation. Le débit de l'air est égal à 42 l/h ou  $0,7 - 0,1 \text{ l/min}$ . Quand la température devient  $550^\circ\text{C}$  on dose le benzène avec une vitesse 1 g/5sec. Et on maintient la température dans l'intervalle  $530 - 570^\circ\text{C}$  à l'aide de l'autotransformateur.

\*) on interdit catgoriquement le dépassement du chiffre 80V sur l'echelle de l'autotransformateur. Lorsque le benzène sera complètement passé, on verse la solution aqueuse de l'absorbeur dans la fiole conique à pesée et on détermine la concentration de l'auhydride et les indices du procédé (voir l'exemple).

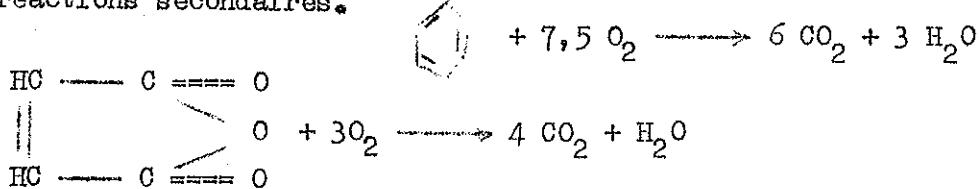
Exemple.

Le benzène se transforme dans le procédé selon les réactitons suivantes.

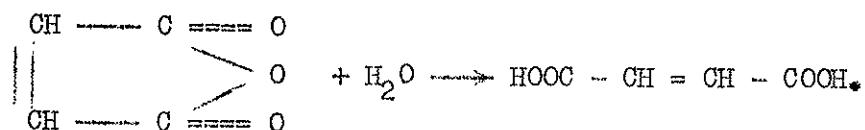
La réactions principale.



Les réactions secondaires.



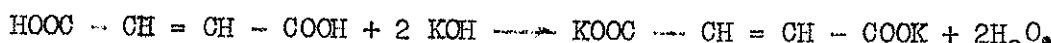
L'auhydride s'absorbe par l'eau en formant l'acide moléique



Calcule de nombre théorique de l'acide. Le nombre théorique d'acide est la quantité de mg de KOH qui est nécessaire pour neutraliser un gramme de l'acide chimique pur.

Le nombre théorique d'acide est une constante pour chaque acide individuel.

La masse moléculaire de l'acide moléique est 98. Pour la neutralisation d'une mole d'acide est nécessaire d'avoir 2 moles de KOH où bien 112000 mg.



Alors, le nombre théorique d'acide sera :  $\frac{P}{M} = \frac{112000}{98} = 1142,9 \text{ mg KOH}$

P = le poids en milligramme de 2 mole de KOH. M = la masse moléculaire de l'acide moléique : 72,80 = le poids du verre avec la solution

$$\frac{35,00}{37,80 \text{ g}} = \text{le poids du verre vide}$$

On détermine le nombre d'acide de la solution d'après la formule  $N_A = \frac{a \cdot K}{P}$ .

a = ml de KOH, 0,5 N

K = le titre de la solution

P = la masse de l'échantillon, en g.

N.A. Expérimental : N.A. = 40 . Mg .  $\frac{\text{KOH}}{\text{g}}$

Quantité de l'acide maleique obtenue :

$$37,8 \cdot 40 = 1512 \text{ mg de KOH.}$$

~~1512~~ <sup>1163</sup>  
~~72000~~ 0,01328 mole, où 0,01328 = 1,555 g/h pour  
25 cm<sup>3</sup> du catalyseur. Ce que donne 61,7 kg/h.m<sup>3</sup>

Devoir :

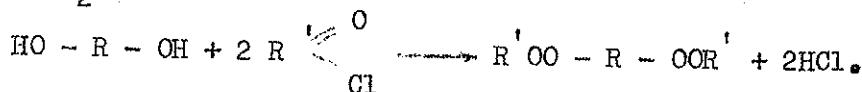
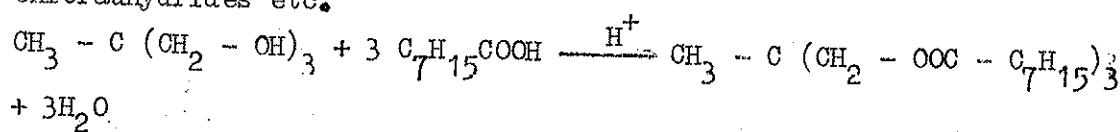
1. Selon le devoir du professeur préparez un catalyseur de teneur en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> indiquée.
2. Remplir le tube catalytique de l'installation par ce catalyseur.
3. Estimer l'activité du catalyseur selon l'instruction, faire le calcul.

TRAVAIL DE LABORATOIRE N 4.Obtention des plastifiants.

Les plastifiants sont les produits techniques importants, utilisés pour la modification des propriétés des divers matériaux de polymères. Les plastifiants sont des molécules grandes des substances avec les liaisons d'esters complexes telles que ester éthylique de l'acide sébacique, dibutylphthalate etc. La liaison d'estér dans la molécule du plastifiant assure une basse barrière énergétique de rotation des certains groupes de la molécule, ce que fait ensemble la molécule plus flexible.

Les molécules du plastifiant pénètrent entre les chaînes du polymère. Elles jouent un rôle "des charnières et des amortisseurs" sous flexion du corps de polymère et elles assurent une assez haute flexibilité aux matières plastiques. L'exigence principale au plastifiant — il doit se dissoudre avec le polymère dans une phase.

Les méthodes de la production des plastifiants sont les méthodes de la production des esters complexes. Ils peuvent être obtenus selon la réaction d'esterification des acides ou leurs anhydrides avec les alcools ou glycols. Ils peuvent être obtenus aussi par la condensation des alcools avec les chloranhydrides etc.



La technologie de production des plastifiants consiste à la réalisation du procédé en présence des corps — absorbants de l'eau ou bien à l'élimination des sous-produits de la réaction. Ces principes sont prêts au cours de la réalisation du travail pratique en laboratoire.

Pour le travail d'étude on prend les acides bifonctionnels (anhydrides) et les alcools  $\text{C}_4 - \text{C}_9$ , ou bien les glycols et les acides monofonctionnels (anhydrides)  $\text{C}_6 - \text{C}_9$ . La réaction se déroule en présence d'un catalyseur — l'acide minéral fort ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ ) avec l'élimination continue de l'eau formée sous forme d'un azeotrope avec l'excès de l'alcool. Les vapeurs se condensent, l'eau s'accumule dans le piège à l'eau et la couche supérieure de l'alcool revient dans la réaction. Pour ce but on prend habituellement une double quantité de l'alcool par rapport de l'acide ou de l'anhydride.

La réaction d'estérification de l'auhydride phthaleique se passe en deux étape :



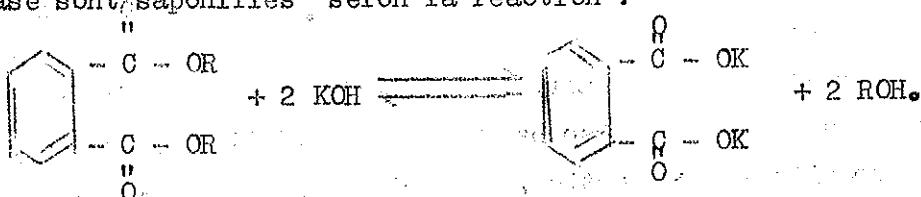
Cette équation montre qu'une mole de l'auhydride degage 1 mole de l'eau.

Si on utilise l'acide bifonctionnel, il donne 2 molés de l'eau. Ce facteur est utilisé pour le contrôle du processus d'estérification. L'augmentation du niveau de l'eau dans le piège indique le déroulement du procédé d'estérification. L'arrêt du dégagement de l'eau dans le piège indique la fin de la réaction. La détermination du taux d'estérification est réalisée par l'analyse du nombre d'acide et du nombre d'estère de la masse réactionnelle. Le nombre d'acide N.A. Montre la concentration restante de l'acide dans la masse. Le nombre d'ester N.E. Montre la concentration du plastifiant formé.

Les nombres d'acide et d'ester peuvent être obtenus par la méthode de calcul au par l'expérience à base de la réaction de neutralisation. Une mole de chaque acide monofonctionnelle pur où une mole de chaque ester exige une mole (56000 mg) de KOH. Donc pour la neutralisation d'un gramme de l'acide pur ou pour saponifier un gramme de l'ester pur la quantité de mg de KOH est déterminée par la relation :  $\frac{56000}{M.M.}$ , M.M. = est masse moléculaire de l'acide ou de l'ester analysé.

La technique de détermination du nombre d'acide et du nombre d'ester est écrit dans le travail N 5 Obtention des acides gras".

Les esters complexes des acides bifonctionnels pendant l'interaction avec la base sont saponifiés selon la réaction :



C - A - d, pour une mole d'ester est nécessaire 2 moles de KOH.

Le procédé de l'abtention du plastifiant est réalisé dans un ballon à trois cals (1). On a installé à travers un col central un agitateur (2). On a fixé également un réfrigerant à reflux (3) et un piège à l'eau (4) dégagée au cours de la réaction. Le chauffage du ballon est effectué par la résistance électrique (5). (Fig 5).

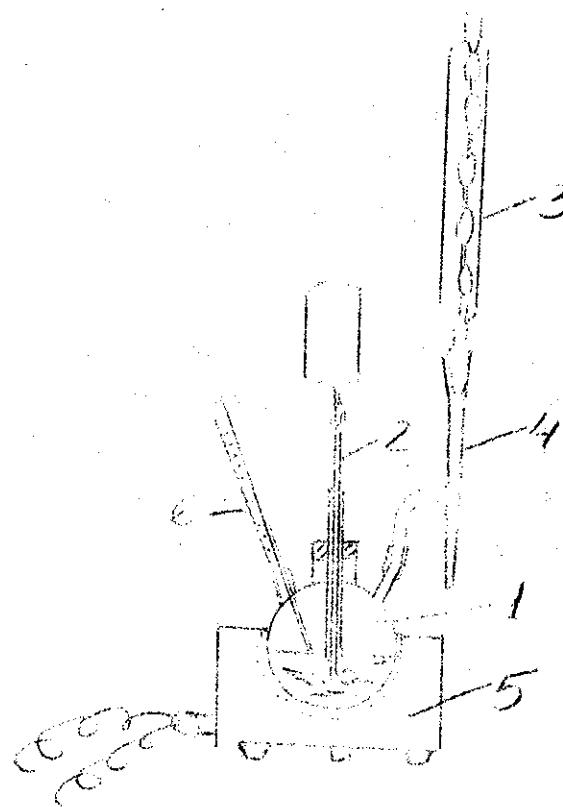


fig 5. Installation d'estérification.

Réactifs et appareillage.

On prépare dans ce travail un plastifiant - le dibutylphthalate.

1. Anhydride phthalique ~ 0,25 M ; 37 g ; 2. Alcool butylique (amilique) ~ 0,5 M ; 66 g ; 3. KOH 0,1 N ; KOH 0,5 N ; HCl 0,5 N ;  $H_2SO_4$  ~ concentré ; installation d'estérification. Fig 5 ; fiole conique à 250 ml (4 pieces) ; petits verres (4 pièces) ; bain marie ; pipette (2 pièces).

On met dans le ballon (1) 37 g de l'anhydride phthalique, 66 g de l'alcool butylique, 1 ml du catalyseur ~  $H_2SO_4$  concentré, chauffer cette masse jusqu'à t° d'ebullition de l'alcool. L'apparition de l'eau dans le piège indique le début de la réaction. On continue le procédé jusqu'à l'arrêt de l'augmentation du niveau de l'eau dans le piège. Après avoir terminé la réaction prendre deux pries d'essais parallèles dans les petits verres pesés préalablement. Faire le titrage tout d'abord pour déterminer le nombre d'acide, puis avec cette prise d'essai déterminer le nombre d'estér calcule selon les équations suivantes : les nombres d'acide et d'estér

$$N.A. = \frac{5,61 \cdot a \cdot K}{g} \quad NE = \frac{28,05 (b_1 - b_2) \cdot K_1}{g}$$

5,61 ; 28,05 .. teneur en mg de KOH dans un ml de solution 0,1 N et 0,5 N correspondantes. A .. nombre de ml de KOH 0,1 N qui est nécessaire pour neutraliser des acides libres dans une prise d'essai de la masse "g" gr  
 $b_1$  .. nombre de ml de solution HCl 0,5 N qui est utilisée pour neutraliser 25 ml de KOH 0,5 N

$b_2$  .. nombre de ml de solution HCl 0,5 N qui est utilisée pour neutraliser le reste de KOH 0,5 N après avoir saponifié les esters dans la prise d'essai.  
 $K$  ;  $K_1$  .. Coefficients de correction sur la concentration des solutions utilisées. Après avoir obtenus les résultats de l'analyse peser la masse du plastifiant et calculer sa composition selon cette exemple :

#### Exemple de calcul.

La masse du plastifiant après la réaction est égal à 105 g.

#### 1. Résultats d'analyse.

$$N \cdot A_1 = 8 ; \quad N \cdot A_2 \text{ moyenne} = 14,2.$$

$$N \cdot A_2 = 20,4.$$

$$N \cdot E_1 = 263 \quad N \cdot E \text{ moyenne} = 272.$$

$$N \cdot E_2 = 281$$

2. Calcul du nombre d'acide de la masse avant la réaction. Pour neutraliser une mole de l'anhydride selon la réaction est nécessaire  $56000 \times 2 = 112000$  mg de KOH.

Si on prend pour la réaction 40 g de l'anhydride (0,273 mol) et 65 g de l'alcool, ensemble :  $40 + 65 = 105$  g

1. La quantité de mg de KOH pour la neutralisation de 40 g de l'anhydride sera :

$$\frac{1120000 \cdot 40}{148} = 30270 \text{ mg de KOH}$$

148 .. la masse moléculaire de l'anhydride.

2. Le nombre d'acide de la masse ou le nombre de mg de KOH pour neutraliser 1 g de cette masse dans le moment initial sera :

$$\frac{30270}{105} = 288,3 \text{ Mg KOH}$$

3. Le taux d'estérification selon le nombre d'acide initial et final sera :

$$100\% - \frac{14,2}{288,3} \cdot 100 = 95\%$$

Alors, le poids de l'anhydride restant :  $\frac{5 \cdot 0,273}{100} = 0,0136 \text{ mol.}$   
 où  $148 \cdot 0,0136 = 2,0 \text{ g.}$

0,273 mol .. la masse initial de l'anhydride.

4. La quantité de l'estér forme :  $\frac{0.273 \cdot 95\%}{100} = 0.259 \text{ mol}$

où  $0.259 \cdot 278 = 72.2 \text{ g.}$  278 = la masse moléculaire de l'estér.

5. La quantité de mg de KOH pour saponifier 0,259 mole de l'estér sera :

$$112000 \cdot 0.259 = 29000 \text{ mg.}$$

6. Le nombre d'estér à calculer :  $\frac{29000}{105} = 276.$  Comparer avec résultat d'analyse (272).

7. La quantité de l'alcool dans la masse après la réaction.

$72.2 + 2.0 = 74.2 \text{ g}$  (la masse de l'anhydride et de l'estér)

Poids de l'alcool :  $105 - 74.2 = 30.2 \text{ g.}$

Il est nécessaire : 1. laver la masse réactionnelle par l'eau avec  $0.0136 \times 2 = 0.0273 \text{ mole de KOH}$  pour neutraliser l'anhydride restant.

