

OXYDATION CATALYTIQUE DU NAPHTALENE EN MILIEU SULFATE DISULFATE FONDU A 425°C.
EFFET DE LA COMPOSITION DES REACTIFS SUR LES RENDEMENTS DE LA REACTION

M. S. MEDIMAGH et M. L. BOUGUERRA

Faculté des Sciences, Département de Chimie, 1060 Tunis (TUNISIE).

RESUME

L'oxydation catalytique du naphthalène en milieu K_2SO_4 - $K_2S_2O_7$ fondu à 425°C et en présence de V_2O_5 donne un mélange contenant de l'anhydride phtalique, de naphthoquinone-1,4 et du naphthalène qui n'a pas réagi. En agissant sur la composition du mélange air-naphthalène à l'entrée du réacteur, on montre que les meilleurs taux de conversion du naphthalène et les meilleurs taux de formation d'anhydride phtalique sont obtenus dans le cas des mélanges riches en hydrocarbure et ayant un temps de contact long.

ABSTRACT

Naphthalene oxidation in molten mixture of potassium sulphate pyrosulphate at 425°C in the presence of vanadium pentoxide gives a vapour mixture of organic products containing mainly phthalic anhydride, 1,4-naphthoquinone and unreacted naphthalene. The best rates of naphthalene conversion and anhydride phthalic formation are obtained when mixture inlet is rich in naphthalene and has a long space time.

I. INTRODUCTION

L'oxydation catalytique du naphthalène a des applications industrielles très importantes visant la fabrication de l'anhydride phtalique qui est un assouplissant de choix, notamment dans l'industrie des polymères. Les divers procédés, les types de catalyseurs et l'approche cinétique ont fait l'objet d'une mise au point (réf. 1) dans laquelle nous avons montré que, dans l'industrie, la réaction se réalise en phase hétérogène gaz-solide, dans des réacteurs catalytiques à lits fixes ou à lits fluidisés. Ces procédés, bien qu'ils soient largement utilisés, présentent néanmoins quelques difficultés dues aux phénomènes d'adsorption et de transfert de matière et de chaleur. C'est pourquoi nous avons proposé l'étude de cette réaction en milieu sulfate-disulfate fondu et en présence de pentoxyde de vanadium comme catalyseur.

Un précédent travail (réf. 2) a été consacré :

- aux critères de choix et aux propriétés de ce milieu
- à la mise au point du montage expérimental
- à une étude cinétique, par voie électrochimique, mettant en jeu le rôle de l'eutectique sulfate-disulfate de potassium et du pentoxyde de vanadium.

L'analyse électrochimique des produits dissous dans le sel fondu a été complétée par la mise au point d'un système d'analyse des produits sortant du réac-

teur. Il s'agit d'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse (réf. 3). Cette technique a montré qu'il est maintenant possible d'estimer le temps relatif à l'établissement d'un état stationnaire caractérisé par un pourcentage des produits de la réaction qui sont l'anhydride phtalique, la naphtoquinone-1,4 et le naphthalène qui n'a pas réagi.

L'objet de ce travail est d'étudier l'influence de la composition des réactifs (air et naphthalène) en vue de trouver des conditions opératoires permettant l'obtention d'un taux de conversion du naphthalène important et d'un rendement en anhydride phtalique élevé.

II. CONDITIONS OPERATOIRES

Au cours de cette série d'expériences, nous maintenons fixes les conditions opératoires suivantes :

- Un volume de 100 cm^3 de mélange eutectique sulfate-disulfate de potassium contenant la fraction molaire 10^{-2} de pentoxyde de vanadium (soit $8,34 \cdot 10^{-5}$ mol. de V_2O_5 par cm^3 de sels fondus). Ce mélange contient 191 g de disulfate de potassium, 9 g de sulfate de potassium et 1,51 g de pentoxyde vanadium.

- La fusion de ce mélange jusqu'à la température de 425°C est réalisée sous atmosphère d'azote.

Pour étudier l'influence de l'alimentation du réacteur en réactifs sur la composition des produits sortant, on se propose de faire varier la pression partielle du naphthalène et le débit molaire de naphthalène.

