

ÉTUDE DE L'OXYDESHYDROGENATION NON CATALYTIQUE DE L'ISOBUTANE DANS UN REACTEUR INTEGRAL

STUDY OF NON CATALYTIC OXIDEHYDROGENATION OF ISOBUTANE IN AN INTEGRAL REACTOR

Mădălina-Nicoleta COBĂRLIE, Adriana IORDĂCHESCU, Ioan SĂNDULESCU et Ioan-Cezar MARCU*

Département de Chimie Technologique & Catalyse, Faculté de Chimie, Université de Bucarest, 4-12,
Blv. Regina Elisabeta, 030018 Bucarest, Roumanie
Tél: 0040214103178x138, Télécopie: 0040213159249

Reçu le 4 Avril 2006

L'oxydeshydrogénation non catalytique de l'isobutane dans un réacteur intégral vide, totalement et partiellement rempli de quartz, a été étudiée. Dans le réacteur vide, une transformation importante de l'isobutane est observée. En remplissant le réacteur avec du quartz, une importante diminution de conversion est observée. De plus, ce fait est accompagné d'un changement dramatique de la distribution des produits ce qui suggère que la surface du quartz modifie les radicaux libres dans une certaine direction. Pour comparaison, la déshydrogénation non catalytique a également été étudiée. Les énergies d'activation pour les transformations oxydante et non oxydante de l'isobutane en présence du quartz sont identiques ce qui suggère que l'étape déterminante de vitesse est identique dans les deux réactions.

Non-catalytic oxidehydrogenation of isobutane was studied in an empty, partially and totally filled with quartz-particles integral reactor. In the empty reactor an important transformation of isobutane is observed. Packing the reactor with quartz leads to an important decrease of conversion. Moreover, this fact is accompanied by a drastic change of product distribution which suggests that quartz surface modifies the free radicals in some way. For comparison, the non catalytic dehydrogenation was also studied. The activation energies for oxidative and non oxidative transformations of isobutane in the presence of quartz are identical which suggests that the rate limiting step is the same in both cases.

INTRODUCTION

Etant donnée son importance à la fois pratique et théorique, l'oxydeshydrogénation des alcanes aux alcènes correspondants est une réaction beaucoup étudiée et un grand nombre d'articles de revue lui ont été consacrés.¹⁻¹⁰ Par contre, à la différence de l'oxydeshydrogénation des butènes ou l'ammoxydation du propène, deux exemples d'applications industrielles d'activation catalytique d'une molécule de réactif à basse température,⁶ l'activation de la molécule d'alcane, de par son inertie chimique, se réalise à des températures beaucoup plus élevées. C'est ainsi qu'on explique les données de littérature qui indiquent le fait que la transformation catalytique des alcanes en général, et des alcanes C₄ en particulier, a lieu à des températures supérieures à 500°C. Dans ces

conditions, la transformation catalytique est toujours accompagnée par des réactions thermiques, à savoir craquage et déshydrogénation, et la présence de l'oxygène détermine oxydations en phase gazeuse homogène. De plus, le matériau, considéré inerte, présent dans les volumes libres du réacteur, tel que le quartz, pourrait, par sa surface qu'il expose aux réactifs, intervenir dans la réaction thermique.

Le mécanisme de l'oxydation thermique des alcanes est un mécanisme radicalaire bien connu.¹¹ Il est évident que la présence d'un catalyseur dans ce processus complique le problème, notamment parce que la plupart des mécanismes catalytiques ne sont pas radicalaires. Dans ces conditions, il est difficile d'apprécier quelle est la contribution des réactions en phase gazeuse homogène, des réactions de paroi et des réactions catalysées, aux processus global. La connaissance de ces

* Auteur à qui la correspondance doit être adressée. Mél : marcu.ioan@unibuc.ro

contributions pourrait permettre le choix de certains catalyseurs qui accélère les réactions amorcées en phase gazeuse. Si le profil de température le long du réacteur est également pris en considération, on pourrait établir la position optimale du catalyseur dans le réacteur de façon à ce qu'on obtienne l'effet décrit ci-dessus.