2. Chasser 30.2 g de l'alcool. Le reste de la masse sera le plastifiant pur.

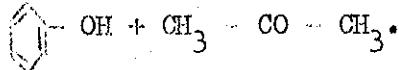
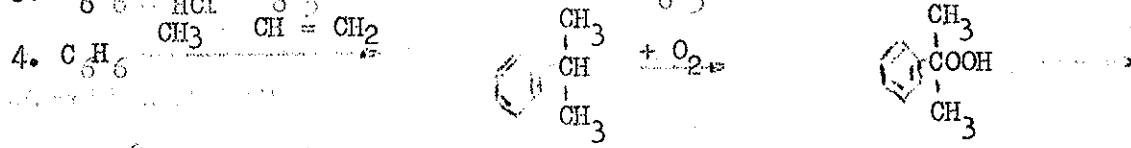
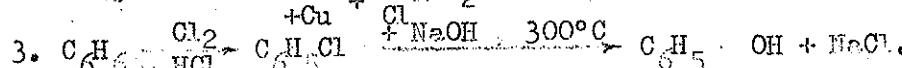
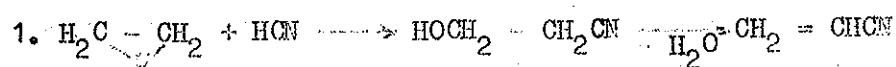
Devoir :

1. Réaliser l'expérience selon l'instruction.
2. Pesaer la masse après l'expérience.
3. Déterminer les nombres d'acide et d'estér dans les prises d'essais parallèles.
4. Calculer la composition de la masse réactionnelle selon les nombres d'acide et d'estér.

## TRAVAIL DE LABORATOIRE N. 5.

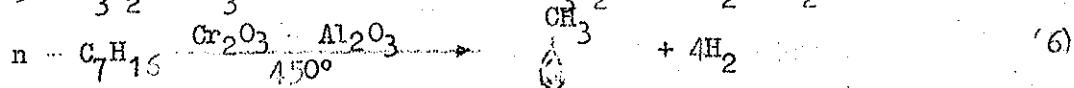
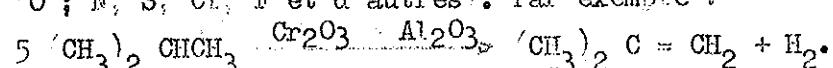
Procédés d'oxydation dans la synthèse pétrochimiqueThéorie des procédés d'oxydation des hydrocarbures.

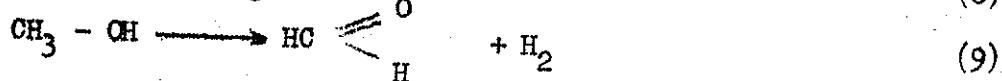
Les procédés d'oxydation sont l'une des méthodes d'obtention des dérivés oxygénés des hydrocarbures. Les dérivés oxygénés jouent un rôle considérable dans la synthèse organique et dans la technologie chimique. Ils ont un rôle important grâce au groupe réactionnel qui permet de les utiliser comme produits intermédiaires pour la synthèse des produits finaux. Il faut noter qu'il existe de nombreuses réactions d'oxydation dont les hydrocarbures sont capables. Ce phénomène permet d'utiliser des procédés d'oxydation pour le traitement primaire des hydrocarbures pétroliers. Les prix modérés des divers agents d'oxydation, immobilité des procédés déterminent leurs avantages économiques par rapport aux autres méthodes de la synthèse des mêmes produits techniques. Par exemple, on peut synthétiser l'acrylonitrile et le phénol par quelques méthodes :



La synthèse du phénol et de l'acrylonitrile selon les réactions (1) (4) est plus avantageuse du point de vue technique, économique.

L'oxydation dans la chimie des corps organiques n'a pas une signification précise comme dans la chimie minérale. La réaction de formation d'une nouvelle liaison d'un élément avec l'hydrogène s'appelle presque toujours réduction. Au contraire, les réactions de l'élimination de l'hydrogène sont réactions d'oxydation. Elles sont des réactions de formation de double liaison, réactions de formation des liaisons entre le carbone et l'élément négatif ('O ; N, S, Cl, F et d'autres). Par exemple :

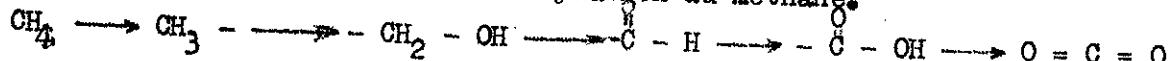




Toutes les réactions citées sont les réactions d'oxydation au point de vue de la méthode iono - électronique de composition des équations d'oxydo-réduction. Les réactions (7), (8) qui se déroulent avec formation d'une nouvelle liaison - C - élément négatif sont des réactions très exothermiques. Dans ce paragraphe, nous ne considérons que les problèmes d'oxydation de haute importance pour l'industrie de pétrochimie, telles que les réactions l'intéraction de carbone avec l'oxygène élémentaire ou avec d'autre source de l'oxygène. Toutes les réactions de ce type se caractérisent par un grand effet exothermique. Ce facteur doit être prévu pendant la construction des installations des procédés d'oxydation.

L'oxydation complète des hydrocarbures est la combustion en gaz carbonique et l'eau. Tous les procédés d'oxydation de pétrochimie sont des procédés d'oxydation incomplets, arrêtés sur une étape intermédiaire.

Et tous les produits d'oxydation se caractérisent de divers taux d'oxydation. Exemple d'augmentation du taux d'oxydation du méthane.



\*) réaction (9) d'oxydation par réduction se passe avec l'absorption de la chaleur. La direction du taux d'oxydation des corps organiques est un problème actuel et pratique. Mais ce problème n'est pas encore réalisé complètement. Pour ce but, on utilise les catalyseurs et les conditions différentes de directions des procédés d'oxydation des hydrocarbures.

En pratique, les procédés d'oxydation peuvent être réalisés à basse ou à haute température, dans la phase liquide ou gazeuse, en présence d'un catalyseur homogène ou hétérogène. On peut réaliser l'oxydation, par l'oxygène de l'air, par l'ozone ou par un agent d'oxydation riche d'oxygène, comme l'acide nitrique, permanganate de potassium, l'anhydride chromique etc.

#### Oxydation des hydrocarbures paraffiniques.

Ils s'oxydent habituellement en phase liquide dans l'intervalle de température de 100 à 250°C sous pression correspondante pour assurer l'état de phase liquide. L'oxydation peut se dérouler avec ou sans catalyseur, par exemple : l'acétate de cobalte pour oxydation du butane ; les sels de manganèse des acides gras pour l'oxydation de paraffine pétrolière.

Le procédé d'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est une réaction en chaîne des radicaux libres avec la formation d'un premier produit moléculaire - hydroperoxyde. L'oxydation est initiée par les radicaux libres de type  $R^{\bullet}$ , introduits dans la zone de la réaction au début du procédé.

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$$

L'oxygène moléculaire de l'air n'oxyde pas directement l'hydrocarbure à cause de l'énergie élevée d'activation de cette réaction mais il agit sur le radical  $R^{\bullet}$  en formant  $ROO^{\bullet}$ , celui-ci agit sur l'hydrocarbure avec formation d'hydroperoxyde et la génération des radicaux libres.

$$R^{\bullet} H + ROO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + ROOH$$

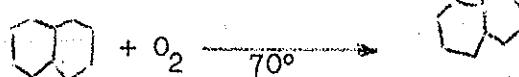
A la température plus 100°C les hydroperoxydes se décomposent vite, dont les produits de décomposition sont des produits moléculaires et des radicaux libres. La concentration de radicaux libres augmentent avec la température du procédé et l'oxydation devient autocatalytique.

On peut prévoir l'activité de certains hydrocarbures et leurs atomes dans les réactions d'oxydation en se basant sur la facilité de rupture des liaisons C - H de divers hydrocarbures. La liaison C - H de l'atome de carbone tertiaire s'oxyde plus facilement. Et les hydroperoxydes tertiaires se forment avec des rendements considérables.



Hydroperoxyde de butyl tertiaire.

Initiateur OOH



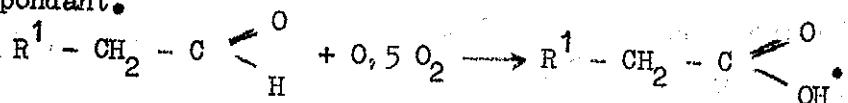
Hydroperoxyde de décaline, 2 ème place selon la facilité de formation des peroxydes occupent des atomes de carbones secondaires des hydrocarbures. Les atomes de carbones primaires des hydrocarbures s'oxydent avec certaines difficultés. Ils exigent un haut niveau de l'énergie d'activation. On peut examiner comme l'exemple les étapes d'oxydation de paraffine pétrolière en acides gras.

#### Oxydation de paraffine en acides gras.

Ce procédé joue un rôle considérable dans l'industrie de production des détergents synthétiques. Il se déroule en présence d'un catalyseur - sel de manganèse des acides gras. On peut présenter schématiquement le processus radicalaire d'oxydation sous forme des stades suivants :

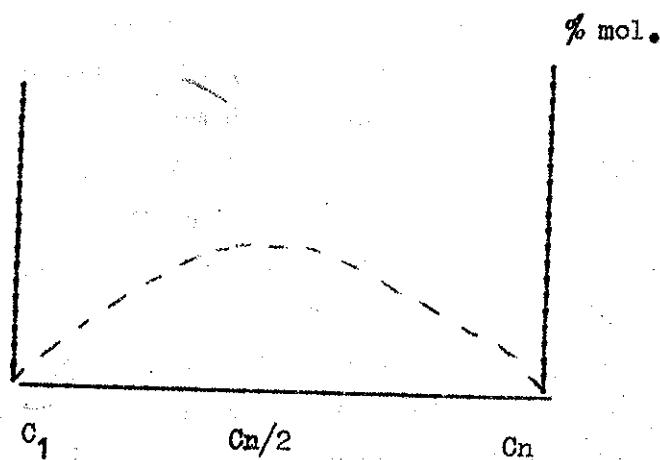
- a)  $R - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 R^1 + \text{O}_2$
- b)  $R - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - R^1 - (\text{hydropéroxyde})$   
 $\downarrow \text{OOH}$
- c)  $R - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - R^1$  alcool secondaire  
 $\downarrow \text{OH}$
- d)  $R - \text{CH}_2 - \overset{\underset{\text{O}}{|}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - R^1 \xrightarrow{\text{O}_2} R - \text{CH}_2 - \overset{\underset{\text{O}}{|}}{\text{C}} \left( \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \right) - R^1 \xrightarrow{\quad} \alpha\text{-cétohydroperoxyde.}$   
 cétone
- e)  $\text{RC} \left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} \right) + R^1 - \text{CH}_2 - \overset{\underset{\text{O}}{|}}{\text{C}} \left( \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \right)$

Les cétones sont des produits plus stables par rapport aux alcools secondaires. L'étape suivante d'oxydation des cétones se passe dans la position  $\alpha$  avec la formation des  $\alpha$ -cétopéroxydes, qui se décomposent, avec la rupture de la liaison C-C (voir position (d)). L'aldehyde formé avec grande vitesse en acide correspondant.



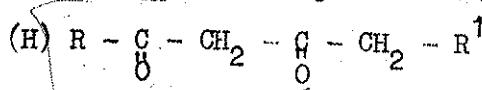
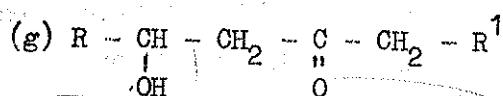
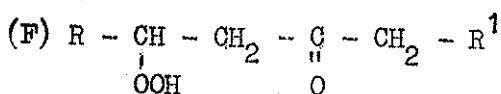
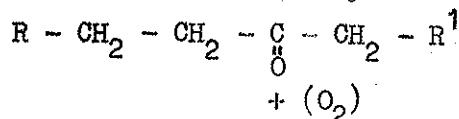
Donc, un hydrocarbure paraffinique de "n" atomes de carbone se transforme avec rupture de liaison C-C en deux acides gras dont le nombre d'atomes de carbone sommaire est égal à celui d'hydrocarbure initial  $C_m + C_k = C_n$  où n = le nombre d'atomes de carbone d'hydrocarbure initial M = et K = le nombre d'atome de carbone des acides gras obtenus.

Les atomes de carbone secondaire se distinguent aussi par la différence de l'énergie d'activation pour l'attaque de l'oxygène. La capacité d'oxydation des atomes de carbone secondaire dans la molécule linéaire augmente de l'extrême vers le milieu et porte le caractère parabolique (fig 6).

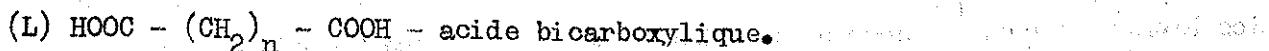
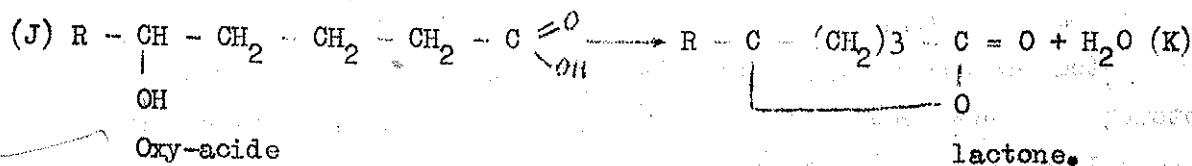
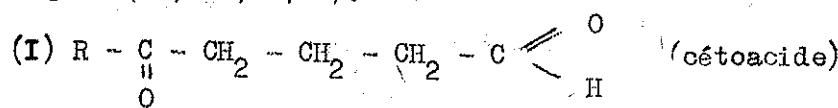


On peut imaginer la formation des produits secondaires comme une déclinaison de schéma appliquée, (a - e).

En réalité, si le cétone s'oxyde dans les positions B, etc, les cétohydroperoxydes formés ne se décomposent pas avec rupture de la liaison C-C comme dans l'étape (e). Le groupe de peroxyde se transforme selon la position (c) et (d) en formant oxy-cétone et dicétone (g, h)



Les acides formés peuvent aussi prendre part dans les étapes d'oxydation suivantes en formant cetoacides, oxyacides, lactones et diacides carboxylique. (I, J, K, L).



Dans ce procédé - hydroperoxydes, alcools secondaires, cétones sont considérés comme produits intermédiaires de formation des acides gras.

Des composés bifonctionnels, tels que, oxy-cétones, glycols, dicétones, diacides sont considérés comme produits de l'oxydation secondaire ou produits latéraux. Le rendement de ces produits latéraux augmente brusquement avec l'augmentation de la température d'oxydation et l'augmentation de taux d'oxydation de la parafinne initiale. Voilà pourquoi la température du procédé d'oxydation être minimale et le taux d'oxydation n'est pas profond.

Comme on a exposé les produits d'oxydation sont un mélange complexe des dérivés oxygénés qui se diffèrent par le taux d'oxydation.

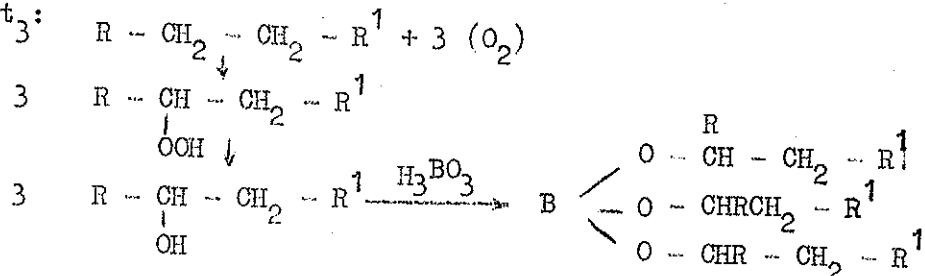
La direction du procédé chimique d'oxydation consiste l'obtention d'une telle ou telle classe de composés oxygénés, <sup>comme exemple</sup> d'un procédé dirigé, citons le processus de formation des alcools secondaires par l'oxydation directe de paraffine.

en présence de l'acide borique.