II. 1. Variation de la pression partielle du naphthalène

Pour faire varier la pression partielle du naphthalène à l'entrée du réacteur, on fixe une tension de vapeur de naphthalène à une valeur donnée (à l'aide du saturateur du naphthalène (réf. 3)) et on fait varier le débit d'air du circuit secondaire. Ceci entraîne une variation de la proportion de l'air dans le mélange à l'entrée du réacteur et par suite une variation de la pression partielle du naphthalène. Ainsi, les pressions partielles du naphthalène ont varié dans un domaine allant de $0,2 \cdot 10^{-2}$ à $1,7 \cdot 10^{-2}$ atm.

II. 2. Variation du débit molaire du naphthalène

Pour faire varier le débit molaire du naphthalène à l'entrée du réacteur, on garde constant le débit d'air à l'entrée du réacteur et on fait varier la tension de vapeur du naphthalène en agissant sur la température du saturateur. Les 4 débits molaires du naphthalène utilisés au cours de ce travail sont fixés dans le domaine allant de $4,5 \cdot 10^{-6}$ à $8,6 \cdot 10^{-6}$ mol min^{-1} .

III. DEFINITION DES RENDEMENTS

Considérons une transformation quelconque, qui à partir d'un réactif de départ A donne deux produits avec des coefficients stoechiométriques égaux à 1. Partons de n_{A^0} moles de A et supposons qu'à un certain degré d'avancement de la réaction, l'analyse du mélange donne le résultat suivant : il reste n_A moles de A n'ayant pas réagi, n_p moles de produit utile P ont été produites, ainsi qu'une certaine quantité de produits parasites. On introduit les grandeurs suivantes :

Taux de conversion de A :

$$x_A = \frac{n_{A^0} - n_A}{n_{A^0}}$$

Taux de produit utile P :

$$\phi_{P/A} = \frac{n_p}{n_{A^0}}$$

Taux de produit parasite :

$$\Pi = \frac{(n_{A^0} - n_A) - n_p}{n_{A^0}}$$

Il est évident que $x_A = \phi_{P/A} + \Pi$

Par définition, $\phi_{P/A}$ représente le rendement opératoire global de la transformation de A en P. Cependant, cette grandeur ne tient pas compte du fait que A initial n'a pas réagi en totalité. Nous définissons donc le rendement relatif global (ou intégral) ainsi :

$$\phi_{P/A}^{\text{global}} = \frac{\phi_{P/A}}{x_A} = \frac{n_p}{(n_{A^0} - n_A)}$$

Pour caractériser la spécificité des réactions, on introduit la sélectivité. Soit une transformation pouvant donner deux produits P_1 et P_2 à partir d'un même réactif A, la sélectivité globale ou intégrale est définie par :

$$S_{12} = \frac{n_{D1}}{n_{D2}}$$

Nous rappelons que le réacteur utilisé dans ce travail peut être considéré comme un système ouvert en régime permanent, puisque le mélange d'air et de naphthalène arrive à l'entrée du réacteur d'une manière continue et les produits le quittent à la sortie d'une manière continue. Si on considère que le réactif de départ (A) est le naphthalène, le produit utile (P) est l'anhydride ohtalique et le produit parasite est la naphthoquinone-1,4 ; toutes les définitions intégrales ci-dessus sont applicables au réacteur ouvert en régime permanent, à condition de remplacer les nombres de moles n_A , n_p ... par les flux molaires F_A , F_p ... (réf. 4).

IV. EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION DU NAPHTALENE

Le taux de conversion du naphthalène pour ce système ouvert en régime permanent est défini par :

$$x_{C_{10}H_8} = \frac{F_{(C_{10}H_8)_0} - F_{(C_{10}H_8)}}{F_{(C_{10}H_8)_0}}$$

avec $F_{(C_{10}H_8)_0}$ = flux molaire du naphthalène à l'entrée du réacteur

et $F_{(C_{10}H_8)}$ = flux molaire du naphthalène à la sortie du réacteur.

La figure 1 représente la variation du taux de conversion du naphthalène en fonction de la pression partielle et pour différents débits molaires du naphthalène à l'entrée du réacteur. A partir de ces courbes, on constate que, pour un débit molaire donné de naphthalène à l'entrée du réacteur le taux de transformation du naphthalène est une fonction croissante de la pression partielle du naphthalène. De même, pour une pression partielle donnée du naphthalène, le taux de conversion du naphthalène augmente quand le débit molaire du naphthalène diminue.