Au niveau de la littérature, il y a peu d'études prenant en considération ces aspects.¹²⁻¹⁵ Nous nous sommes donc proposés de faire une étude qui mette en évidence ces phénomènes et que nous présentons par la suite.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Étude de la réaction dans le réacteur vide

Nous avons, dans un premier temps, réalisé la réaction de l'isobutane dans le réacteur vide. Les résultats obtenus pour un débit du mélange réactionnel de 7000 mL/h et un rapport molaire isobutane/air de 1/2,5 (isobutane/oxygène = 1/0,5), sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Résultats obtenus pour la transformation oxydante de l'isobutane dans le réacteur vide, pour un débit du mélange réactionnel de 7000 mL/h et un rapport molaire isobutane/air de 1/2,5

Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
		Isobutène	Craquage	CO	CO ₂
555	46	34,6	43,9	19,7	1,8
610	53	35,6	46,6	15,9	1,9

Il est évident qu'avec une conversion de 46% à 555°C et de 53% à 610°C, la transformation de l'isobutane est très importante. Les processus de craquage, qui s'intensifient légèrement avec la température, sont plus importants que l'oxydeshydrogénation, cette dernière n'étant pas affectée par la température dans le domaine de travail. D'autre part, les quantités de CO, qui diminuent lorsque la température augmente, sont beaucoup plus grandes que celles de CO₂. Ces observations sont caractéristiques pour les réactions d'oxydation en phase gazeuse homogène par l'intermédiaire des radicaux peroxyde.

Étude de l'effet combiné du quartz et du volume libre

Un volume du réacteur, correspondant à une hauteur de 130 mm, a été rempli de débris de quartz de granulométrie comprise entre 3 et 7 mm. Cette couche de quartz, dont la porosité vaut 50,6%, centrée sur la zone de température maximale, recouvre complètement la partie du réacteur chauffée à des températures supérieures à 400°C. Nous avons balayé cette couche de quartz le long du réacteur de façon à ce que elle occupe successivement chacune des positions illustrées sur la figure 1, tout en mesurant la conversion de l'isobutane et les sélectivités à une température de réaction de 620°C. A partir de ce moment nous appellerons température de réaction, la température maximale du réacteur correspondant à la région chaude dont la hauteur vaut 30 mm (voir figure 1).

Lorsque la couche de quartz se trouve dans les positions 4 à 8, la région chaude du réacteur est complètement recouverte.

Les résultats ainsi obtenus, pour un débit du mélange réactionnel de 7000 mL/h ce qui correspond à une vitesse linéaire du gaz de 6 mm/s environ dans la couche de quartz et de 3 mm/s environ dans le volume libre, sont présentés sur la figure 2.

On observe sur la figure 2 qu'avec une conversion de l'isobutane qui dépasse 40%, la transformation de l'isobutane est très importante quelle qu'elle soit la position de la couche de quartz dans le réacteur. Lorsque la couche de quartz se trouve dans les positions de 4 à 8, les conversions sont minimales, les sélectivités pour l'isobutène étant maximales, soit supérieures à 44%. Ceci s'explique par le fait que dans ces situations la région chaude du réacteur est complètement recouverte par la couche de quartz où la vitesse linéaire du gaz est élevée et où les réactions de craquage sont minimisées (figure 2). Au fur et à mesure que la région chaude du réacteur est remplie par la couche de quartz, c'est-à-dire lorsque cette dernière passe de la position 1 à 4, on observe une diminution de la conversion de l'isobutane et une augmentation de la sélectivité pour l'isobutène. En fin, lorsque la couche de quartz découvre la région chaude du réacteur en passant de la position 8 à 11, une variation inverse de la conversion et de la sélectivité pour l'isobutène est observée.