#### OXYDATION DIRECTE DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES EN ALCOOLS SECONDAIRES.

Ce procédé se déroule sans catalyseur à la température 165°C selon le mécanisme radicalaire analogiquement à celui cité au-dessus, la méthode consiste à l'addition dans la réaction d'une faible quantité ( 5% mas) de l'acide borique par rapport du poids des hydrocarbures. Cette acide transforme des alcools formés en borates stables contre à l'oxydation.

Le procédé d'obtention des alcools secondaires peut être présenté par le schéma suivant :



Les borates formés ont une haute température d'ébullition ce que permet d'éliminer à la fin du procédé d'oxydation la paraffine restante et les autres produits d'oxydation. Les borates purs obtenus par cette opération s'hydrolyse par l'eau bouillante en formant les alcools secondaires sous forme d'une couche huileuse supérieure. On les sépare, et la couche aqueuse est évaporée pour la régénération de l'acide borique.

Une autre méthode de direction de la sélectivité du procédé d'oxydation est l'utilisation des différentes réactivités de l'oxydation des atomes de carbones primaires secondaires et tertiaires. Un tel procédé est l'oxydation de l'isopropylbenzène selon l'atome de carbone tertiaire.

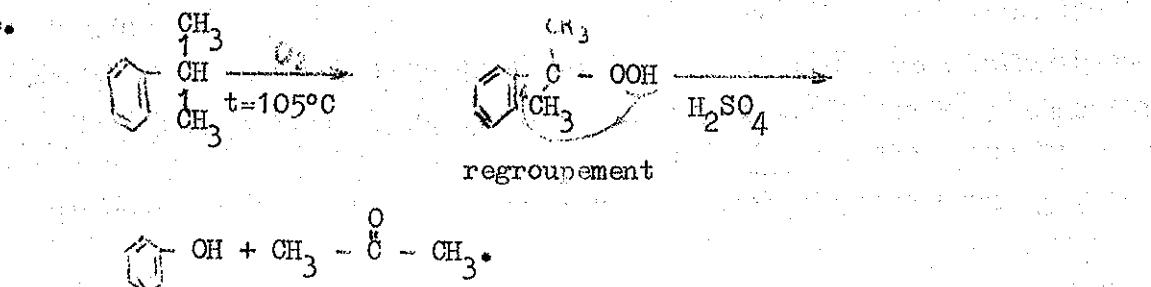
#### OXYDATION DES HYDROCARBURES ALKYLAROMATIQUES.

Il est connu, que le noyau aromatique est plus stable contre oxydation. Ils ne s'oxyde qu'à haute température. Donc, les hydrocarbures alkylaromatiques dans les conditions d'oxydation ordinaires peuvent s'oxyder dans la chaîne latérale selon le mécanisme cité au-dessus.

L'isopropylbenzène (ainsi qu'un autre isoalkyl aromatique avec un atome de carbone tertiaire i.e. l'isobutylbenzène) dans ce cas, est un exemple plus intéressant, car la chaîne d'alkyl est assez courte de 2 ~  $\text{CH}_3$  groupes très stables contre l'oxydation et un atome de carbone tertiaire, qui s'oxyde facilement. Donc l'attaque de l'oxygène est dirigé uniquement sur cette atome de carbone tertiaire. Une basse énergie d'activation de l'atome de carbone tertiaire permet de réaliser le processus d'oxydation à basse température

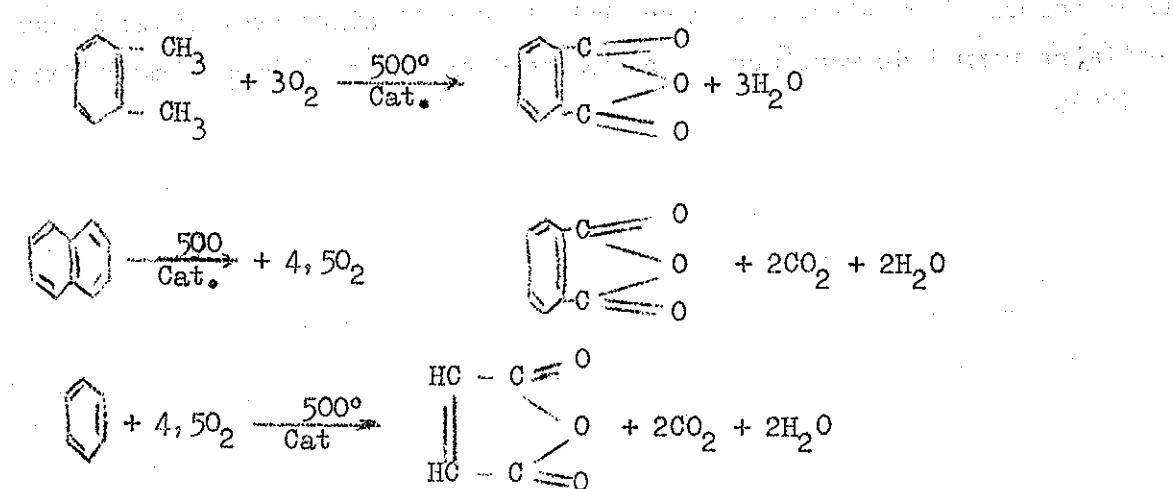
100°C,

ce qui permet aussi d'accumuler l'hydropéroxyde formé à haute concentration. Puis on le décompose catalytiquement par l'acide sulferique en phénol et acétone.



## OXYDATION HETEROCHALYTIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES.

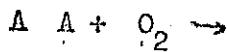
Les hydrocarbures aromatiques, tels que benzène, naphtalène, toluène, xylènes présentent une série non oxydable dans les conditions ordinaires. L'oxydation de ces hydrocarbures peut être réalisée à haute température en présence d'un catalyseur hétérogène. (l'oxydation de groupe méthylique des méthylaromatiques se passe aussi en phase liquide en présence des complexes-catalytiques  $\text{Co}^{II}\text{-Br}_n$ ).



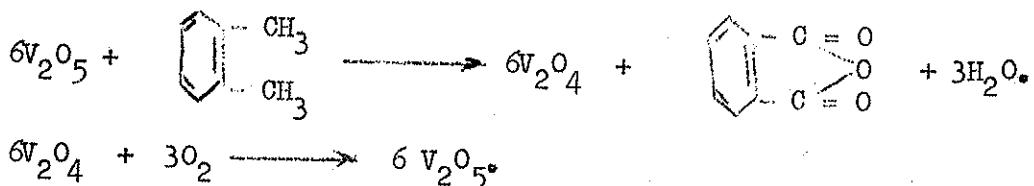
Cette oxydation ressemble à la thermodestruction, mais elle se passe à la température  $450 \div 550^\circ$ , plus basse que la température d'interaction directe des hydrocarbures avec l'oxygène.

C - A - d, l'oxygène comme dans l'oxydation en phase liquide ne peut qu'attaquer la molécule d'aromatique par l'intérmédiaire d'un agent, qui diminue l'énergie d'activation du procédé. Les corps qui servent pour transférer l'oxygène, par exemple  $V_2O_5$ , sont les oxydes des métaux de valence variable appellés catalyseurs.

Ces catalyseurs sont utilisés habituellement sous forme de graines solides dont la surface adsorbent les hydrocarbures et l'oxygène avec formation des liaisons de chimisorption.



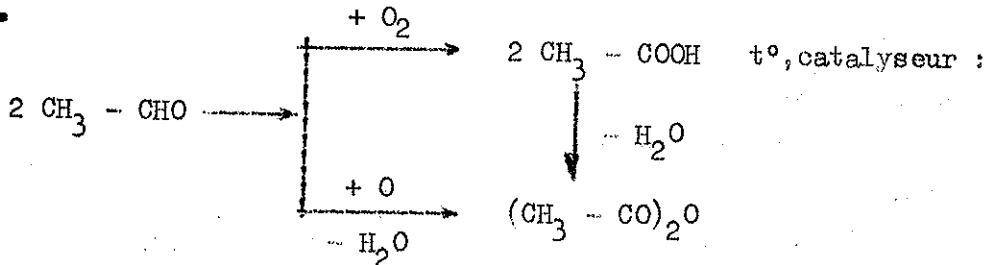
La formation des liaisons de chimisorption provoque le trouble d'équilibre thérmodynamique des molécules adsorbées (complexe adsorbé). Et ce complexe adsorbé a une tendance au regroupement des atomes pour diminuer l'énergie libre du système (de la molécule). Dans ce regroupement prend part l'oxygène du catalyseur. Il entre dans la molécule d'hydrocarbure formant un dérivé oxygéné. Et le catalyseur changer sa valence. La valence du catalyseur se réduit grâce à l'oxygène moléculaire adsorbé sur la surface du catalyseur. Donc l'équilibre cinétique du procédé d'oxydo-réduction reste toujours constant ; ce qui est représenté par le schéma suivant.



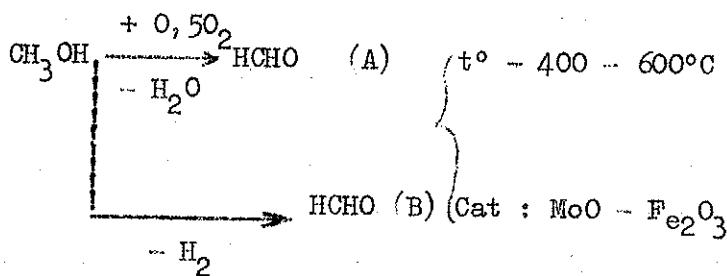
## OXYDATION DES DERIVES OXYGENES DES HYDROCARBURES.

Considérons quelques exemples des réactions qui jouent un rôle important dans la technologie chimique.

## 1. Production de l'acide acétique par l'oxydation catalytique de l'aldéhyde acétique.

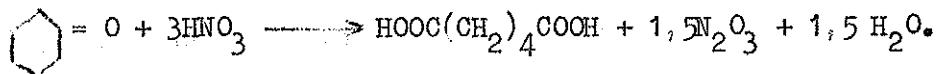


## 2. Production de l'aldéhyde formique par l'oxydation de l'alcool méthylique



Selon cette position le formaldéhyde peut être obtenu par l'oxydation directe du méthanol (A) ainsi que selon la réaction d'oxydation partielle avec deshydrogénation (B). Les réactions "A" et "B" ne donne pas une nouvelle liaison "carbone-oxygène" mais elles illustrent uniquement l'arrachement des atomes d'hydrogène. Cependant toutes les deux sont les réactions d'oxydation typiques.

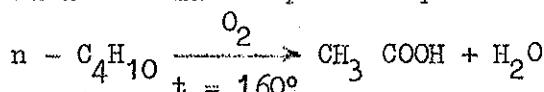
3. Production de l'acide adipique à partir de cyclohexane par l'oxydation avec l'acide nitrique concentré .



Cette réaction illustre une grande utilisation industrielle de l'acide nitrique concentré comme oxydant pour la production de l'acide adipique matière première de la synthèse du nylon - 6,6. Concentration de  $\text{HNO}_3$  - 60%

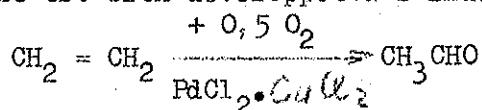
$t^\circ = 60 - 90^\circ\text{C}$ , catalyseur :  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

A l'heure actuelle, on obtient l'acide acétique par l'oxydation directe du butane normal en phase liquide avec le catalyseur à base de cobalt



$p = 55\text{at}$

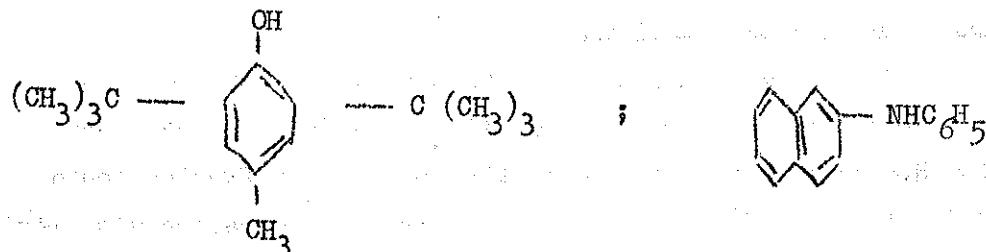
Dans ce temps la méthode d'obtention de l'aldéhyde acétique par l'oxydation directe de l'éthylène est bien développée à l'industrie.



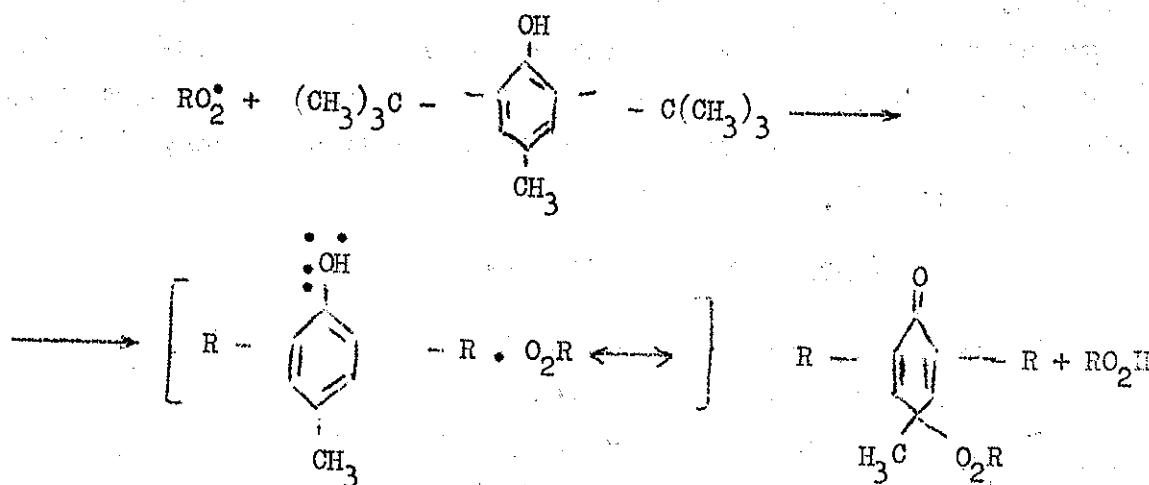
### L'OXYDATION SPONTANÉE DES COMBUSTIBLES ET DES HUILES ; INHIBITION DES PROCÉDES D'OXYDATION.

Les hydrocarbures de l'essence, de kérozène, des huiles etc... s'oxydent selon le mécanisme radicalaire sous l'influence de la lumière, de la température, de certaines substances qui provoquent l'action catalytique. Comme résultats d'oxydation dans les combustibles s'accumulent des dérivés oxygénés des hydrocarbures, des oléfines. Ces produits provoquent les réactions de polymérisation et de polycondensation avec la formation des produits de haute masse moléculaire - résines. Les résines formées bouchent les conduites, les bacs et les carburateurs du moteur. Ils diminuent l'indice d'octane des essences et d'autres caractéristiques techniques des combustibles et des huiles. La connaissance de la théorie des procédés d'oxydation permet d'utiliser les méthodes effectives pour stabiliser les produits pétroliers contre oxydation, et d'autres phénomènes indésirables. La défense contre l'oxydation prévoit l'addition de certains additifs - antioxydants, qui inhibent le processus de formation des radicaux libres, C - A - D, ils détruisent les radicaux de peroxyde ( $\text{RO}_2^*$ ). Tels inhibiteurs sont des phénols et des amines aromatiques. L'activité chimique des inhibiteurs d'oxydations augmente quand on introduit dans ces molécules les alkyls .

où les électrodonneurs par exemple.



On peut faire une conclusion empirique que tels corps possèdent un effet d'inhibition d'oxydation qui ont une haute densité électronique et qui forment un complexe moléculaire intermédiaire avec le radical de peroxyde. Le transfert particulier d'un électron de l'inhibiteur vers le radical stabilise le complexe formé.



C'est à dire, l'inhibiteur transforme les radicaux libres en forme moléculaire.

