

OXYDATION DU NAPHTALENE
PREMIERE PARTIE : OXYDATION CATALYTIQUE EN PHASE VAPEUR

M.S. MEDIMAGH et M.L. BOUGUERRA

Laboratoire de chimie organique et électrochimie appliquées - Département de Chimie
FACULTE DES SCIENCES DE TUNIS - TUNISIE

RESUME : L'article qui suit est une mise au point sur l'oxydation catalytique en phase vapeur du naphthalène.

L'oxydation catalytique du naphthalène a fait l'objet de travaux considérables étant donné l'importance de l'anhydride phtalique, principal produit de cette oxydation.

INTRODUCTION :

Le naphthalène est principalement utilisé comme matière première pour la fabrication de l'anhydride phtalique par oxydation catalytique.

Jusqu'en 1961 seul le naphthalène carbochimique est employé (1). Il provient essentiellement des goudrons de houille qui sont les sous produits de la fabrication du coke utilisé comme carburant des hauts fourneaux des industries métallurgiques. Ces goudrons peuvent renfermer jusqu'à 10% de naphthalène. Leur distillation fournit des huiles moyennes (180°C à 250°C) qui par refroidissement donnent jusqu'à 40% de naphthalène brut (2). Ainsi on estime le rendement à 25 kg de naphthalène par tonne de houille (3).

L'utilisation du gaz naturel puis du pétrole comme carburant aux dépens de la houille a orienté dans les années 50 la recherche du naphthalène dans les coupes pétrolières.

La production du naphthalène pétrochimique se fait en deux étapes (4) :

- Production par hydroaromatation ou cyclisation des coupes des aromatiques contenant principalement du naphthalène et du diméthyl naphthalène.

- Déalkylation par voie chimique ou catalytique des alkyl naphthalènes suivie d'une distillation fractionnée ou d'une cristallisation.

C'est avec la commercialisation du procédé de déalkylation que le naphthalène pétrochimique a connu des applications industrielles. Ainsi, à titre d'exemple, aux Etats Unis, en 1965, 45% du naphthalène provenait de la voie pétrochimique alors qu'en 1961 seul le naphthalène carbochimique était disponible.

Le naphthalène reste l'unique matière première pour la fabrication de l'anhydride phtalique jusqu'à la fin de la 2^{ème} guerre mondiale quand "CHEVRON Chemical Company" propose l'orthoxylène comme matière première de rechange (5,6).

En 1970 alors qu'aux Etats Unis, 75% des unités de production de l'anhydride phtalique employaient le naphthalène, toutes les études économiques prévoyaient pour les développements futurs une large utilisation de l'O-xylène. Les raisons principales avancées sont (8) :

- La disponibilité des xylènes dans les raffineries
- Le prix de revient de l'O-xylène moins élevé que le prix du naphthalène pétrochimique.
- Une technologie et une économie équivalentes pour les unités opérant sur O-xylène et naphthalène.
- L'accroissement des autres débouchés du naphthalène.

Jusqu'à ces dernières années ces prévisions se sont confirmées ; cependant dans les pays pauvres en pétrochimie et riches en industries métallurgiques le naphthalène est toujours utilisé. Il importe de noter qu'actuellement la majeure partie de l'anhydride phtalique produit en U.R.S.S. (qui sera dans les prochaines années 2^{ème} producteur du monde (11) se fait à partir du naphthalène (9, 10).

Enfin avec la crise pétrolière le naphthalène carbochimique sera sans doute la matière première de choix (12).

PRODUCTION ET UTILISATION DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE (A.P.)

Depuis 1973 les taux de croissance des capacités de production d'anhydride phtalique se situent en général au delà de 5%. Ces taux sont de 5,4% entre 1973 et 1976, de 4,6% entre 1976 et 79 et de 4,1% entre 1979 et 81 ; ce qui reflète l'évolution globale de ses débouchés (11) (Tableau I).