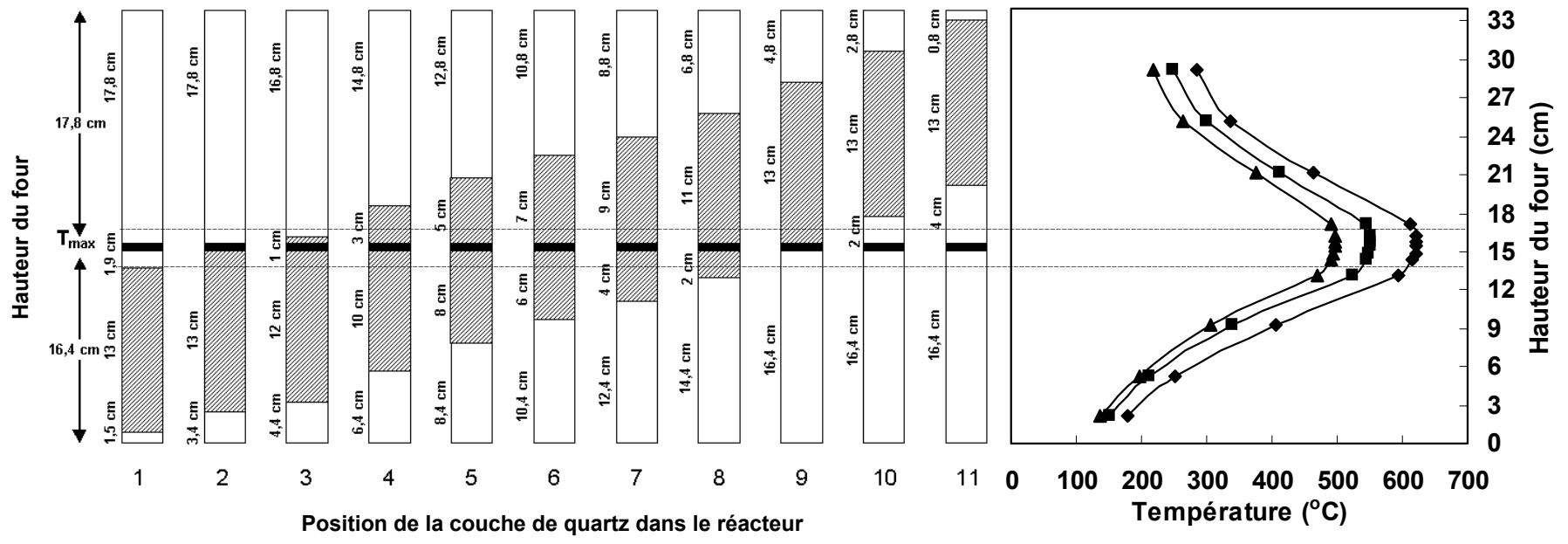


Fig. 1 – Position de la couche de quartz par rapport à la région chaude du réacteur et le profil de température sur la hauteur du réacteur: ◆ – Tmax 620°C, ■ – Tmax 550°C, ▲ – Tmax 500°C (Tmax – température maximale).

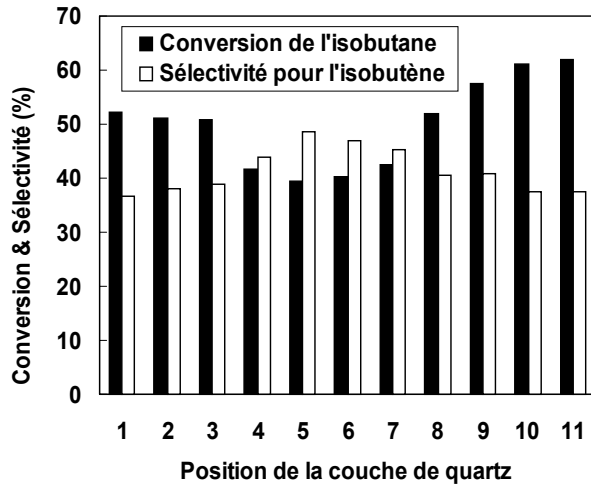
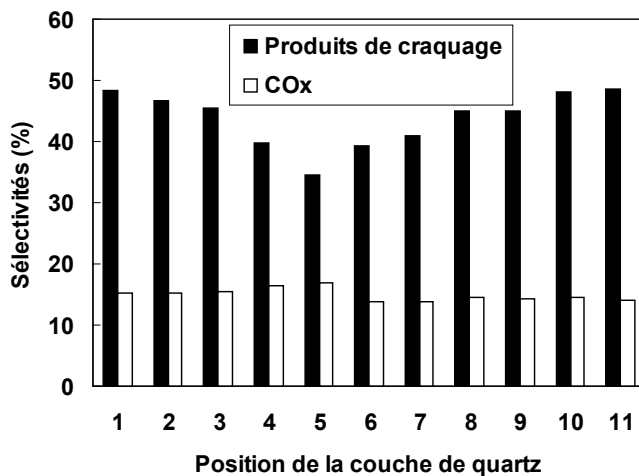


Fig. 2 – Effet de la position de la couche de quartz dans le réacteur sur la transformation oxydante de l'isobutane à 620°C (rapport molaire isobutane/air = 1/2,5, débit du mélange réactionnel 7000 mL/h).