#### REALISATION PRATIQUE DES PROCÉDÉS D'OXYDATION EN LABORATOIRE.

##### A OBTENTION DES ACIDES PAR L'OXYDATION DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES EN PHASE LIQUIDE

La production industrielle des acides gras était réalisée en Allemagne il y a 30 ans par l'oxydation de paraffine synthétique. On obtenait par cette méthode des acides gras de la fraction  $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$  en général pour l'industrie de savonnerie. À l'heure actuelle, l'importance des acides gras augmente progressivement. On les obtient par l'oxydation de paraffine pétrolière avec les limites d'ébullition  $350 - 500^\circ\text{C}$  obtenue par le déparaffinage des fractions des huiles. On commence le processus d'oxydation à la température  $120^\circ\text{C}$ , puis on diminue la température jusqu'à  $105^\circ$ . L'oxydation se déroule dans les colonnes d'action périodique pendant 15 - 20 heures jusqu'à la conversion de paraffine 25 - 30% et le nombre d'acide 60 - 70 Mg KOH/g.

On oxyde la paraffine par l'oxygène de l'air en présence de catalyseur - sels manganese des acides gras.

On obtient un mélange complexe des acides gras de masse moléculaire différente qui doit être extraits de l'oxydat et séparés en fractions :

fraction des acides C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub> - est utilisée pour la fabrication des esthères.

" " " C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> - pour la fabrication des plastifiants

" " " C<sub>10</sub> - C<sub>16</sub> pour la fabrication des savons

" " " C<sub>17</sub> - C<sub>20</sub> pour la fabrication des savons techniques.

Pour effectuer ce procédé en laboratoire, on peut utiliser telle ou telle paraffine pétrolière, les différents mélanges des hydrocarbures de 15 à 40 atomes de carbone, ou un hydrocarbure individuel. Pour intensifier le procédé, on le commence à la température ~ 150° et puis on le maintient à la température 130 - 140°C. La température élevée permet de terminer l'oxydation de paraffine avec un poids de 50 - 100 grs pendant 3 - 4 heures pour un nombre d'acide 50 - 70 mg KOH/g. L'oxydation est effectuée dans l'installation en verre, fig N 7.

#### Appareillage et réactifs.

Burette de titrage pour la solution de NaOH 0,1 N.

Burette de titrage pour la solution de KOH.

Burette de titrage pour la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N.

Burette de titrage pour la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 N.

Pipette pour soutirer l'échantillon du produit.

Petits verres pour peser les échantillons.

Flacons avec les solutions de KOH 0,1 N et 0,5 N.

Flacons avec la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N et 0,5 N.

Fioles coniques de 250 ml.

Cylindre de 100 ml.

Entonnoire.

Le schéma de l'installation est illustré par le fig N.7.

Il comprend :

1. Le réacteur 2. Le four 3. La pompe à l'air 4. Le réomètre de l'air
5. Le sechur d'air 6. L'ampoule à robinet (moyen contre la pénétration des paraffines dans le sechur en cas de l'arrêt de pompe 7. Le termomètre
8. Le capteur de produit 9. Le réfrigérant à reflux. 10. L'ouverture pour mettre la paraffine et le catalyseur et pour prendre l'échantillon 11. Séparateur d'huile.

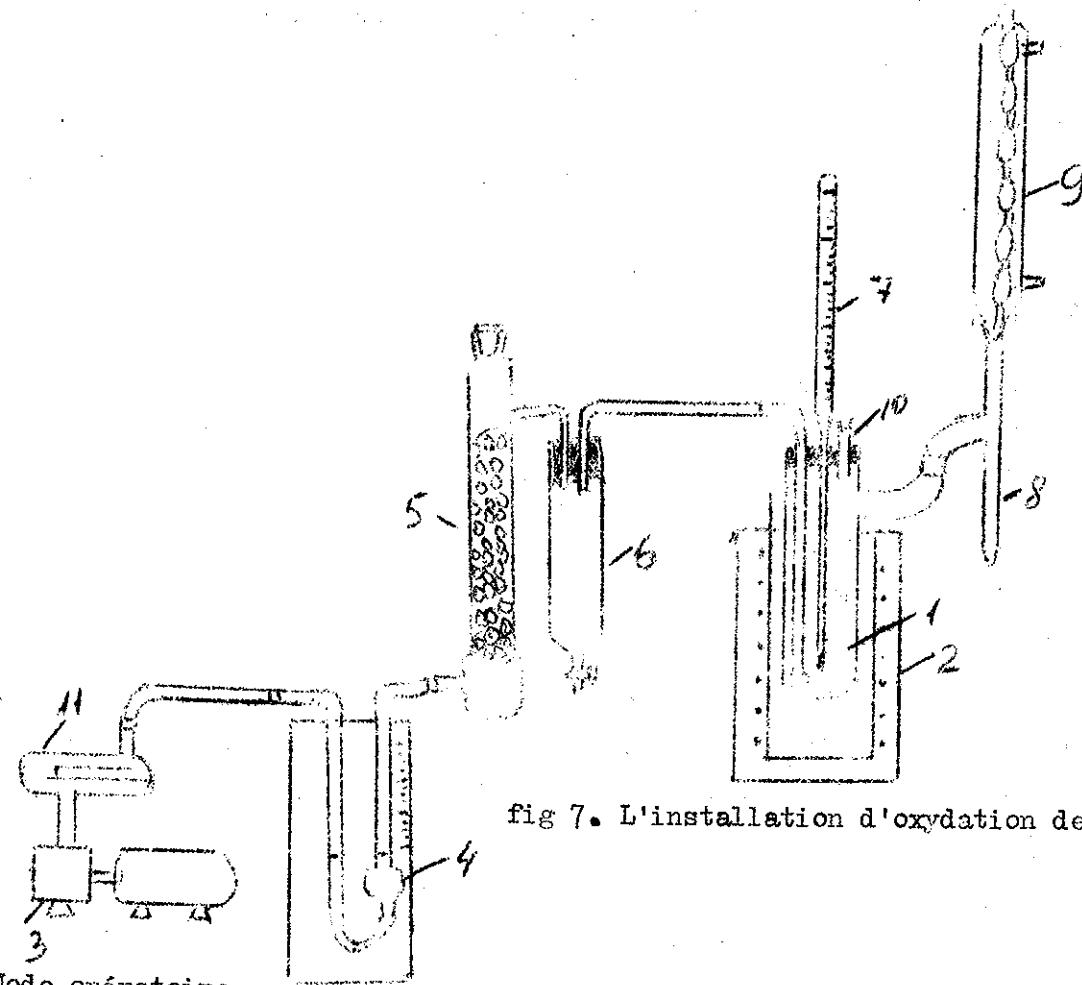


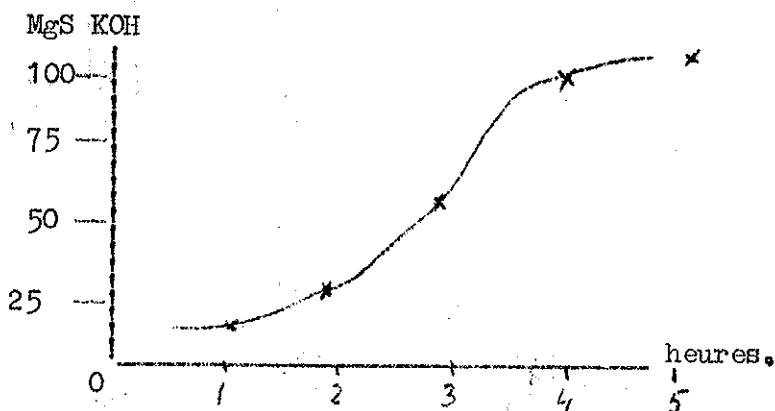
fig 7. L'installation d'oxydation de la paraffine.

Mode opératoire.

Placer dans le réacteur 100 gr de paraffine par l'ouverture (10). Brancher le four (2) et chauffer la paraffine jusqu'à 70°C. Ensuite mettre en marche la pompe à l'air (3) avec le débit égal à 20 ml/min jusqu'au barbottage léger de l'air à travers la paraffine. Quand la température atteint 120°, augmenter le débit de l'air jusqu'à 50 ml/min ( $30 \text{ m}^3/\text{m}^3$  heure) et introduire 1 ml de solution aqueuse du catalyseur — permanganate de potassium (7%) par la pipette. On ajoute la solution du catalyseur lentement goutte à goutte pour que l'eau puisse s'évaporer sans le jet de la masse de paraffine. Augmenter la température jusqu'à 150°. L'eau accumulée dans le capteur (8) signifie le début du procédé d'oxydation. Après avoir passé 20 min on diminue la température jusqu'à 140°C. La durée de l'expérience est 3 - 4 h.

La vitesse du procédé d'oxydation de paraffine peut être illustrée par l'augmentation du nombre d'acide de l'oxydat, qui est exprimé comme mg de KOH qui est nécessaire pour neutraliser des acides libres contenus dans un gramme de l'oxydat.

La vitesse d'oxydation est présentée graphiquement comme fonction : du nombre d'acide et du temps fig 8.



Après avoir passé quelques heures l'intensité de formation de l'eau diminue et le nombre d'acide augmente très lentement. L'expérience peut être terminée. Pour l'étude du procédé est suffisante la durée 2 - 3 h. Puis on fait l'analyse de l'oxydat, composition du bilan matière et calcul de l'unité à l'aide des données expérimentales. L'analyse de l'oxydat consiste à la détermination du nombre d'acide et du nombre d'estér. Pour l'analyse on prend un échantillon du produit 0,5 - 1 gr. On le pèse à l'aide des balances analytiques dans un petit verre. On le place (avec le verre) dans un fiole coniques. On y ajoute 25 ml de mélange alcool-benzène (1 : 3) et on fait le titrage par KOH 0,1 N. Alors le nombre d'acide (N.A.) est égal :

$$N.A. = \frac{K.V.T}{P}$$

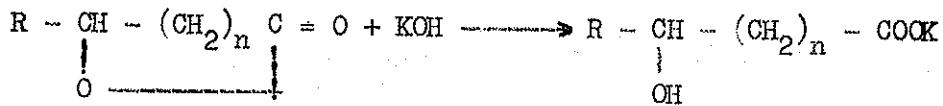
V = volume de KOH pour titrage, ml.

T = teneur en mg de KOH dans un ml. = 5,6.

K = Coefficient de correction (K = 1).

P = Poids d'échantillon, g.

L'analyse du nombre d'estér se passe avec même échantillon que pour l'analyse du nombre d'acide. Dans ce cas les esters à analyser sont les lactones qui se trouvent dans l'oxydat. Pour les analyser on ajoute dans la même fiole 25 ml de KOH 0,5 N. Et on chauffe cette fiole dans un bain marie avec le réfrigérant à reflux pendant 2 h. Après avoir passé 2 heures on refroidit la fiole. Une partie de KOH hydrolyse les lactones selon la réaction :



L'analyse des lactones consiste à déterminer la quantité de KOH qui est nécessaire pour hydrolysé les lactones. Alors le nombre d'estér (N.E.) c'est la quantité de mg de KOH qui est nécessaire pour neutraliser les acides liés sous forme des esters (lactones) contenus dans un gramme de produit à analysé. On trouve cette quantité de KOH par le titrage de l'excès de KOH restant dans la fiole après avoir hydrolysé des lactones par la solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N. Ainsi on titre la quantité totale de KOH qui est introduite pour l'hydrolyse (C-A-d : 25 ml). De KOH). La différence donne notamment la quantité de ml de KOH qui fait l'hydrolyse des lactones.

$$\text{Alors : } N.E. = \frac{T(A - B)}{P} K$$

A -- quantité de ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N qui est nécessaire pour neutraliser de 25 ml de KOH 0,5 N.

B -- quantité de ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N qui est nécessaire pour neutraliser le reste de KOH après l'hydrolyse des lactones.

T -- 28,055 -- mg de KOH contenus dans un ml de solution KOH 0,5 N.

K -- Coefficient de correction.

P -- masse d'échantillon, g.

#### EXEMPLE DE CALCUL.

#### CALCUL DU RENDEMENT ACIDES.

On pèse le contenu du réacteur : le poids de l'oxydat -- 70 grs.

Le nombre d'acide de l'oxydat -- 73 mg KOH  
g

Le nombre d'estér de l'oxydat -- 40 --. On a oxydé tetradécane (le nombre d'atome de carbone = 14). La distribution des acides individuels selon l'analyse chromatographique est présenté dans le tableau N 6. Selon la théorie d'oxydation dans l'oxydat sont présentés toutes les acides avec le nombre d'atome de carbone de  $C_1$  à  $C_n$  -- 1, où n -- c'est le nombre d'atome de carbone d'hydrocarbure initial. Selon le pourcentage et le nombre d'acide théorique on calcule la partie du nombre d'acide ( $\chi_{\text{N.A.}}$ ) pour chaque acide (tableau N 7) selon la formule :

$$\chi_{\text{N.A.}} = \frac{\% \cdot \text{N.A.}}{100}$$

Tableau N 6.

L'OXYDATION DU TETRADECANE DONNE LES ACIDES SUIVANTS.

Nom d'acide	Formule	Nombre d'acide théorique	% mas.
Acide :			
Butyrique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	637	1,9
Valérique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	550	6,3
Caproïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	483	10,1
C <sub>n</sub> anthylique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	431,5	14,1
Caprylique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	389	19,1
Pelargonique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	352	17,2
Caprique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	324,4	12,3
Décanique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	301	10,0
Laurique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	280	6,0
Undécanique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	262	3,0

PARTIE DU NOMBRE D'ACIDE.

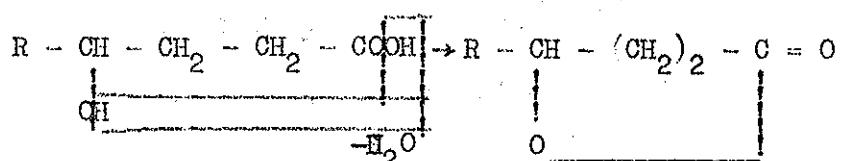
$$\begin{aligned} X_{NA_{C4}} &= 12,1 ; \quad X_{NA_{C5}} = 34,1 ; \quad X_{NA_{C4}} = 46,4 ; \quad X_{NA_{C7}} = 60,7 ; \\ X_{NA_{C8}} &= 74,0 ; \quad X_{NA_{C9}} = 60,3 ; \quad X_{NA_{C10}} = 39,8 ; \quad X_{NA_{C11}} = 29,9 ; \\ X_{NA_{C12}} &= 16,8 ; \quad X_{NA_{C13}} = 6,3 ; \quad \text{la somme est égal } 390,4. \end{aligned}$$

ou C<sub>4</sub> - l'acide butyrique, C<sub>5</sub> - l'acide valérique etc.

Si l'oxydat ne présente que les acides indiqués au tableau N 6 nous avons N.A. de l'oxydat est égal à 390,4. En réalité le nombre d'acide de l'oxydat est égal à 73. Donc dans l'oxydat sont présentes  $\frac{73 \cdot 100}{390,4} = 18,7\% \text{ mol}$  des acides.

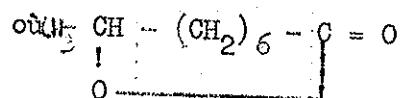
CALCUL DU RENDEMENT DES LACTONES.

Les lactones se forment au résultat de la cyclisation interne des oxyacides formés selon la réaction

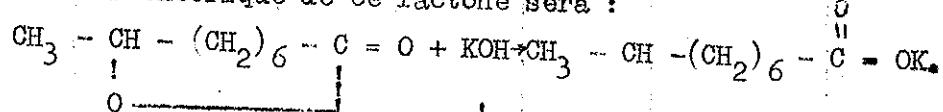


L'actone se forme en cas si entre les groupes hydroxyle (OH) et carboxyle (COOH) il y a deux ou plus  $\text{CH}_2$  - groupes.