Avec une production mondiale supérieure à 3 millions de tonnes, l'anhydride phtalique fait partie de ces grands produits de la chimie organique placés directement en aval de la pétrochimie lourde.

Plus de 85% d'anhydride phtalique produits sont utilisés dans 3 principales applications : plastifiants, résines alkyles et résines polyesters.

TABLEAU I : Capacité de production de l'A.P. en 10^3 tonnes/an.

ANNEE ET REF PAYS	1970 ⁽⁸⁾	1973 ⁽¹⁴⁾	1976 ^(13,14)	1979 ⁽¹¹⁾
ETAT UNIS	400	597	535	597
U. R. S. S.		78	240	300
JAPON	335	326	309	320
MARCHE COMMUN	862	781	850	1024
TOTAL MONDIAL	2100	2283	2682	3062

- **Plastifiants** : utilisés surtout dans les qualités souples du polyvinylchlorure (P.V.C). Les plastifiants les plus utilisés sont le dioctyl, di-isooctyl et le di-isodecyl phtalate qui contiennent de 35 à 40% en poids d'anhydride phtalique.

- Les résines alkyles sont utilisées pour le revêtement de surfaces, peintures et vernis, en industries navales et automobiles.

- **Polyesters** : principalement les polyesters insaturés sont utilisés surtout dans la fabrication des fibres de verre renforcées dont l'utilisation est en croissance continue dans les domaines du bâtiment, de l'automobile et des constructions navales. Le reste de l'anhydride phtalique est utilisé en quantités moins importantes pour la préparation de grandes variétés de teintures, dont les plus importantes : anthraquinone, fluoresceine, rhodamines ; des produits pharmaceutiques. Enfin les anhydrides, tétrachloro et tétrabromophtaliques sont utilisés dans la fabrication des produits ignifuges.

DIVERS TYPES DE PROCÉDES DE FABRICATION DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE

A. - INTRODUCTION :

L'oxydation du naphthalène en anhydride phtalique par l'acide sulfurique en présence de sels de mercure a fait l'objet d'un brevet déposé en Allemagne depuis 1896 par "BADISCHE ANILIN - UND SODA-FABRIK" (B.A.S.F) (15). Ce procédé en phase liquide donne des rendements insuffisants pouvant atteindre 25% (17).

La découverte de l'efficacité des oxydes des métaux du 5^{ème} et 6^{ème} groupe du tableau périodique et plus spécialement du vanadium et du molybdène en oxydation par l'air en phase vapeur du toluène en benzaldéhyde et acide benzoïque, a orienté les recherches vers l'oxydation du naphthalène avec des catalyseurs similaires.

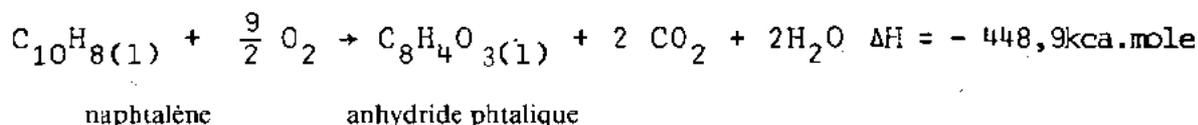
C'est en 1917 que les Etats Unis présentent à l'échelle du laboratoire l'oxydation en phase vapeur du naphthalène en anhydride phtalique. De nombreuses compagnies se sont jointes au programme donnant lieu à plusieurs brevets dont le plus important est celui de GIBBS et CONOVER (16).

A la suite du blocus américain les Allemands se sont mis eux aussi à développer indépendamment leur procédé. Actuellement il existe quatre procédés fondamentaux :

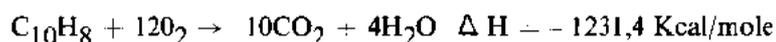
- Lit fixe basse température
- Lit fixe haute température
- Lit fluidisé
- Phase liquide.