On observe sur cette même figure que le profil de la sélectivité pour produits de craquage est similaire à celui de la conversion ce qui rend compte du fait que responsables pour l'augmentation de la conversion dans le volume libre du réacteur sont les réactions de craquage. D'autre part, le profil de la sélectivité pour oxydes de carbone est similaire à celui de la sélectivité pour l'isobutène ce qui suggère que, lorsque la région chaude est remplie de quartz, les réactions de craquage laisse la place à l'oxydeshydrogénation et à l'oxydation, ce qui a d'ailleurs été observé.¹⁵ Cette modification de la distribution des produits par rapport à la situation où la région chaude était vide, suggère que la surface du quartz modifie les radicaux libres dans une certaine direction.

Comme attendu, une diminution de la température de réaction est accompagnée d'une diminution de

conversion et une augmentation de la sélectivité pour l'isobutène aux dépens des produits de craquage. Ces faits peuvent être observés sur la figure 3 où l'effet de la température de réaction sur la transformation de l'isobutane est représenté pour la position 5 de la couche de quartz dans le réacteur. Par contre, la variation de la conversion et la distribution des produits en fonction de la position de la couche de quartz dans le réacteur ne changent pas, comme on peut voir sur la figure 4 où seules la conversion et la sélectivité pour l'isobutène sont représentées pour la réaction à 570°C.

Nous avons étudié l'effet du temps de résidence en modifiant le débit du mélange réactionnel à 620°C. Les résultats obtenus pour la réaction avec la couche de quartz placée de façon à ce qu'elle recouvre totalement la région chaude du réacteur, sont présentés sur la figure 5.

Fig. 3 – Effet de la température de réaction sur la transformation oxydante de l'isobutane lorsque la couche de quartz rempli la région chaude du réacteur: conversion de l'isobutane (■), sélectivités pour isobutène (◆), craquage (●) et oxydes de carbone (▲); (rapport molaire isobutane/air = 1/2,5, débit du mélange réactionnel 7000 mL/h).

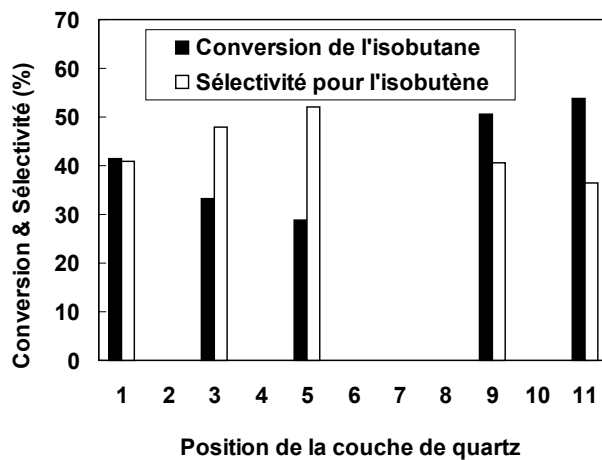
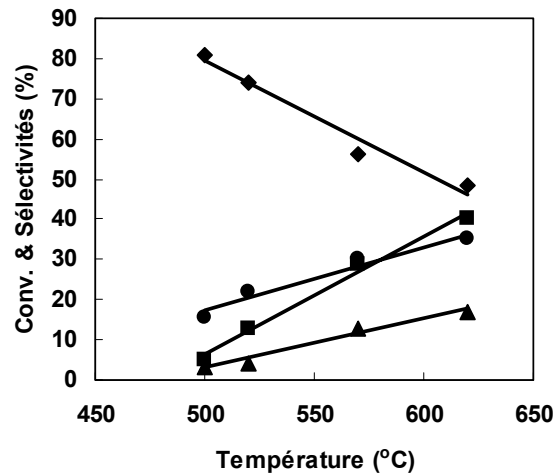
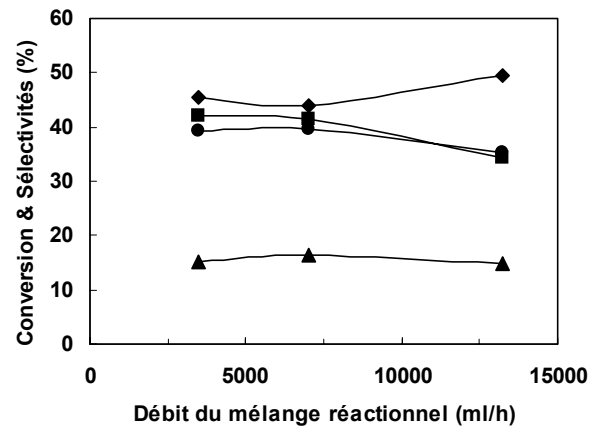