Donc, l'actone inférieur de l'oxydat se forme à base de l'acide oxy-valérique, l'actone supérieur est à base de l'acide oxy-tridecanique. Cependant les lactones réels sont de  $C_5$  à  $C_{13}$ . Le nombre d'atome de carbone moyen sera :  $\frac{C_5 + C_{13}}{2} = C_9$ .



Alors le nombre d'estér théorique de ce lactone sera :



$$N E_T = \frac{56000}{156} = 359 \quad \left| \begin{array}{l} 56000 = \text{masse d'une mole de KOH en mg.} \\ 156 = \text{masse moléculaire de lactone } C_9 \end{array} \right.$$

Le nombre d'estér expérimental est à 40. Le rendement des lactones :

$$\frac{40}{359} \cdot 100 = 11,2\%$$

#### CALCUL DU BILAN MATERIE DU PROCEDE D'OXYDATION.

Le nombre moyen d'atomes de carbone de l'acide  $C_4 - C_{13} \rightarrow 8,5$ . Donc masse moléculaire moyenne d'acide : 151.

Poids des acides de l'oxydat :  $151 \cdot 18,7 = 28,3$  gr.

Masse moléculaire moyenne de l'actone : 156.

Poids des lactones de l'oxydat :  $156 \cdot 11,2 = 17,5$  g.

Nombre de moles d'acide :  $28,3 : 151 = 0,187$ .

Nombre de moles de l'actone :  $17,5 : 156 = 0,112$ .

Nombre de moles de paraffines transformées en acides et en lactones.

$$*) 0,187 : 2 = 0,093$$

$$0,112 : 2 = \underline{0,056}$$

0,149 mols.

Poids de paraffine qui est transformé en acides et en lactone :

$$0,149 \cdot \text{MM}$$

$$0,149 \times 198 = 29,6 \text{ grs.}$$

198 = masse moléculaire de téttradénane.

\*) 1 mole de paraffine s'oxyde avec la rupture d'une liaison C - C en formant 2 moles d'acides.

Rendement des produit oxygènes :  $\frac{29,6}{100} = 29,6\%$

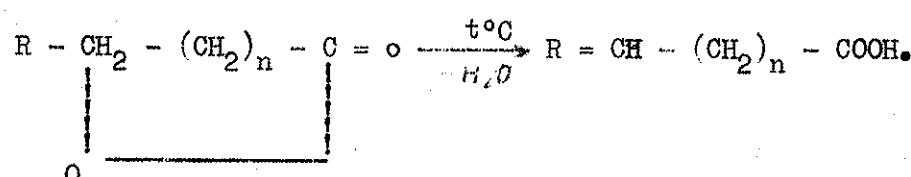
Paraffine non oxygène :  $70 - 29,6 = 40,4$  g.

Pertes et produits légers.  $100 - 29,6 - 40,4 = 30$  g ; 30 % .

Tableau N 8 du bilan matière.

matière à l'entrée	g	%	produits obtenus.	g	%
Paraffine	100	100	Acides lactone	28,3 17,5	
			Paraffine	40,4	
			Perte	30	
	100	100		116,2	

Les lactone de l'oxydat à l'industrie après le traitement thermique se transforment en acides :



La quantité des produits oxygènes obtenus par heure :

$$\frac{28,3 + 17,5}{3} = 15,26 \text{ gr/h.}$$

3 ~ 3 heures durée du procédé.

Devoir .

1. Faire l'oxydation d'une portion de la paraffine.
2. Déterminer les nombres d'acide et d'estér dans les prises d'essais parallèles.
3. Calculer la composition de l'oxydat selon les nombres d'acide et d'estér.
4. Calculer le bilan matière de l'oxydation.

TRAVAIL DE LABORATOIRE N° 6.

ETUDE DU PROCEDE D'OXYDATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES EN PHASE VAPEUR  
EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR HETEROGENE.

On propose aux étudiants deux procédés catalytiques. L'instruction „A" de la réalisation du procédé d'oxydation du benzène dans l'anhydride maléique est exposée avec tous les détails méthodiques : Mode opératoire ; calcul des indices du procédé ; utilisation des résultats obtenus.

Deuxième sujet „B" --- oxydation du O - xylène doit être réalisé par les étudiants indépendamment suivant à l'instruction „A". On tient compte uniquement les particularités du nouveau procédé.

A. Obtention de l'anhydride maléique par oxydation du benzène.

L'anhydride maléique est un monomère important pour la fabrication des polymères non saturés, des matières plastiques spéciales, des péllicules etc. La méthode la plus répandue de la production d'anhydride maléique à l'industrie est l'oxydation du benzène en phase vapeur. Il existe aussi d'autres méthodes industrielles dont à la base, sont utilisées des matières premières moins chaires, telles que, butylène, butane etc.

Dans le procédé d'obtention de l'anhydride maléique 1 mole d'hydrocarbures exige 4 ~ 6 mols d'oxygène. Pour cette raison, et en tenant compte d'une grande quantité de chaleur de la réaction, le procédé est réalisé avec un grand excès d'oxygène ou d'air. Le rapport air : hydrocarbure dépasse 20, parfois il est égal à 100 ± 130.

On utilise à l'industrie des réacteurs tubulaires ou des réacteurs modernes au lit fluidisé du catalyseur à base des oxydes de vanadium et de molibdène. Le processus de formation de l'anhydride maléique se déroule dans le domaine de haute température 400 ~ 550°C. Le rendement du produit et la conversion de la charge dépendent de plusieurs facteurs. Le rendement de l'anhydride maléique à partir du benzène est égal à ~ 80%.

L'anhydride maléique est un corps cristallin de  $t_{cr} = 52,8^\circ\text{C}$ ,  $t_{eb} = 200^\circ\text{C}$ . Il est absorbé par l'eau où, il s'hydrolise en formant l'acide maléique. La solution obtenue s'évapore pour obtenir le produit cristallin ~ l'anhydride maléique. La synthèse de l'anhydride maléique au laboratoire s'effectue dans un réacteur monotubulaire par l'oxydation du benzène en phase vapeur.

## APPAREILLAGE ET REACTIFS.

1. Installation de laboratoire d'oxydation du benzène avec un réacteur tubulaire.
  2. Burette de titrage.
  3. Benzène,  $t^{\circ}\text{eb} = 80,1^\circ$  ;  $\rho_d^{20} = 1,5001$  ;  $\rho = 0,8790$ .
  4. Cylindre gradué.
  5. Fioles coniques à 250 ml.
  6. NaOH 0,1 N.

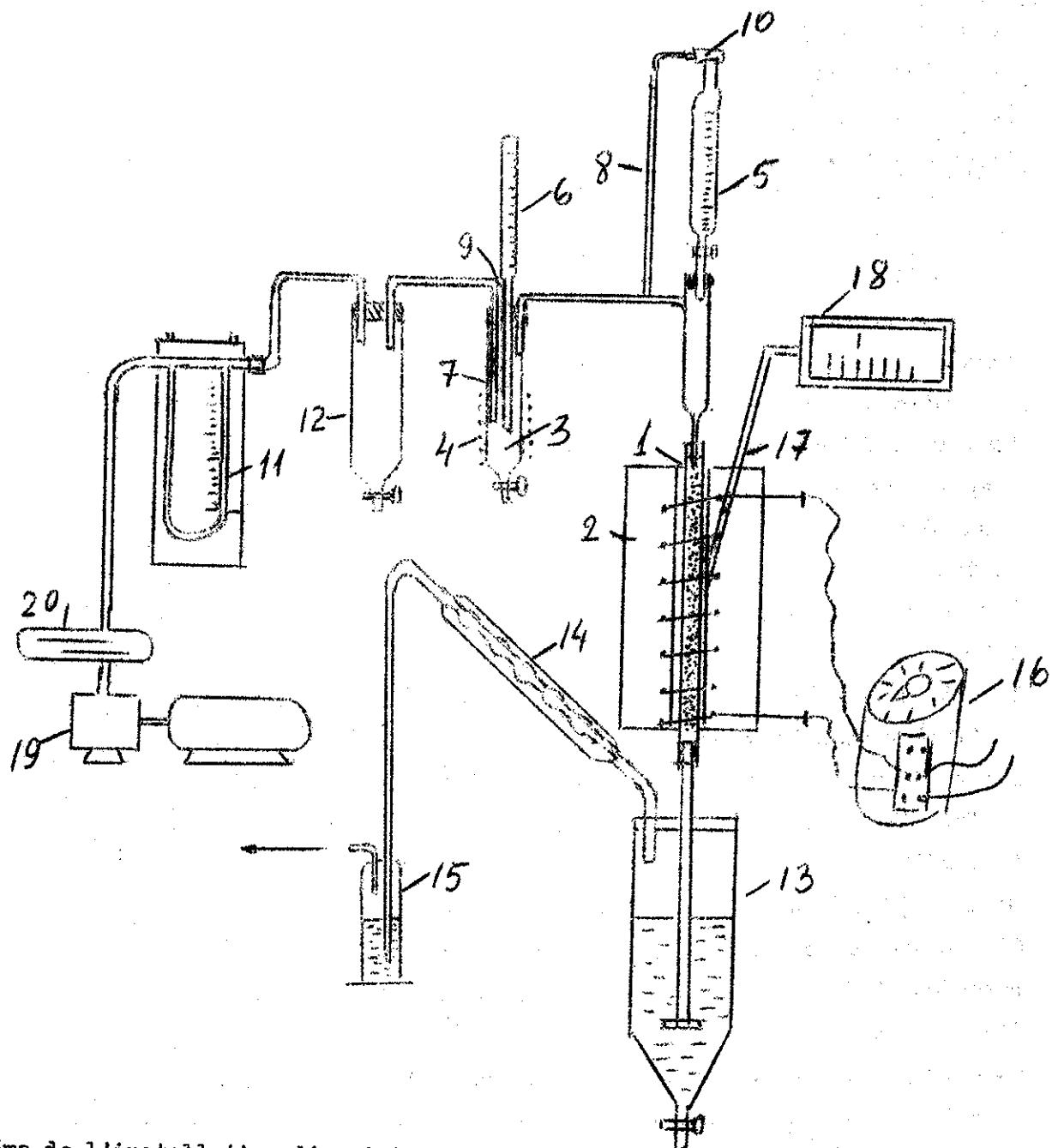


Schéma de l'installation d'oxydation du benzène en anhydride maléique.

Fig. 9.

Mode opératoire.

Le but de l'expérience consiste à la détermination des indices principaux du procédé :

1. Rendement de l'anhydride.
2. Conversion du benzène.
3. Capacité de catalyseur.
4. Vitesse spéciale.
5. Temps de contact.
6. Constante de vitesse de la réaction.

Facteurs du procédé.

$t = 500^\circ\text{C}$  (où 3,3 mA). Débit d'air = 0,7 à 0,8 l/min. Rapport de vapeur du benzène et de l'air 1 : 20 où teneur volumique de benzène = 4 - 6 % vol.  
Durée de l'expérience = 1 h.

Brancher le four (2) de l'installation. La position de l'aiguille de l'autotransformateur (16) est 40 V. Après avoir chauffé le four jusqu'à 100°C, on déplace l'aiguille à la position 80 V. Quand la température s'approche de 350°, on fait passer l'air à travers le système de l'installation. Le débit de l'air est égal à 42 l/heure. Quant la température atteint 500°C, on verse le benzène dans l'évaporateur (3) ou dans l'ampoule (5). Avant de le verser, on le pèse. On pèse aussi le reste du benzène après l'expérience pour savoir la quantité du benzène passé sur le catalyseur. Après avoir terminé l'expérience (durée = 1 h), on verse la solution aqueuse de l'absorbeur (13) dans la fiole conique à peser. On trouve la masse de cette solution et on détermine la concentration de l'acide maleique formé. Puis on calcule les indices du procédé.

Calcul de l'expérience

(exemple de calcul).

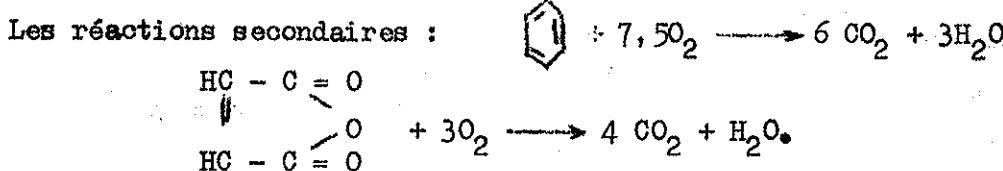
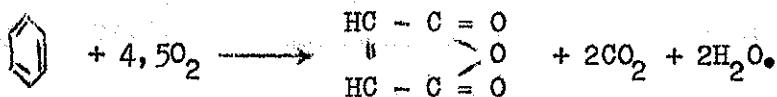
Définissons le nombre d'acide : le nombre d'acide est la quantité de mg de KOH qui nécessaire pour neutraliser les acides libres contenus dans un gramme du produit à analyser.

Le nombre théorique d'acide est la quantité de mg de KOH qui est nécessaire pour neutraliser un gramme d'un acide chimiquement pur. On peut également calculer le nombre théorique d'un acide d'après la définition et l'équation de la réaction :

$$N_A \cdot T = \frac{56000}{M}$$



56000 - masse moléculaire de KOH en mg. MM - masse moléculaire de l'acide en g. Le nombre théorique d'acide est une constante pour chaque acide individuel. Le benzène se transforme dans ce procédé selon les réactions suivantes. La réaction principale :



L'anhydride s'absorbe par l'eau en formant l'acide maleique selon l'équation :



Pour neutraliser une mole d'acide dans ce cas sont nécessaires 2 moles de KOH.  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} + 2\text{KOH} \longrightarrow \text{KOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOK} + 2\text{H}_2\text{O}$

Alors :  $N.A.T = \frac{56000 \cdot 2}{116} = 966$ .

116 - masse moléculaire de l'acide maléique. Le poids de solution de l'acide maléique : 125,0 g. Le nombre d'acide expérimental :  $N.A = 20,5$ . ( $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$ )

La quantité de KOH en mg qui est nécessaire pour neutraliser des acides de solution :  $20,5 \cdot 125 = 2560$  mg. Nombre de moles de l'acide maléique dans la solution :  $\frac{2560}{116000} = 0,0229$  mol.

où  $0,0229 \cdot 116 = 2,65$  g, qui correspond à 2,24 g de l'anhydride. Capacité du catalyseur :  $\frac{2,65 \cdot 1000 \cdot 1000}{1000} = 106 \text{ Kg/m}^3 \cdot \text{heure}$ .

2,65 g de l'acide maléique obtenu pendant une heure de travail de l'installation ;  $25 \text{ cm}^3$  - volume de catalyseur dans le réacteur. Quantité du benzène passé par le catalyseur pendant une heure :

17,72 - quantité de benzène initial

10,30 - le reste du benzène.  
7,42 g

Le taux de conversion du benzène selon l'expérience de bilan est égal à 35% mas. (transformation du benzène total = 0,35). Quantité du benzène transformé en total :  $\frac{7,42 \cdot 35}{100} = 2,6$  g.

Quantité du benzène transformé en anhydride maléique :  $\frac{78 \cdot 2,24}{98} = 1,78$  g.

78 - masse moléculaire du benzène.

98 - masse moléculaire de l'anhydride maléique.

2,24 poids de l'anhydride obtenu dans l'expérience pendant une heure.

Taux de transformation du benzène en anhydride maléique :  $\frac{1,78}{7,42} = 0,24$ .