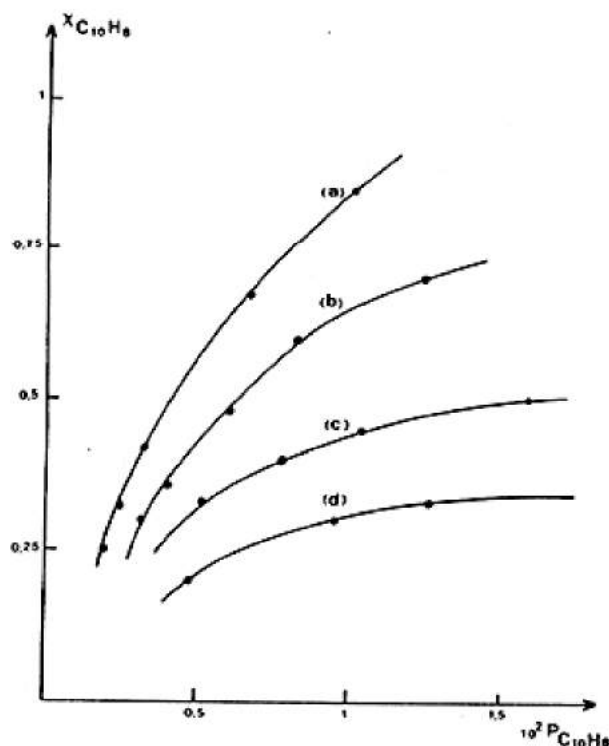


Figure - 1 - : Variation du taux de conversion du naphthalène pour la réaction catalytique d'oxydation du naphthalène en milieu sels fondus $K_2SO_4-K_2S_2O_7$ (95% massique) et V_2O_5 (10^{-2} f.m), en fonction de la pression partielle du naphthalène.

Influence du débit molaire du naphthalène à l'entrée du réacteur:

(a) $F_{(C_{10}H_8)_0} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$

(c) $F_{(C_{10}H_8)_0} = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$

(b) $F_{(C_{10}H_8)_0} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$

(d) $F_{(C_{10}H_8)_0} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$

Dans cette gamme de débits molaires du naphthalène à l'entrée du réacteur et pour une cellule précédemment décrite (réf. 2), un débit supérieur ou égal à $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ laisse plus de 75 % de naphthalène sans oxydation et ceci quelle que soit sa pression partielle. Par contre, pour une pression partielle du naphthalène de 10^{-2} atm et un débit molaire de naphthalène à l'entrée du réacteur égal à $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$, il est possible de faire réagir plus de 75 % du naphthalène.

Mais une amélioration du taux de conversion du produit de départ n'est pratiquement intéressante que lorsqu'elle conduit à un bon rendement en produit utile, qui est dans notre cas l'anhydride phtalique.

V. RENDEMENT EN ANHYDRIDE PHTALIQUE

Le taux de formation ou rendement en anhydride phtalique peut être défini, comme indiqué précédemment, de deux manières :

Le taux de l'anhydride phtalique :

$$\theta_{C_8H_4O_3 / C_{10}H_8} = \frac{F_{C_8H_3O_3}}{F_{(C_{10}H_8)_0}}$$

représente le rendement opératoire global de la transformation du naphthalène en anhydride phtalique. Cependant, cette grandeur ne tient pas compte du fait que tout le naphthalène à l'entrée du réacteur n'a pas réagi, ce qui est le cas pour nos expériences.

On définit donc ainsi le rendement relatif global :

$$\diamond_{C_8H_4O_3 / C_{10}H_8} = \frac{F_{C_8H_4O_3}}{F_{(C_{10}H_8)_0} - F_{C_{10}H_8}} = \frac{\theta}{x}$$

Les figures 2 et 3 représentent respectivement le rendement en anhydride phtalique et le rendement relatif global en anhydride phtalique en fonction de la pression partielle du naphthalène à l'entrée du réacteur. Ces deux rendements ont une évolution monotone semblable à celle du taux de conversion du naphthalène. Les meilleurs rendements en anhydride phtalique sont obtenus dans le cas où le débit molaire du naphthalène à l'entrée du réacteur est maintenu faible et la pression partielle de l'hydrocarbure relativement élevée.