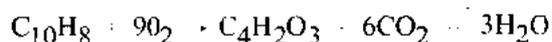
B. - CARACTERISTIQUES COMMUNES DE CES PROCÉDES :

La réaction mise en jeu pour le naphthalène est la suivante : (17,33).

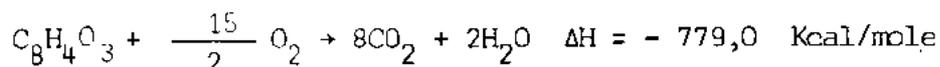


avec comme réactions de dégradation principales :

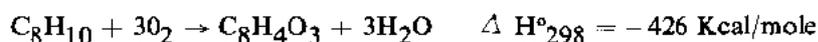




Anhydride maléique



Dans le cas de l'o-xylène la réaction principale (8) :



dans ce cas aussi on observe des réactions parasites, la combustion totale et la formation d'anhydride maléique.

Les réactions d'oxydations du naphthalène et de l'o-xylène en anhydride phtalique sont très exothermiques. A l'échelle industrielle la chaleur dégagée par kilogramme d'hydrocarbure dépend fortement de la sélectivité du catalyseur, à cause de la grande thermicité de la dégradation totale en gaz carbonique. Ainsi on peut estimer que les chaleurs dégagées sont de l'ordre de 4000 kcal/kg de naphthalène et 4200 kcal/kg d'o-xylène.

Les systèmes catalytiques sont généralement à base de pentoxyde de vanadium. Le tableau II donne les caractéristiques générales de deux types de catalyseurs mis au point successivement en 1954 et 1976.

TABLEAU II

	Catalyseur Robinson ⁽²⁶⁾ (1954)	Catalyseur Bayer ⁽²⁷⁾ (1976)
Composés	% en poids	% en poids
V ₂ O ₅	10,7 à 11,3	3,6 à 17,9
SiO ₂	43,0 - 45,6	21,4 - 27,8
K ₂ O	16,0 - 19,1	6,0 - 24,1
SO ₃	24,4 - 25,0	12,5 - 37,5

C. - PROCÉDES EN LIT FIXE

L'oxydation du naphthalène en lit fixe se fait dans des réacteurs multitubulaires comprenant de 4000 à 12000 tubes par réacteur. Un tube peut avoir 25mm de diamètre et peut contenir 1,2 litre de catalyseur (3). Ce système permet d'avoir une surface catalytique et une surface d'échange de chaleur im-

portantes, nécessaires compte tenu de l'exothermicité de la réaction. On estime que 50% de la chaleur produite est récupérée par l'effluent gazeux, 20% est perdue par radiation et le reste est évacué par les échangeurs thermiques pour produire de la vapeur d'eau à haute et basse pression (25). Le problème technique majeur est l'évacuation de la chaleur de réaction du réacteur. La différence de température entre le tube du réacteur et l'échangeur thermique doit rester dans la zone de 20 à 40°C (3). Des pics de températures de plus de 100°C peuvent apparaître au point chaud du tube et amener une forte baisse de rendement et parfois une destruction du catalyseur. Les fluides caloporteurs sont un mélange de sels fondus (nitrate de potassium - nitrite de sodium), des liquides organiques à haut point d'ébullition (de phényl oxyde) ou enfin du mercure en ébullition et sous pression (3). Le mercure était le liquide d'échange thermique le plus utilisé ; cependant les installations les plus récentes utilisent les sels fondus à cause du coût, de la toxicité et surtout la haute densité du mercure qui limite la taille du réacteur.