Rendement de l'anhydride sur le benzène transformé :  $\frac{1,78 \cdot 100}{2,6} = 68,5\%$

Volume de benzène par heure :  $\frac{7,42 \cdot 22,4}{78} = 2,13 \text{ l.}$

Débit de l'air par heure :  $0,71 \cdot 60 = 42,60 \text{ l.}$

$0,71 \text{ l/min}$  - débit de l'air fixé par le réomètre. Volume total du mélange benzène - air :  $42,60 + 2,13 = 44,73 \text{ l/h}$ . Donc : la teneur du benzène dans le mélange est égale à :  $\frac{2,13 \cdot 100}{44,73} = 4,77\% \text{ Volumique.}$

Teneur de l'air dans le mélange :  $\frac{42,6 \cdot 100}{44,73} = 95,23\% \text{ vol.}$

Temps de contact :  $T = \frac{V_{\text{cat}}}{V_s} = \frac{25}{44,73 \cdot 1000} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ heure.}$

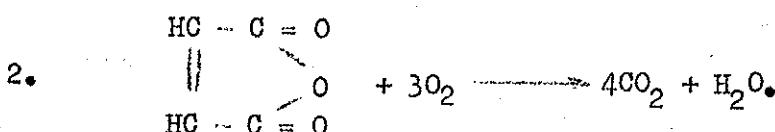
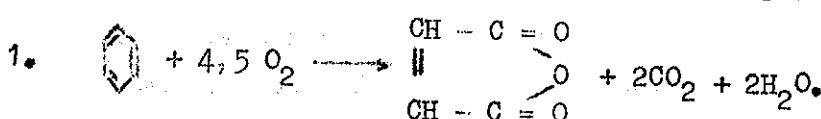
Vitesse linéaire :  $V_{\text{lin}} = \frac{V_s}{S_{\text{s.l.}}}$

$S_{\text{s.l.}}$  - section libre totale du réacteur.  $S_{\text{s.l.}} = \frac{St \cdot c}{2}$ .

$St \cdot c$  - section totale du réacteur  $St \cdot c = \pi R^2$   $R = 5 \text{ mm}$  où  $0,005 \text{ m}$

$$V_{\text{lin}} = \frac{44,73}{0,000393 \cdot 1000 \cdot 3600} = 0,313 \text{ M/S.}$$

Calcul des constantes de vitesse des réactions principales :



La constante de vitesse de la réaction en général s'exprime par l'équation suivante :

$$U_1 = K_1 A_1 \text{ et } U_2 = K_2 C_2.$$

$U_1$ ;  $U_2$  - vitesse de la réaction

$K_1$ ,  $K_2$  - constante de vitesse.

$C_1$ ;  $C_2$  - l'échange de concentration des produits initiaux. d'où :

$$U_1 = \frac{x_1}{T} = K_1 (1 - x_1) C \text{ benzène.}$$

On peut considérer ces réactions non réversibles comme réactions pseudomoléculaires, car un réactif (l'oxygène) présent en grand excès.

$$K_1 = \frac{1}{T} \cdot \frac{x_1}{1-x_1}$$

$$U_2 = \frac{C_{CO_2}}{T} = \frac{C \text{ benzène}^1 (x_1 - x_2)}{T} = K_2 C \text{ benzène} \cdot x_2; K_2 = \frac{1}{T} \cdot \frac{x_1 - x_2}{x_2}$$

$$K_1 = \frac{0,35}{(1 - 0,35) \cdot 5,5 \cdot 10^{-4}} = 0,97 \cdot 10^3 \text{ heure}^{-1}$$

$$K_2 = \frac{0,35 - 0,24}{0,24 \cdot 5,5 \cdot 10^{-4}} = 0,83 \cdot 10^3 \text{ heure}^{-1}.$$

$$K_1/K_2 = \frac{0,97 \cdot 10^3}{0,83 \cdot 10^3} = 1,1.$$

Le rapport des constantes de vitesse montre, que le processus n'est pas sélectif.

$x_1$  - taux de transformation du benzène (0,35)

$x_2$  - taux de transformation du benzène en anhydride maléique (0,24).

#### APPLICATION DES RESULTATS OBTENUS.

Selon les données de recherche de laboratoire calculer le réacteur d'une installation industrielle de production de l'anhydride maléique.

- déterminer le volume du catalyseur ; la section générale, et l'hauteur de couche du catalyseur.

- pour les opérations de calcul prendre les données suivantes.

- capacité de l'installation : 5000 t/an de l'anhydride maléique.

- vitesse linéaire du gaz  $V_1 = 0,344 \text{ m/sec.}$

- temps de contact  $T = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ heure.}$

- concentration de benzène 4,76 % Volumique.

#### Calcul :

$$1. \text{ Quantité de l'anhydride par heure : } \frac{5000 \cdot 000}{341 \cdot 24} = 610 \text{ kg/h.}$$

341 - nombre de jours de fonctionnement de l'installation par an.

2. Débit du benzène pour la formation de l'anhydride.

$$\frac{610 \cdot 78}{98} = 483,6 \text{ kg/h.}$$

$$\text{Quantité totale du benzène. } \frac{483,6}{0,24} = 2020 \text{ kg/h.}$$

0,24 - le taux de transformation du benzène en anhydride maléique.

$$\text{Volume de vapeur du benzène : } \frac{483,6 \cdot 22,4}{78} = 580 \text{ m}^3/\text{h.}$$

La concentration volumique du benzène dans le mélange est égale à 4,76%.

$$\text{Débit de mélange du gaz. } \frac{580}{0,0476} = 12200 \text{ m}^3/\text{h.}$$

En sachant le volume du gaz et la vitesse linéaire on trouve le diamètre du réacteur.  $V_g = V_1 \cdot S \cdot 3600.$

$v_g$  - vitesse linéaire du gaz.

$S_t$  - section totale de la couche du catalyseur.

$$v_g = 0,344 \cdot 0,785 \cdot D^2 \cdot 3600 \text{ d'où.}$$

$$D = \sqrt{\frac{12200}{0,344 \cdot 0,785 \cdot 3600}} = 3,25 ; R = 1,62 \text{ m.}$$

Le volume du catalyseur est égal à :

$$V_{cat} = v_g \cdot T = 12200 \cdot 5,5 \cdot 10^{-4} = 6,75 \text{ m}^3.$$

Hauteur de la couche du catalyseur.

$$H = \frac{V_{cat}}{S_t} = \frac{6,75}{8,28} = 0,822 \text{ m}$$

$$S_{total} = \pi \cdot R^2 = 3,14 \cdot 1,62^2 = 8,28 \text{ m}^2.$$

Nombre de tubes catalytiques, en prenant le diamètre d'un tube égal à 25 mm (0,025 m) la section de tube sera :  $0,0125^2 \cdot 3,14 = 0,0052 \text{ m}^2$

$$n = \frac{S_{total}}{S_{tube}} = \frac{8,28}{0,0052} = 1595 \text{ tubes -- 1600 tubes.}$$

Prérons 4 appareils, ayant 400 tubes.

#### Devoir.

1. Passer l'expérience selon l'instruction.
2. Faire l'analyse de la solution.
3. Calculer le rendement du produit.
4. Selon les résultats obtenus calculer un réacteur de la capacité 2000kg/j de l'anhydride maléique.

#### B. OBTENTION DE L'ANHYDRIDE PHTALEIQUE PAR L'OXYDATION DU O-XYLENE.

##### 1. Données de départs :

Le domaine de température d'oxydation : 400 ~ 500°C.

Rapport de vapeur du O-xylène et de l'air 1 : 20 ~ 25.

La teneur volumique du O-xylène = 4 ~ 5 % vol.

Charge du catalyseur 150 ~ 200 kg/m<sup>3</sup>, h selon o-xylène.

2. Prenant le débit de l'air et du xylène, trouvés expérimentalement la température dans la fiole 3, fig 9, qui assure la tension de vapeur du xylène nécessaire pour avoir le débit choisi.
3. Dans l'installation d'oxydation du xylène il faut installer le réfrigérant à air supplémentaire à la sortie du réacteur. L'anhydride phtaleique se cristallise sur la surface de ce réfrigérant.

Devoir.

1. Construire la courbe : fonction de  $t^o$  dans la fiole (3) et de débit du xylène pour les certaines débits de l'air.
2. Calibrer le thermoouple du four.
3. Réaliser l'expérience avec les facteurs choisis.
4. Calculer l'expérience.
5. Calculer le réacteur selon les données d'expérience.

## TRAVAIL DE LABORATOIRE N°7.

ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES SUBSTANCES ASPHALTENO-RESINEUSES  
(A - R). DU PETROLE.

A - R du pétrole sont des composés de haute masse moléculaire, qui s'accumulent dans les résidus lourds du pétrole, dans les mazoutis et les huiles résiduelles. La partie principale de ces corps se trouve dans le résidu de la colonne de distillation sous-vide. La teneur des A - R est variée de 1 à 45% selon le type de pétrole. Outre cela les A - R restent en général en sous sol pendant le forage du pétrole.

Selon leurs structures chimiques les A - R renferment dans leurs molécules outre les atomes C et H encore - O, - S, - N, les métaux, et d'autres éléments. Ils présentent des systèmes complexes cycliques des noyaux aromatiques, naphténiques, hétérocycliques liés par les chaînes aliphatiques. Les A - R sont de mélanges complexes des composés individuels, dont qu'il serait impossible de séparer. La différence dans la structure chimique des substances A - R détermine les distinction de leurs propriétés. En se basant sur leurs propriétés, on a proposé une classification des A - R et on a élaboré les méthodes de la séparation en groupes. On a étudié la structure chimique des substances A - R par les méthodes spéctrales et masse-spéctrométriques. Ce qui fait possible la détermination des divers éléments de structure, du type et du nombre de noyaux, du type des hétéroatomes et des liaisons. Les résines pétrolières sont des composés instables chimiquement, qui se transforment sous l'influence de la température, de la lumière et des divers corps catalytiques. En conformité avec l'hypothèse d'origine du pétrole les substances A - R sont les produits des transformations chimiques et biochimiques des résidus organiques végétaux et animaux sous l'action de la température, des bactéries, des catalyseurs et des rayonnements avec la complication de la structure des molécules. On peut considérer les acides gras, les aminocides et les composés contenant - S, N, P, etc comme matière première de formation des A - R. Comme exemples de la structure des substances A - R on peut citer les molécules ayant des éléments déterminés à l'aide des méthodes physico-chimiques (voir fig I , II).

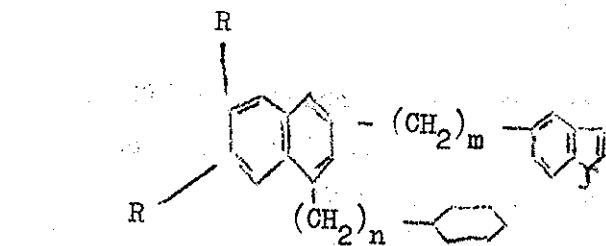


fig I.

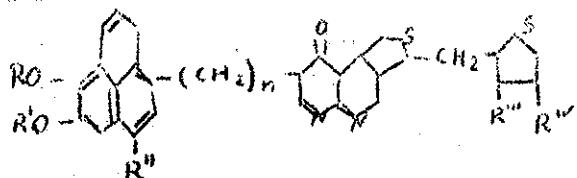


fig II.

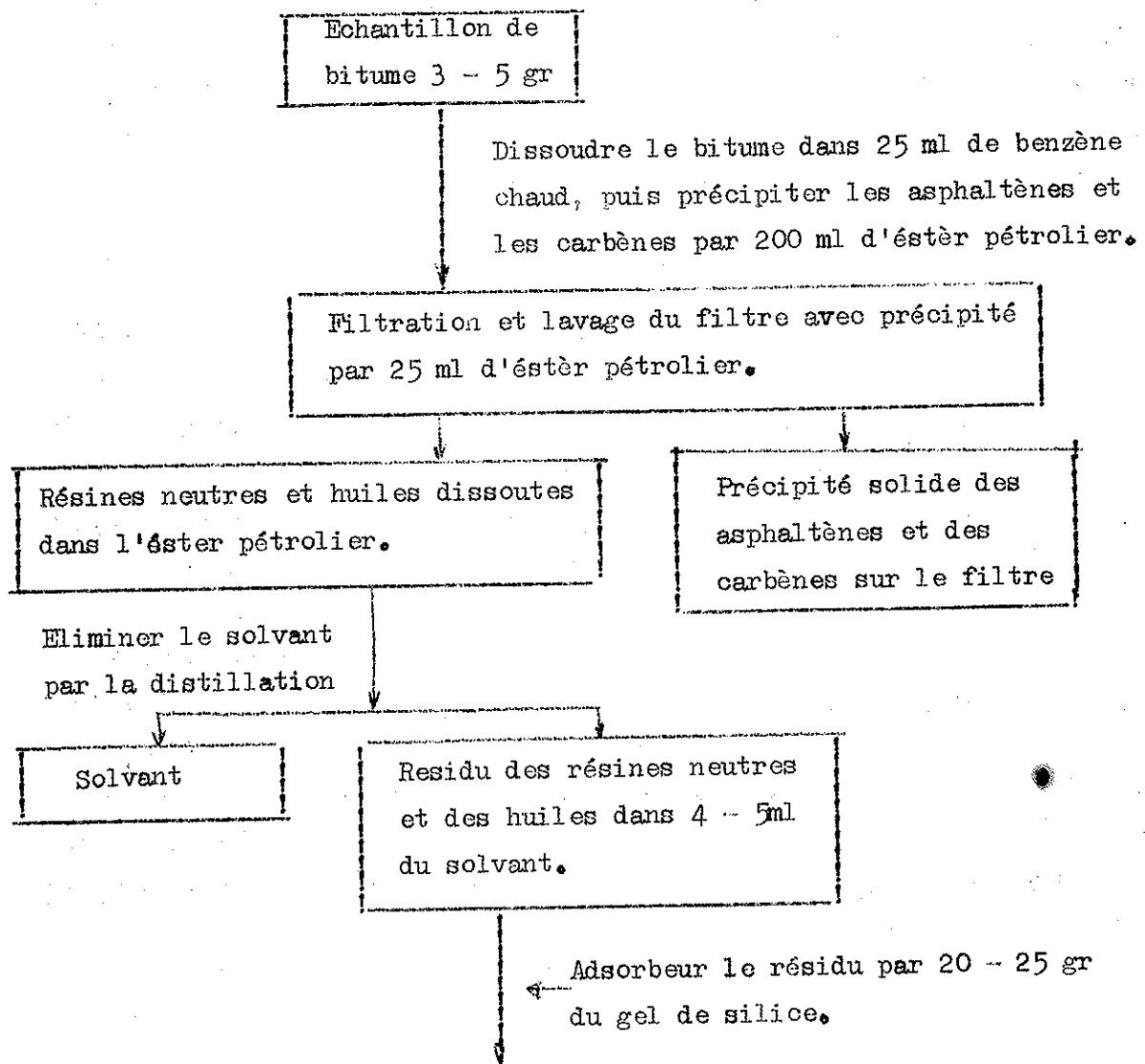
On peut diviser les résines pétrolières en groupes.