Fig. 4 – Effet de la position de la couche de quartz dans le réacteur sur la conversion de l'isobutane et la sélectivité pour l'isobutène à 570°C (rapport molaire isobutane/air = 1/2,5, débit du mélange réactionnel 7000 mL/h).

Fig. 5 – Effet du débit du mélange réactionnel sur la transformation oxydante de l'isobutane à 620°C lorsque la couche de quartz rempli la région chaude du réacteur: conversion de l'isobutane (■), sélectivités pour isobutène (◆), craquage (●) et oxydes de carbone (▲); (rapport molaire isobutane/air = 1/2,5).



On observe que le temps de résidence, dans le domaine de débits choisis, n'influe pas la réaction d'une manière importante. Ainsi, lorsque le débit passe de 3600 mL/h à 7000 mL/h, la conversion de l'isobutane et la distribution des produits restent pratiquement inchangées. Une faible diminution de conversion accompagnée d'une augmentation de la sélectivité pour l'isobutène aux dépens de la sélectivité pour produits de craquage est observée

lorsque le débit du mélange réactionnel passe de 7000 mL/h à 13200 mL/h. Vraisemblablement, la transformation chimique, dans le domaine de débits choisis, est tellement rapide que le temps de résidence des réactifs dans la région chaude du réacteur n'a aucune influence sur celle-ci.

En fin, nous avons comparé les résultats obtenus pour la même vitesse linéaire du gaz, lorsque la région chaude du réacteur est vide et,

respectivement, remplie de quartz. Pour un débit de gaz de 7000 mL/h, la vitesse linéaire du gaz est de 6 mm/s environ dans la couche de quartz et de 3 mm/s environ dans le volume libre. Un débit de gaz de 3600 mL/h nous permet d'obtenir une

vitesse linéaire dans la couche de quartz de 3 mm/s et un débit de 13200 mL/h, une vitesse linéaire dans le volume libre de 6 mm/s. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2

Comparaison de la transformation oxydante à 620°C, en présence du quartz et dans le réacteur vide dans la région chaude, pour la même vitesse linéaire du gaz.

Vitesse linéaire du gaz (mm/s)	Région chaude	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
			Isobutène	Craquage	CO _x
3	vide	62	37,4	48,6	14,0
	avec quartz	43,7	47,9	38,4	13,7
6	vide	58,2	40,0	48,7	11,3
	avec quartz	40,3	46,9	39,2	13,9

Il est bien évident qu'à la même vitesse linéaire du mélange réactionnel dans la région chaude, la présence du quartz a pour effet une diminution de conversion ce qui indique le fait que la surface du quartz termine les processus des radicaux libres. Cette diminution de conversion va de pair avec une augmentation de sélectivité pour l'isobutène aux dépens des produits de craquage.