VI. RENDEMENT EN NAPHTOQUINONE-1,4

Si l'on recherche un taux de conversion du naphthalène et un taux de formation d'anhydride phtalique les plus élevés possible, la naphtoquinone-1,4 est considérée dans ce cas comme un produit "parasite". Le taux de formation de la naphto-

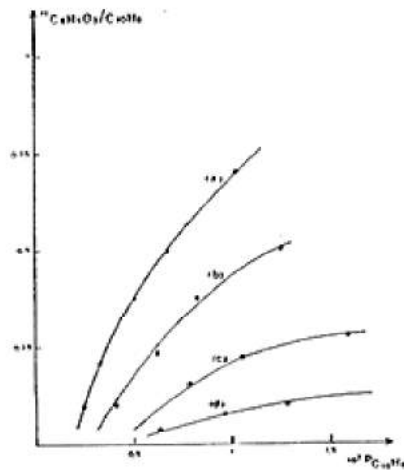


Figure 2 : Variation du rendement en anhydride phtalique pour la réaction catalytique d'oxydation du naphthalène en milieu sels fondus $K_2SO_4-K_2S_2O_7$ (95% massique) et V_2O_5 (10^{-2} f.m), en fonction de la pression partielle du naphthalène.

Influence du débit molaire du naphthalène à l'entrée du réacteur:

- (a)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ (c)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$
 (b)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ (d)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$

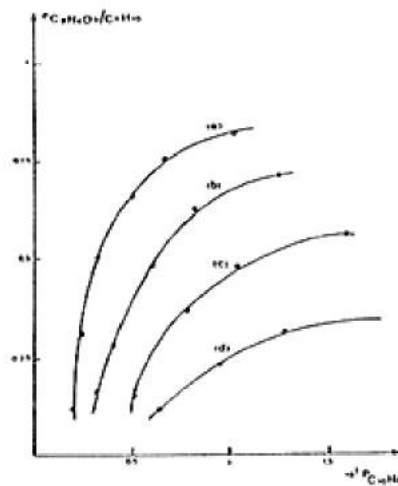


Figure 3 : Variation du rendement relatif global en anhydride phtalique pour la réaction catalytique d'oxydation du naphthalène en milieu de sels fondus $K_2SO_4-K_2S_2O_7$ (95% massique) et V_2O_5 (10^{-2} f.m), en fonction de la pression partielle du naphthalène.

Influence du débit molaire du naphthalène à l'entrée du réacteur:

- (a)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ (c)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$
 (b)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ (d)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$

quinone-1,4 est défini par :

$$\frac{F_{C_{10}H_6O_2} / C_{10}H_8}{F_{(C_{10}H_8)_0}} = \frac{[F_{(C_{10}H_8)_0} - F_{C_{10}H_8}] - F_{C_8H_4O_3}}{F_{(C_{10}H_8)_0}} = \chi - \theta$$

La figure 4 représente le rendement en naphtoquinone-1,4 en fonction de la pression partielle du naphthalène à l'entrée du réacteur. Dans ce cas, on constate que le taux de formation de la naphtoquinone-1,4 demeure relativement faible et décroît légèrement quand la pression partielle du naphthalène augmente.

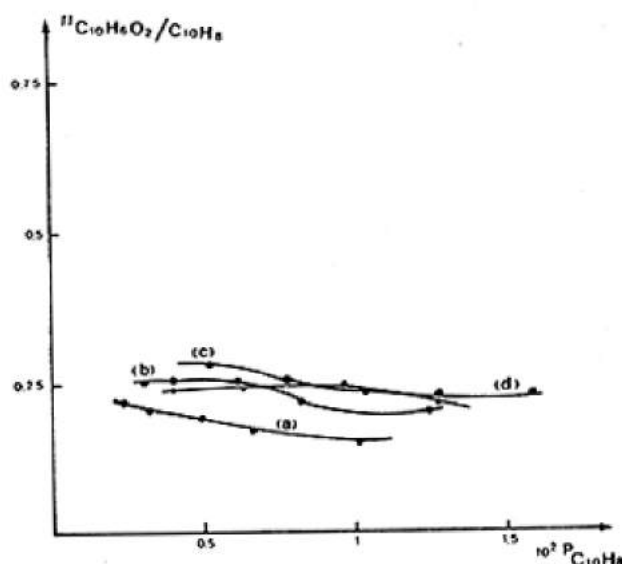


Figure 4. Variation du rendement en naphtoquinone-1,4 pour la réaction catalytique d'oxydation du naphthalène en milieu de sels fondus $K_2SO_4-K_2S_2O_8$ (95% massique) et V_2O_5 (10^{-2} (n)), en fonction de la pression partielle du naphthalène.