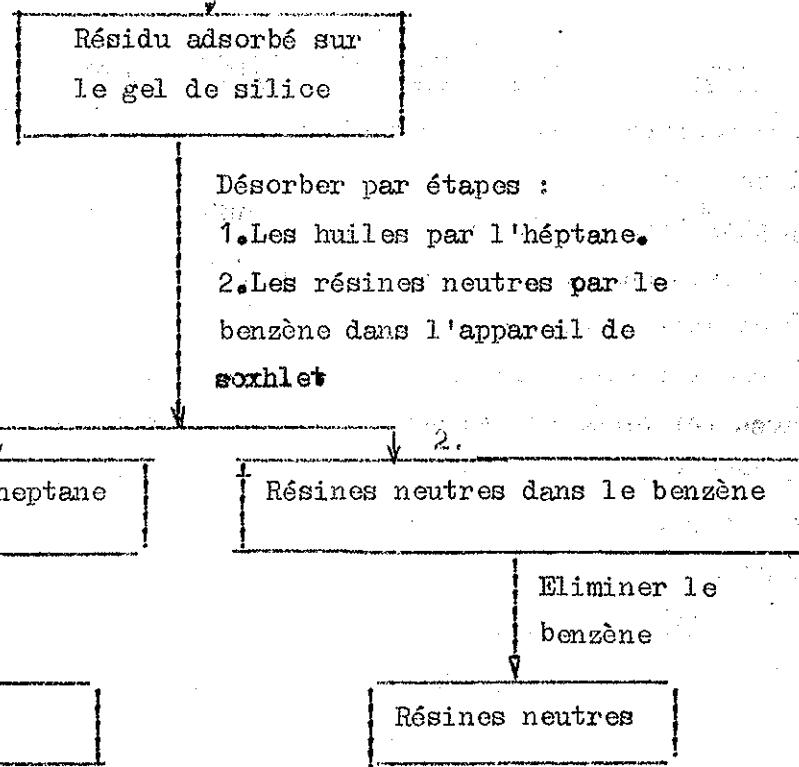
1. Résines neutres ( $R - N$ ) sont des substances visqueuses de couleur brûlure foncé. Ce sont les résines plus légères et les plus répandues du pétrole. La masse moléculaire des  $R - N$  est variée de 600 à 1000 ; la densité est  $\approx 1,1$ . Les  $R - N$  sont bien adsorbées par le gel de silice et on utilise pour les désorber le benzène chaud où le mélange alcool-benzène.

2. Asphaltènes ( $R - A$ ) la teneur d'asphaltènes dans le pétrole est variée de 1 à 3%. Les A sont des substances dures de couleur noir. La masse moléculaire parvient à 2000 - 6000. La composition élémentaire s'exprime comme suit : C 83,7% ; H 8,0% ; S 3,9% ; O 3,3% ; N 1,1%. Les résines neutres sous l'action de la température et de la lumière se transforment en substances dont la composition et les propriétés correspondent aux asphaltènes. Voilà pourquoi on considère les asphaltènes comme dérivés de condensation des résines neutres avec augmentation de la masse moléculaire, de la densité, du nombre d'atomes de carbone et d'hétéroatommes. Il importe de noter que les asphaltènes ne sont pas des produits finaux de condensation. Ils se transforment aussi sous l'action de la température et de la lumière en produisant les composés les plus lourds dits, carbènes et carboïdes. Tous les composés résineux ont la même composition chimique, mais ils se distinguent très largement selon les masses moléculaires l'encombre d'hétérocycles et d'hétéroatommes. Ils se distinguent aussi par leur solubilité dans les solvants différents, et par d'autres propriétés physiques.

EXEMPLE D'ANALYSE.

Les résines neutres se dissolvent dans les hydrocarbures paraffines légers, dans l'essence etc. Les hydrocarbures aliphatiques n'agissent pas sur les asphaltènes, ces derniers se dissolvent dans le benzène chaud. Les carbènes ne se dissolvent pas dans le benzène chaud, mais ils se dissolvent dans le sulfure de carbone. Les carboïdes ne se dissolvent pas dans aucun solvant. Tous les types des substances A - R réagissent légèrement avec les bases et les acides. C'est pourquoi on utilise ces propriétés pour séparation et pour purification des huiles. En se basant sur la différence de solubilité des A - R dans les solvant on peut les analyser selon le schéma suivant :

SCHEMA D'ANALYSE D'UN ECHANTILLON DE BITUME.



Les substances A - R jouent un rôle important dans les travaux routières et dans la fabrication des matières hydroisolantes. Les composés A - R ensemble avec les hydrocarbures de haute masse moléculaire dites huiles se trouvent dans le résidu de distillation sous-vide, du mazout dit goudron ou bitume. Les propriétés techniques des bitumes sont déterminées par le rapport des huiles, des résines neutres, des asphaltènes et des carbènes dans le bitume. Les huiles déterminent les propriétés visqueuses des bitumes et celles de matière routière. Les résines neutres déterminent la cohésion des particules de la masse. Les asphaltènes assurent la solidité mécanique et en même temps la fragilité quand il se forme les gerçures dans les couches de défense. Donc les matières de construction doivent être préparées par la composition rationnelle des différents types de bitume. Voilà pourquoi l'analyse chimique des bitumes joue rôle important pour les questions pratiques. Il faut noter, que les asphaltènes, les carbènes et les carboïdes assurent les mêmes propriétés des bitumes routière ainsi les buts pratiques, on peut faire l'analyse sommaire de ces corps. L'analyse du bitume consiste donc en l'analyse 1) d'huile, 2) de résines neutres et 3) des asphaltènes. On la réalise selon la méthode simple.

METHODE D'ANALYSE DE BITUME PETROLIER. APPAREILLAGE ET REACTIFS.

1. Appareil de soxhlet. (fig 10).
2. Appareil de distillation avec chauffe-ballon. (fig 11).
3. Entonnoir avec le filtre de papier (fig 3).
4. Fioles coniques de 100 ; de 250 ml.
5. Cylindre gradué.
6. Baguette en verre.
7. Spatule.
8. Silicagel.
9. n - heptane.
10. Benzène.

**Mode opératoire.** Placer dans une fiole d'une capacité de 250 ml une prise d'essai d'environ 3 - 5 g de bitume. Et le dissoudre dans 25 ml de benzène chaud en agitant **fort** la solution de bitume et en le frottant par spatule. Après avoir obtenu la solution colloïdale on y ajoute 150 ml d'heptane normal où un autre solvant pareil pour précipiter les asphaltènes. Filtre ensuite cette solution à travers un filtre à plis. Après que tout le liquide se sera écoulé du présipité, laver celui-ci par 20 ml d'heptane deux fois. On peut terminer le lavage quand le solvant cessera d'être coloré (foncé). Laisser réposer la solution jusqu'à ce que tout le liquide se sera écoulé du précipité. Quand le liquide s'écoulera complètement, laisser l'entonnoir avec le filtre pendant 2 - 4 heures sous la hotte pour évaporiser complètement le solvant du précipité. On place l'entonnoir avec le filtre dans une étuve et les sécher à 50 - 60° pendant 1 - 2 heures. Les asphaltères restent sur le filtre sous forme des particules de couleur noire-luisante. On pèse sur une balance analytique le filtre avec le précipité absolument sec. En sachant le poids du filtre pur on trouve par la différence le poids du précipité des asphaltènes. Placer dans un ballon (1) de l'appareil de distillation (fig 11) les filtrats obtenus comme cela a été décrit lors de la filtration. On élimine un excès d'heptane ballon (2). On peut ne pas éliminer complètement le solvant pour faciliter le déplacement du résidu sur l'adsorbant (silicagel). Porter quantitativement le résidu sur l'adsorbant solide (20 - 25 gr), envelopper l'adsorbant avec le produit dans un papier filtré sous forme d'une cartouche et le mettre dans le cylindre de l'appareil de soxhlet (fig 10).



## 64

Pour analyser les huiles et les résines neutres adsorbées sur la surface du silicagel on fait passer l'extraction par étape : les huiles par l'heptane et les résines neutres par le benzène.

On prend le ballon (1) de l'extracteur. On y met 150 ml d'heptane et 4 - 5 morceau de pierre à bouillir, ayant chauffé l'heptane jusqu'à la t° d'ébullition, sa vapeur monte à travers un long de tube (3) de soxhlet puis du réfrigérant à reflux (4) où elle se condense. Le condensat remplit le cylindre de l'adsorbeur (6) où s'effectue la désorption de l'huile. Quand le niveau du liquide parvient à l'extrémité d'un tube récoule et lié (5) avec le ballon (1) le liquide s'écoulera de soxhlet dans le ballon de chauffage. Cette opératoire se répète jusqu'au moment quand la solution dans l'extracteur (6) sera sans coloration. Mettre ce ballon dans l'appareil de distillation et éliminer le solvant. On prend le ballon (1) et on le tourne pour y disperser le résidu en couche fine. On le chauffe à l'aide d'une résistance pour l'élimination des traces du solvant. Lorsque le ballon sera complètement refroidi on le pèse. En sachant le poids du ballon vide on trouve le poids du deuxième composant de bitume huile. Puis on prend le ballon de l'extracteur pur. On y met 150 ml de benzène et on procède à l'opération de l'extraction des résines neutres comme pour l'opération précédente. Drésser enfin le bilan matière de l'analyse et déterminer le pourcentage de chaque composant analysé et les pertes de l'expérience. Pour présenter des résultats d'analyse on recommande le tableau cité si-dessous. (voir l'exemple).

Il y a une autre méthode pour l'analyse de l'huile et des résines neutres. On prend le ballon (1) de l'extracteur et on y ajoute 150 ml d'heptane et 4 - 5 morceau de pierre à bouillir, ayant chauffé l'heptane jusqu'à la t° d'ébullition, sa vapeur monte à travers un long de tube (3) de soxhlet puis du réfrigérant à reflux (4) où elle se condense. Le condensat remplit le cylindre de l'adsorbeur (6) où s'effectue la désorption de l'huile. Quand le niveau du liquide parvient à l'extrémité d'un tube récoule et lié (5) avec le ballon (1) le liquide s'écoulera de soxhlet dans le ballon de chauffage. Cette opératoire se répète. Mettre ce ballon dans l'appareil de distillation et éliminer le solvant. On prend le ballon (1) et on le tourne pour y disperser le résidu en couche fine. On le chauffe à l'aide d'une résistance pour l'élimination des traces du solvant. Lorsque le ballon sera complètement refroidi on le pèse. En sachant le poids du ballon vide on trouve le poids

Exemple. Résultat d'analyse.

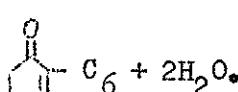
Tableau N°9

Nom de matière.	Poids de l'opération intermédiaire	Poids pur de produit	% masse de produit
Bitume initial	-	4,6	100%
Filtre avec le précipité d'asphaltènes	2,6		
Filtre	2,1		
Asphaltènes	0,5	0,5	10,8
Ballon avec résidu d'huile	68,3		
Ballon vide	67,1		
Huile	1,2	1,2	26
Ballon avec les résines neutres	69,3		
Ballon vide.	67,1		
Résines neutres	2,2	2,2	48
La somme		3,9	
Pertes		0,7	15,2
Somme		4,6	100

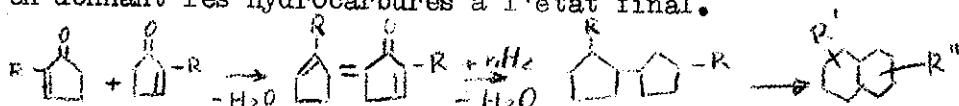
Devoir 1. Fait l'analyse et présenter les résultats selon le tableau N°9.

TRAVAIL DE LABORATOIRE N°8ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES ACIDES PETROLIERS.

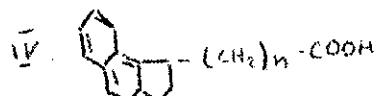
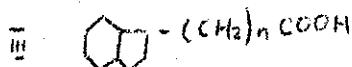
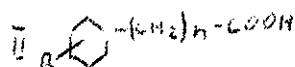
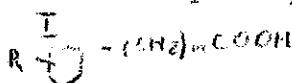
Les acides pétroliers sont des produits intéressants du point de vue de l'origine du pétrole. Les hydrocarbures pétroliers d'après plusieurs hypothèses sont produits à partir des acides organiques d'origine animale et celle végétale. La transformation chimique de ces acides peut être illustrée par la réaction suivante :  $2 \text{H}_2\text{C} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_9 - \text{C} = \text{O} \text{OH} \longrightarrow$



Les cétones formées se transforment en systèmes condensés, qui s'isomérisent en donnant les hydrocarbures à l'état final.

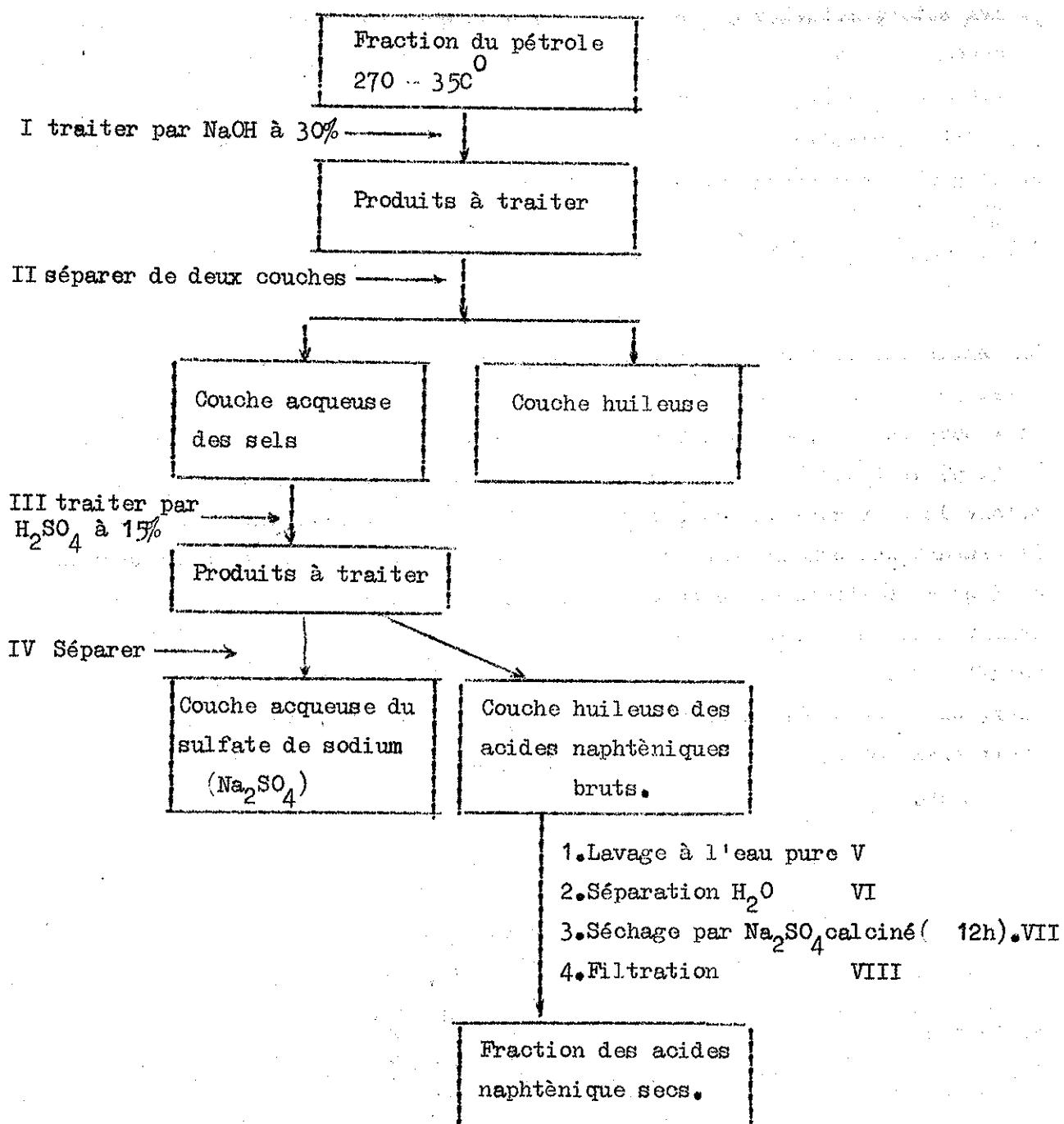


La teneur des acides (et celle de l'oxygène en général) dans les pétroles n'est pas grande. D'après les données expérimentales 90% de l'oxygène lié se trouve sous forme des composés résineux des fractions lourdes. Le reste (~10%) de l'oxygène se trouve dans les acides naphténiques. La teneur totale de l'oxygène du pétrole varié de 0,1 à 1,5% mas. Comme on a établi la plupart des acides naphténiques sont les acides carboniques avec un cycle de 5 ou de 6 atomes de carbone. Le groupe carbonilique n'est pas lié directement avec le cycle. Ce groupe se trouve à l'extrémité de la chaîne latérale paraffinique de 2 à 15 atomes de carbone. Le cycle peut avoir d'autres radicaux, ou il peut être condensé avec un autre cycle naphténique ou aromatique (voir exemples :)



Voilà pourquoi le nom le plus correct des acides est "les acides pétroliers". L'étude de la composition chimique des acides pétroliers peut être réalisée par telle ou telle méthode chimique. Mais le problème d'identification des composés individuels est assez difficile. On propose dans cette brochure un schéma simple de l'étude des acides naphténiques qui ne donne que la

présentation sur la distribution des acides naphténiques dans une fraction étudiée d'après les masses moléculaires. Cette méthode suppose l'utilisation des moyens expérimentaux très simples. On sépare les acides naphténiques d'une fraction pétrolière en la traitant par la solution acqueuse à 30% de NaOH avec la décomposition suivante des sels formés par la solution à 15% de  $H_2SO_4$ . La couche huileuse formée est lavée 3 fois par l'eau distillée. Puis on la sèche sur le sulfate de sodium calciné. (voir le schéma).