Étude de l'oxydeshydrogénation et de la déshydrogénation simple dans le réacteur rempli de quartz ayant deux granulométries dans la région chaude

Nous avons étudié la transformation oxydante et non oxydante de l'isobutane avec le réacteur rempli de débris de quartz et avec, dans la région chaude, 2 cm³ de quartz de granulométrie comprise entre 1 et 1,25 mm, comme schématisé sur la figure 7. Cette couche de quartz fin, dont la porosité vaut 40%, sera, dans les études catalytiques ultérieures,

remplacée par une couche de catalyseur de même granulométrie. La transformation oxydante de l'isobutane est négligeable en dessous de 490°C et les résultats obtenus au dessus de cette température pour un débit du mélange réactionnel de 7000 mL/h et un rapport molaire isobutane/air de 1/2,5 (rapport isobutane/oxygène 1/0,5), sont résumés dans le Tableau 3.

Notons que la conversion de l'isobutane est légèrement plus faible et la sélectivité plus élevée que celles observées dans l'expérience où une couche de quartz remplissait seulement la région chaude du réacteur (figure 3). Cette différence est vraisemblablement liée à la granulométrie du quartz placé dans la région chaude.^{14, 15} Il est intéressant de remarquer que la transformation de l'isobutane est très importante par rapport à celle du n-butane dans les mêmes conditions,¹⁶ ceci étant probablement due à la différence de réactivité entre les deux alcanes.

Tableau 3

Résultats obtenus pour la transformation oxydante de l'isobutane dans le réacteur rempli de quartz, pour un débit du mélange réactionnel de 7000 mL/h et un rapport molaire isobutane/air de 1/2,5.

Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)			Vitesse de transformation (10 ⁶ mol/s)
		Isobutène	Craquage	CO _x	
490	4,8	83,6	9,2	2,7	1,1
530	12,5	77	19,3	3,7	2,9
570	23,5	69,8	27,7	2,5	5,4
600	28,1	68,7	28,8	2,6	6,5

D'autre part, on observe une forte augmentation de la conversion avec la température, accompagnée d'une diminution de la sélectivité pour l'isobutène au profit des produits de craquage. A des températures élevées, la conversion augmente sans une modification notable de la distribution de

produits. A noter que la sélectivité pour l'isobutène reste à un niveau élevé à haute température. La sélectivité pour oxydes de carbone reste à un niveau bas et pratiquement constant dans le domaine de température choisi.

En remplaçant l'air par l'azote, la transformation de l'isobutane change dramatiquement, comme l'on peut observer dans le Tableau 4. Ainsi, on n'observe une conversion mesurable qu'à des températures supérieures à 500°C. La conversion,

très faible par rapport à celle obtenue en présence d'oxygène, augmente toujours avec la température et la sélectivité pour l'isobutène, relativement élevée, diminue au profit des produits de craquage.

Tableau 4

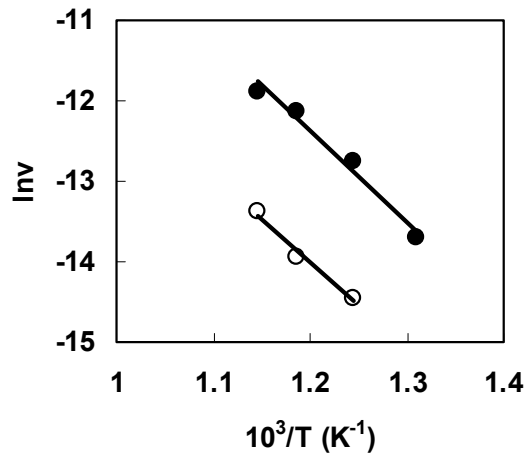
Résultats obtenus pour la transformation non oxydante de l'isobutane dans le réacteur rempli de quartz, pour un débit du mélange réactionnel de 7000 mL/h et un rapport molaire isobutane/azote de 1/2,5.

Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		Vitesse de transformation (10^7 mol/s)
		Isobutène	Craquage	
530	2,3	92	8	5,3
570	3,8	78	22	8,7
600	6,7	68,2	31,8	15,5

Nous avons représenté les droites d'Arrhenius sur la figure 6 et calculé les énergies apparentes d'activation pour la transformation de l'isobutane dans les deux réactions, en présence et en absence de l'oxygène. Les valeurs obtenues sont 21,6

kcal/mol et, respectivement, 20,9 kcal/mol, donc pratiquement les mêmes. Ce résultat nous suggère que l'étape déterminant la vitesse est identique dans les deux cas, probablement la rupture homolytique de la première liaison C – H.