Influence du débit molaire du naphthalène à l'entrée du réacteur:

- (a) $F_{(C_{10}H_8)_0} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ (c) $F_{(C_{10}H_8)_0} = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$
 (b) $F_{(C_{10}H_8)_0} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ (d) $F_{(C_{10}H_8)_0} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$

Il ressort de cette étude expérimentale que les rendements les plus favorables sont obtenus pour des débits molaires faibles et des pressions partielles du naphthalène élevées. Etant donné que le réacteur est alimenté en naphthalène par de l'air saturé en hydrocarbure, les deux conditions précédemment citées se traduisent par un faible débit volumique d'air à l'entrée du réacteur, ce qui est en relation étroite avec le temps de contact.

VII. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

Considérons un réacteur quelconque en régime permanent de volume V_p . Soit

Q_0 le débit volumique total du mélange affluent à l'entrée du réacteur. On définit le temps de passage τ comme le rapport :

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0}$$

Le temps spatial ou temps de contact est défini dans notre cas par le rapport du volume du bain catalytique au volume du mélange à l'entrée du réacteur. Etant donné que le volume du bain est maintenu constant et égal à 100 cm^3 , plus le débit volumique des réactifs à l'entrée du réacteur est élevé, plus le temps de contact est court, ce qui nous renseigne sur le temps de séjour des réactifs et des produits dans le réacteur.

L'influence du temps de contact est traduite par la figure 5 qui représente, dans le cas d'un débit molaire de naphthalène faible ($F_{(C_{10}H_8)_0} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$), le pourcentage molaire des produits d'oxydation à l'état stationnaire en fonction du temps de contact. Il ressort clairement ainsi que le mélange sortant du réacteur le plus riche en anhydride phtalique et le plus pauvre en naphthalène et en naphtoquinone est celui ayant le temps de contact le plus long avec le mélange catalytique.

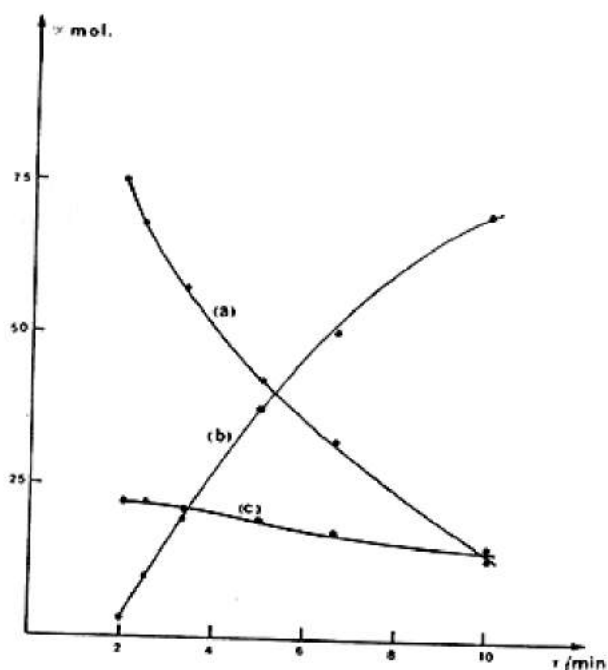


Figure 5 : Pourcentage molaire du naphthalène et des produits d'oxydation à la sortie du réacteur pour la réaction catalytique d'oxydation du naphthalène en milieu de sels fondus $K_2SO_4-K_2S_2O_7$ (95% massique) et V_2O_5 (10^{-2} f.m) à l'état stationnaire en fonction du temps de contact dans le cas d'un débit molaire de naphthalène faible = $F_{(C_{10}H_8)_0} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$

(a)- naphthalène, (b)- anhydride phtalique, (c)- naphtoquinone -1,4

Il est intéressant aussi de montrer l'influence du temps de contact sur la sélectivité globale de la transformation du naphthalène en anhydride phtalique au dépens de la naphtoquinone-1,4. La figure 6 représente cette influence pour différents débits molaire du naphthalène à l'entrée du réacteur. Cette sélectivité paraît très sensible à la variation du temps de contact et à la charge du naphthalène ; ainsi, pour un débit molaire de naphthalène de $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$, la sélectivité en anhydride phtalique passe de 0,13 à 4,66 pour une augmentation du temps de contact de 2 à 10 min.