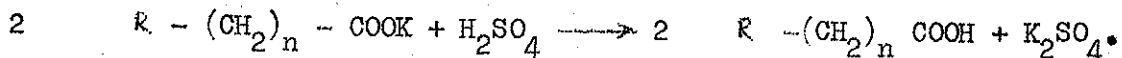
On pèse les acides naphténiques obtenus. Puis on titre un échantillon du produit pour déterminer le nombre d'acide. En se basant sur les données d'analyse calculer la quantité équimoléculaire de l'alcool méthylique nécessaire pour l'estérification des acides. En prenant un excès de 4 fois en alcool méthylique on fait l'estérification dans un ballon au fond rond en présence d'un ml de  $H_2SO_4$  comme catalyseur. Après avoir passé 3 h de cette opération en chasse l'excès de l'alcool méthylique en changeant le réfrigérant à reflux par un autre réfrigérant ordinaire. On fait subir à la fraction des esters méthyliques des acides naphténiques une rétification précise avec une colonne de laboratoire sous-vide de 20 plateaux théoriques. On soumet les fractions étroites de limite d'ébullition de 2° à 3°C. Après avoir terminé cette opération calculer le rendement de chaque fraction obtenue avec une identification correspondante en comparant la température d'ébullition d'une fraction et celle d'un étalon. Examinons à titre d'exemple le calcul du rendement des acides d'après cette méthode.

#### EXEMPLE.

Le poids d'une fraction pétrolière est 1400 g. Nombre d'acide est 12,5 mg KOH/g. Donc, la quantité de KOH nécessaire pour neutraliser des acides est égal :  $1400 \cdot 12,5 = 17500$  mg où 17,5g, où 0,312 mol. Lors de la neutralisation on prend un excès de KOH à 10%. La quantité totale de KOH dans cette opération est égale à 0,34 mol ( 19g). Disseaudre cette quantité dans l'eau pure de cette manière pour avoir 65 ml de solution. Après avoir réalisé les opération I, II et après la formation des sels selon la réaction.



On prend la solution de  $H_2SO_4$  à 30% avec 10% d'excès par rapport à la quantité de KOH pour la décomposition des sels des acides naphténiques selon la réaction :



Pour 1 mol de KOH est nécessaire 0,5 mol de l'acide  $H_2SO_4$  où 49gr de  $H_2SO_4$  à 100%. La concentration de l'acide est 98%. Donc, on prend 50gr de l'acide. En tenant compte de l'excès on prend 55gr de  $H_2SO_4$  à 98%. Ensuite on l'ajoute lentement dans l'eau pure pour obtenir 183 ml de solution, qui correspond à la concentration de 30%. Dans ce cas on ajoute lentement l'acide sulfurique dans l'eau en utilisant les lunettes de défense.

Puis en continue les opérations III, IV, V, VI, VII, VIII. La quantité obtenue des acides naphténiques est 75gr. Le nombre d'acide de cette fraction est 217.

Quantité d'acide naphténique en mol.  $217 \cdot 75 = 16675$  mg KOH.  $\frac{16675}{56000} = 0,297$  mol  
 $56000$  = 1 mol de KOH en mg. Quantité de méthanol pour l'estérification des acides: On prend 5 fois l'excès du méthanol. C'est la  $0,297 \cdot 32 \cdot 5 = 47,52$  g.  
 32 = masse moléculaire du méthanol. Après avoir le méthanol, on obtient 83g d'estère méthylique. En tenant compte du catalyseur résiduel ( $H_2SO_4$ ) le poids pur des éstères sera  $83 - 1 = 82$  gr. On ne purifie pas les éstères bruts, mais on leur fait subir la rétification précise dans une colonne de rétification de 20 plateaux théoriques. Le nombre de reflux doit être à 20 : 30.

Les résultats de rétification des éstères sont donnés dans le tableau N°10

Tableau N°10

N° de fr	Nom de l'estère méthylique de l'acide gras.	masse moléculaire	d 20/4	t° fus	t° eb
1	Fraction 106 <sup>22</sup> -110 <sup>22</sup>				
2	Fraction 106 <sup>10</sup> -110 <sup>10</sup>				
3	" 125 <sup>15</sup> -132 <sup>15</sup>				
4	" 138 <sup>15</sup> -143 <sup>15</sup>				
5	" 156 <sup>13</sup> -159 <sup>13</sup>				
6	" 168 <sup>15</sup> -171 <sup>15</sup>				
7	" 175 <sup>13</sup> -178 <sup>13</sup>				
8	" 182 <sup>12</sup> -185 <sup>12</sup>				
9	"				
10	"				
11	"				
12	"				
<u>Esters - étalons.</u>					
	Méthyl octantylate (C <sub>7</sub> )	142,22	0,881	...	172,1
	Méthylcaprylate (C <sub>8</sub> )	158,24	0,887	-40	74,9 <sup>10</sup>
	Méthylpélargonate (C <sub>9</sub> )	172,27	0,877	- 60,5	108 <sup>22</sup>
	Méthylcaproate (C <sub>10</sub> )	186,29	0,8858	- 18	108 <sup>10</sup>
	Méthyllaurate (C <sub>12</sub> )	214,34	...	- 5°	141 <sup>15</sup>
	Méthylmyristate (C <sub>14</sub> )	242,41	...	- 18,5	169 <sup>13</sup>
	Methylpalmitate (C <sub>16</sub> )	270,45	0,8527	- 29,5	184 <sup>12</sup>

Si on suppose que les acides naphténiques ont dans leur structure un cycle de 6 atomes de carbone et une chaîne latérale alors la fraction N° 1 avec les limites d'ébullition  $106^{22} - 110^{22}$  correspondante à l'estér méthylique de l'acide pélargonique est l'acide cyclohexylpropionique, etc etc.

- La fraction (2)  $106^{10} - 110^{10}$  est l'acide cyclohexyl-butynique.
- La fraction N3  $125^{15} - 132^{15}$  est l'acide cyclohexyl-valérique.
- La fraction N4  $138^{15} - 143^{15}$  est l'acide cyclohexylcaproïque, etc.

Donc, les résultats d'analyse permettent de croire que le mélange des acides naphténiques renferme des acides individuels avec les chaînes latérales de 3 à 14 atomes de carbone. Mais cette analyse ne permet que de juger la distribution des acides dans la fraction d'après la masse moléculaire et la température d'ébullition. Ces données approximatives permettent de proposer le schéma de l'analyse pour étalir la composition chimique.

#### EXEMPLE N2.

Pour prendre connaissance de la pratique des séparations par la méthode de réctification au laboratoire on propose aux élèves un problème plus simple à savoir l'identification des composants du mélange binaire en utilisant une colonne de réctification et un réfractomètre. On donne aux élèves un mélange de deux composants inconnus cités au tableau N11 ci-dessous.

Au début de l'opération on verse 50 ml de mélange à examiner dans un ballon à distillation (1) fig 1 et on y met quelques morceaux de pierre à bouillir. Puis on chauffe ce ballon. Quand le produit commence à bouillir, il faut intensifier le chauffage pour engorger la colonne. Laisser le garnissage se laver pendant 15 min. Puis on descend le chauffe-ballon (2). Quand le reflux s'écoulera complètement du garnissage, on réchauffe le ballon et la chemise de la colonne (4). On établit le régime normal avec le taux de reflux infini. (le robinet (5) de la tête est fermé, la vitesse de reflux est 3 gouttes/sec. selon le compteur à goutte. 10 min après de fonctionnement de la colonne au régime de taux de reflux infini on commence le soutirage du produit en ouvrant lentement le robinet de la tête (6). On règle le nombre de reflux égal à 15 et on fixe la température du soutirage. De celle manière on soutire quelques échantillons au régime stationnaire et à la température constante. Si la température de soutirage commence à selever cela signifie que la vapeur du deuxième composant se trouve à la tête de la colonne. On prend pour l'analyse uniquement les échantillons soutires à la température constante. On mesure les indices de réfraction de ces échantillons.

TABLEAU N°11 DES HYDROCARBURES.

N°	Nom	Formule chimique	$P_4^{20}$	$t^{\circ}\text{eb}$	$n_D^{20}$
1	n - hексane	$C_6H_{14}$	0,6594	68,7	1,3749
2	Cyclohexane	$C_6H_{12}$	0,7786	80,8	1,4262
3	n - heptane	$C_7H_{16}$	0,6837	98,4	1,3877
4	n - Octane	$C_8H_{18}$	0,7025	125,7	1,3974
5	n - nonane	$C_9H_{20}$	0,7176	150,77	1,4054
6	Benzène	$C_6H_6$	0,8720	80,1	1,5001
7	Toluène	$C_6H_5CH_3$	0,8670	110,63	1,4969
8	Propylbenzène	$C_6H_5C_3H_7$	0,8620	159,22	1,4920
9	P - xylène	$CH_3-C_6H_4-CH_3$	0,8611	138,35	1,4958
10	M - xylène	$CH_3-CH_2-CH_3$	0,8642	139,10	1,4972
11	O - xylène		0,8802	144,41	1,5055
12	Isopropylbenzène	$CH_3CH(CH_3)_2$	0,8613	152,39	1,4915

Après avoir mesuré les indices de réfraction des échantillons on identifie ce produit selon la  $t^{\circ}$  d'ébullition et l'indice de réfraction par la méthode de comparaison avec des composants indiqués au tableau N11. On continue le soutirage du produit en enregistrant la température. Au début de l'opération la température est constante, puis augmentera et à la fin elle deviendra aussi constante. Cela signifie le moment du soutirage du deuxième composant. Après cela on soutire quelques échantillons du 2 ème composant à la température constante. L'opération de l'identification du 2 ème composant est identique à celle du premier. En se basant sur les résultats d'analyse on peut juger le caractère du mélange à analyser.

APPAREILLAGE ET REACTIFS DU TRAVAIL.

1. Colonne de réactification (fig 1, travail N 1).
2. Appareil d'estérification des acides (fig 1).
3. Appareil de distillation (fig 11, travail 7).
4. Réfractomètre.
5. Entonnoirs à 500 ml ; 1000 ml.
6. Ballons à 500 ml ; 1000 ml.
7. Solution de  $H_2SO_4$  à 15%.

8. Solution de NaOH à 30%.
9. Sulfate de sodium calciné.
10. Alcool méthylique.
11. Acide sulfurique concentré.
12. NaOH.

Les résultats de travail sont mis dans le tableau N 12.

Fractions de soutirage	masse g	t° eb	$n_D^{20}$
Poids de mélange initial	45		
1 ère fraction soutirée à la température constante	21	98,6	1,3879
Fraction intermédiaire	6	—	1,4205
2 ème fraction soutirée à la température constante	14	110,5	1,4965

Conclusion : selon les températures d'ébullition et les indices réfraction des composants du mélange binaire; le composant A est l'heptane normal et le composant B est le toluène.

Devoir :

1. Faire la distillation d'un mélange binaire à l'aide d'une colonne de laboratoire.
2. Mesurer les indices de la réfraction des fractions.
3. Déterminer les composants "A" et "B" selon les caractéristiques du tableau N. 11.

Problèmes proposés pour le programme "initiation au recherches scientifiques".

Travaux N1 - 8 sont les travaux de base du cours principal de la spécialité synthèse pétrochimique. Ils sont détaillés dans la partie de l'instruction méthodique de l'expérience dans les méthodes d'analyse et dans l'application des données expérimentales.

En se basant sur les méthodes expérimentales et sur les méthodes d'analyses on propose aux élèves réaliser un cycle de travail pratique selon le programme.

D'initiation aux recherches scientifiques.

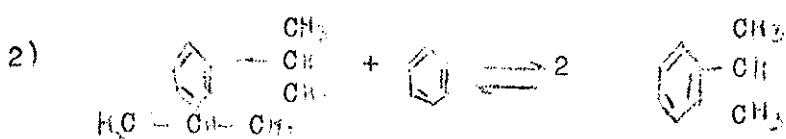
En utilisant les méthodes des travaux de ce brochure réalisez les recherches scientifiques :

I A base du travail N1 réalisez l'isomérisation des hydrocarbures aromatiques selon les réactions :

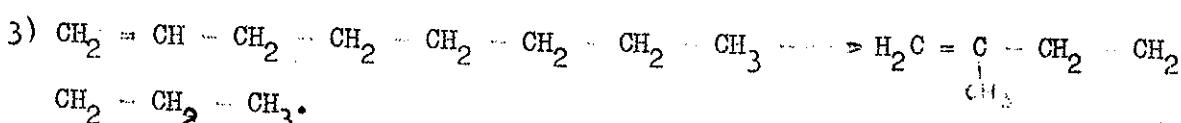
1)



2)



\*) Dialkylbenzène est obtenu dans le travail de l'alkylation du benzène par le propylène comme sous produit.



\*) L'isoctène est obtenu par la déhydratation de l'octanol selon l'instruction de travail N 2.

II A base du travail N 2 réalisez :

1) l'alkylation du benzène pura) le butilène

b) l'isobutylène et les olefines liquides tels que pentène, hexène et octène.

Comptez l'activité des n-oléfines et l'isoolefine :

2) Réalisez l'alkylation des homologues du benzène (toluène, xylènes, phénol).

III A base du travail N 3 préparer les plastifiants :

1) Auhydride phthalique - alcool butilique

2) Auhydride phthalique - alcool amilique

3) Auhydride phthalique - les alcools secondaires

4) Auhydride phthalique - les alcools tertiaires.

Comparez les vitesse de l'esterification pour les alcools différents.

IV A base du travail N<sub>4</sub> préparez les catalyseurs :

- 1) Catalyseur d'oxydation des aromatiques avec la quantité de l'oxyde de vanadium Variable de 10 à 50%. Comparez l'activité des catalyseurs obtenues.
- 2) Préparez les catalyseurs de déshydrocyclisation des paraffines à base de l'oxyde du Croml  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . sur l'alumine :
- 3) Préparez les catalyseurs par précipitation.

V A base du travail N<sub>5</sub> A. Réalisez un recherche d'oxydation :

- 1) Oxydation des hydrocarbures de masse moléculaires différent dans les limites de températur 130 - 130°C. But : choix des paramètres optimals.
- 2) Oxydation de la paraffine avec l'acide borique en vue de l'obtention des alcools secondaires.

VI A base du travail N<sub>5</sub> B réalisez l'oxydation :

- 1) O - xylène en auhydride phtaleïque
- 2) Naphtalène en auhydride phtaleïque.

VII A base du travail N<sub>7</sub> réalisez l'analyse des produits résiduels différents de la raffinerie.

VIII A base du travail N<sub>5</sub> et N<sub>8</sub> Réalisez l'analyse des acides gras sous forme des esters méthyliques par le méthode de la réactification  
(On obtien les acides gras par l'oxydation des paraffines).

Correcteur : MADOUN F ;  
HADJ-ARAB D.

Tirage de brochure - 500 Exemplaire.