Fig. 6 – Droites d'Arrhenius pour la transformation oxydante (●) et non oxydante de l'isobutane (○).



EXPERIMENTAL

Les réactions ont été effectuées à la pression atmosphérique, dans un réacteur tubulaire en quartz placé dans un four, en utilisant un courant descendant du mélange réactionnel. Le diamètre intérieur du réacteur est de 29 mm, le diamètre extérieur de l'étui pour thermocouple est de 8 mm et la hauteur du four 342 mm. Le schéma du réacteur utilisé est présenté sur la figure 7.

Le mélange réactionnel est constitué de l'isobutane et d'air ou de l'isobutane et d'azote pour l'étude de la déshydrogénation simple. Les débits ont été contrôlés par des valves fines et mesurés, à la température ambiante, avec des débitmètres capillaires. La température de réaction a été mesurée avec un thermocouple chromel-alumel placé dans un étui centré dans la zone de température maximale, le profil de température en réacteur, en l'absence des réactifs, étant

présenté sur la figure 1. La température du four a été contrôlée avec un thermocouple chromel-alumel fixé à l'extérieur du réacteur.

Le réacteur est chauffé de la température ambiante à la température désirée avec une vitesse de $10^\circ/\text{min}$ sous courant de réactifs. Après une heure environ de stabilisation à la température de réaction, la première analyse des produits est faite. Le rapport molaire air/isobutane est égal à 2,5 (rapport oxygène/isobutane 0,5) et la température de réaction varie de 450 à 620°C. Trois valeurs du débit du mélange réactionnel ont été choisies: 3600, 7000 et 13200 mL/h. Les produits de réaction observés sont isobutène, produits d'oxydation totale, soit CO et CO₂, et produits de craquage, soit éthane, éthylène, méthane et propène. Ils ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les bilans carbone sont supérieurs à 96 %.

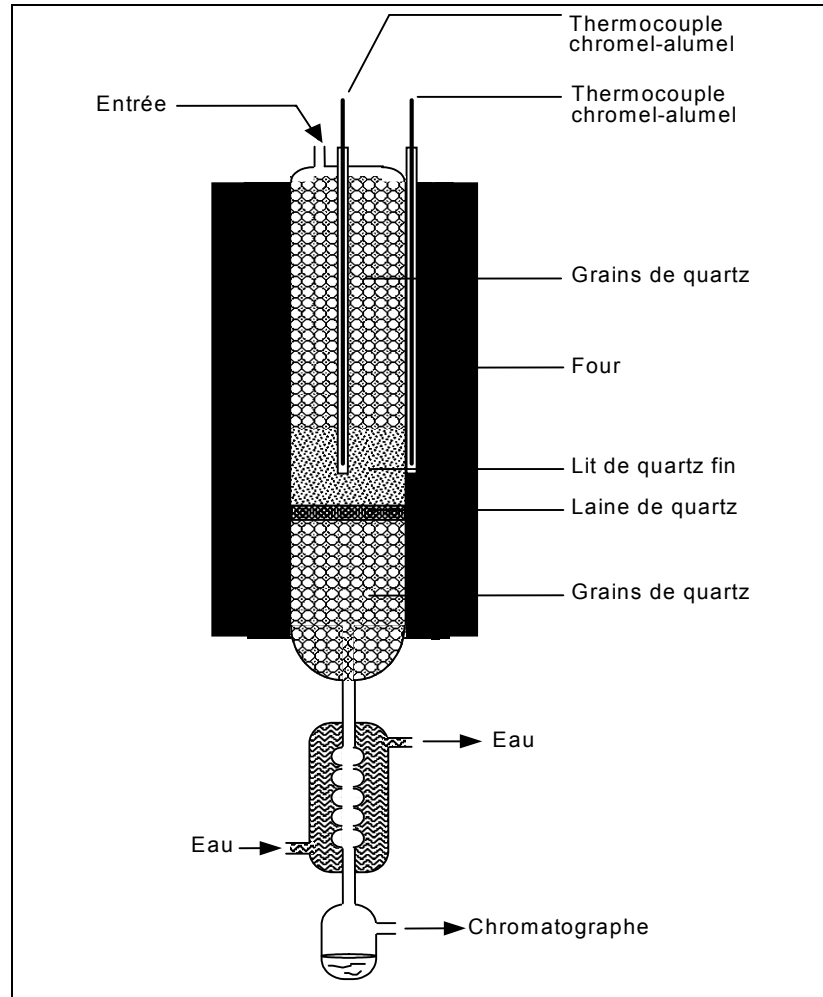


Fig. 7 – Schéma du réacteur utilisé.