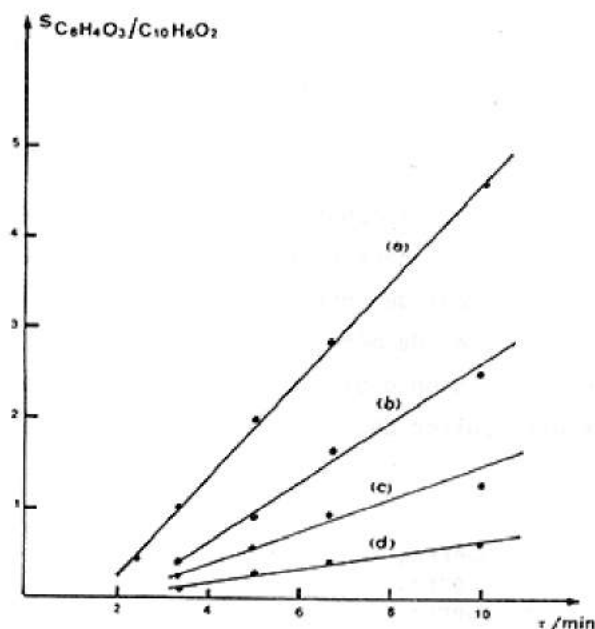


Figure - 6 - : Sélectivité globale de la transformation du naphthalène en anhydride phtalique au dépend de la naphtoquinone -1,4 en fonction du temps de contact et pour différents débits molaire du naphthalène à l'entrée du réacteur pour la réaction catalytique d'oxydation du naphthalène en milieu de sels fondus $K_2SO_4 \cdot K_2S_2O_7$ (95% massique) et V_2O_5 (10^{-2} fm)

- (a)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ (c)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$
 (b)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ (d)- $F_{(C_{10}H_8)_0} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$

VIII INTERPRETATION

Les résultats expérimentaux peuvent être interprétés, d'une manière qualitative, à deux niveaux :

a) Les meilleurs taux de conversion du naphthalène et de formation d'anhydride phtalique sont réalisables pour des temps de contact longs entre le mélange air-naphthalène et l'eutectique fondu.

Le naphthalène est considéré comme pratiquement insoluble dans les mélanges ioniques de sels fondus (réf. 5, 6). En tenant compte de ce fait et des résultats

expérimentaux, on peut dire que le processus de la réaction d'oxydation du naphthalène par le mélange catalytique fondu et en présence de l'air est un processus interfacial. Ceci confirme la nécessité d'une agitation continue, pour renouveler la surface de contact, hypothèse que nous avons proposée lors de l'étude électrochimique de cette réaction (réf. 2).

b) Comparativement à l'anhydride phtalique, le taux de formation de la naphtoquinone-1,4 paraît peu influencé par les variations du débit molaire du naphthalène et même du temps de contact. Ce résultat met en évidence un fait important, à savoir le comportement particulier que peut jouer ce produit dans le processus global de la réaction. Une étude cinétique s'avère nécessaire pour proposer un mécanisme mettant en jeu le rôle de la naphtoquinone-1,4.

1. CONCLUSION

Il a été possible de dégager des conditions de flux molaire de naphthalène à l'entrée du réacteur et de temps de contact entre le mélange hydrocarbure-air et le sel fondu pour avoir un bon taux de conversion de naphthalène avec un rendement en anhydride phtalique acceptable. De même, cette étude a permis de confirmer le processus interfacial de la réaction d'oxydation du naphthalène et de mettre en évidence un comportement particulier de la naphtoquinone-1,4.

Soumis en mai 1990

Accepté en septembre 1990

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. S. Medimagh et M. L. Bouguerra, Bull. Soc. Chim. Tunisie, (8), (1982) 1.
- 2 M. S. Medimagh et M. L. Bouguerra, J. Appl. Electrochem., (18) (1988), 876.
- 3 M. S. Medimagh et M. L. Bouguerra, Analysis, 9 (17), (1989) 543.
- 4 J. Villermaux, "Génie de la réaction chimique" Ed. Tech. et documentation, Paris, 1982.
- 5 A. K. K. Lee et E. F. Johnson, Ind. Eng. Chem. Fundam., (8) (1969), 726.
- 6 C. N. Kenney, Cat. Rev. Sci. Eng. 2, (11) (1975) 197.