Le calcul de la conversion et des sélectivités a été effectué de la façon suivante:

Conversion de l'isobutane:

$$C(\%) = \frac{\sum_i n_i C_i}{4 C_4 + \sum_i n_i C_i} \times 100$$

Où n_i = nombre d'atomes de carbone dans le produit i ,

C_i = concentration du produit i dans l'effluent,

C_4 = concentration de l'isobutane dans l'effluent.

Sélectivité d'un produit i :

$$S_i(\%) = \frac{n_i C_i}{\sum_i n_i C_i} \times 100$$

CONCLUSION

Les conclusions de cette étude peuvent être résumées de la manière suivante:

La transformation oxydante de l'isobutane en phase gazeuse homogène est très importante à des températures supérieures à 500°C, avec des sélectivités élevées pour l'isobutène.

Lorsque la région chaude du réacteur est remplie de quartz, la transformation oxydante de l'isobutane diminue avec une augmentation de la sélectivité pour l'isobutène, mais reste à un niveau élevé contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature.¹⁵

La surface du quartz termine les processus des radicaux libres, d'une part, et modifie les radicaux libres dans une certaine direction, d'autre part.

La déshydrogénation simple de l'isobutane en présence du quartz n'est observée qu'à des températures supérieures à 500°C.

Les énergies apparentes d'activation pour les transformations oxydante et non oxydante de l'isobutane en présence du quartz sont identiques ce qui suggère que l'étape déterminante de vitesse

et la même dans les deux réactions, soit la rupture homolytique de la première liaison C – H.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. H. Kung, *Adv. Catal.*, **1994**, *40*, 1.
2. E. A. Mamedov et V. Cortés-Corberán, *Appl. Catal. A*, **1995**, *127*, 1.
3. M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary et J. C. Lavalley, *Appl. Catal. A*, **1996**, *145*, 1
4. M. A. Bañares, *Catal. Today*, **1999**, *51*, 319.
5. F. Cavani et F. Trifirò, *Catal. Today*, **1999**, *51*, 561.
6. B. Grzybowska-Swierkosz, *Topics Catal.*, **2000**, *11/12*, 23.
7. F. Cavani et F. Trifirò dans R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney, J. E. Lyons (Eds.), "Third World Congress on Oxidation Catalysis", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *110*, 19.
8. J. Haber dans R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney, J. E. Lyons (Eds.), "Third World Congress on Oxidation Catalysis", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *110*, 1.
9. H. H. Kung, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1986**, *25*, 171.
10. G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis et G. Ricchiardi, *Catal. Today*, **1996**, *32*, 133.
11. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" vol. 13, John Wiley & Sons, 1995, p. 682.
12. D. J. Driscoll, K. D. Campbell et J. H. Lunsford, *Adv. Catal.*, **1987**, *35*, 139.
13. M. Y. Sinev, L. Y. Margolis et V. N. Korchak, *Uspekhi Khimii (Russ. Chem. Rev.)*, **1995**, *64*, 373.
14. M. Y. Sinev, L. Y. Margolis, V. Y. Bychkov et V. N. Korchak, dans R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney, J. E. Lyons (Eds.), "Third World Congress on Oxidation Catalysis", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *110*, 327.
15. V. P. Vislovskiy, T. E. Suleimanov, M. Y. Sinev, Y. P. Tulenin, L. Y. Margolis et V. Cortés Corberán, *Catal. Today*, **2000**, *61*, 287.
16. I. C. Marcu, A. Urdă et I. Săndulescu, *Anal. Univ. Buc. – Chimie*, **2005**, *XIV*, 57.