La récupération de l'anhydride phtalique peut se faire par condensation et cristallisation dans de grandes chambres refroidies à 80°C par de l'air ou de l'eau, soit par lavage à l'eau de l'effluent du réacteur. Il existe actuellement des systèmes de refroidissement cyclique, lorsque les uns fonctionnent en cristalliseur les autres sont débarrassés de l'anhydride phtalique brut par fusion.

a) Procédé en lit fixe basse température (18,19)

Ce procédé allemand mis au point par "Chemische Fabrik Von Heyden" présente les caractéristiques suivantes :

- La température doit être maintenue dans l'intervalle 350° - 390°C.
- Le rapport du mélange air / naphthalène est d'environ 35 en poids (soit 37g de naphthalène par m³ d'air).
- Une vitesse spatiale * relativement faible (1000¹h⁻¹) pour un temps de contact assez long de 3,6 secondes.

AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE CE PROCEDE :

Ces conditions opératoires permettent aux catalyseurs d'avoir une durée de vie de 4 ans et un rendement en anhydride phtalique important (87% molaire).

Mais la faible vitesse spatiale reste un inconvénient majeur de part sa faible productivité (50 à 70 kg d'anhydride phtalique / heure et m³ de catalyseur) ce qui laisse ce procédé valable uniquement dans le cas des installations de petite taille.

Ce procédé a connu vers 1960 un grand succès commercial surtout quand l'O-xylène est devenu disponible à un prix abordable et que les Sociétés "VONHEYDON" et "CHEMIEBAU" ont développé un catalyseur convenable tant pour le naphthalène que pour l'O-xylène ou leur mélange.

b) Procédés en lit fixe haute température (20)

L'oxydation du naphthalène ou O-xylène par ce procédé américain se distingue du procédé à basse température par :

* la vitesse spatiale est définie par le volume d'air (25°C) utilisé par heure et par unité de volume de catalyseur.

- Une température de la réaction dans le domaine 420°C - 550°C.
- Une vitesse spatiale plus importante (4000 à 5000h⁻¹) pour un temps de contact de 0,6 seconde
- Un rapport air / naphthalène de 17 à 20 en poids (63g de naphthalène / m³ d'air) qui est proche des limites d'explosion pour cette gamme de température. Les réacteurs utilisant ce procédé sont d'ailleurs équipés de disques d'explosion.

AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE CE PROCEDE

Etant donné l'importance de la vitesse spatiale ce procédé offre une capacité de production plus importante que le procédé à basse température, elle peut atteindre 450 à 550 kg/h.m³ de catalyseur.

Ces conditions opératoires permettent d'utiliser du naphthalène de moindre pureté. Vu l'importance de la température les catalyseurs utilisés peuvent être moins actifs donc moins riches en V₂O₅ que ceux utilisés dans le procédé précédent. Ils peuvent comprendre de 7 à 8% de V₂O₅. Par contre ils ont une durée de vie plus courte et une sélectivité en anhydride phtalique moins importante.

D. - PROCEDES EN LIT FLUIDISE :

Ces procédés ont été appliqués surtout à l'oxydation du naphthalène. La fluidisation du lit catalytique s'obtient par injection d'air sous 3 à 4 bars, le naphthalène est entraîné dans le réacteur à raison de 1 kg pour 11 kg d'air. Le temps de séjour est de l'ordre de 10 à 20 secondes.

Si le rapport en poids air / naphthalène est de 20 à 30 pour les procédés en lit fixe il n'est que de 10 pour le lit fluidisé, valeur comprise dans le domaine d'explosion. La présence des particules fines du catalyseur en mouvement dissipe la chaleur dégagée et rend le mélange gazeux non explosif (7, 21-23). Les calories dégagées par la réaction sont évacuées à l'aide de serpentins noyés dans la masse catalytique, permettant ainsi un échange de chaleur efficace. L'effluent gazeux du réacteur est filtré pour récupérer les particules du catalyseur qui sont entraînées.

AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU PROCEDE EN LIT FLUIDISE :

Cette technique a permis de trouver une solution aux différents problèmes posés par le procédé à lit fixe qui sont notamment (24).

- le diamètre des tubes doit être petit afin d'éviter un gradient radial de température excessif, rendant ainsi la charge du catalyseur fastidieuse.

- La concentration du naphthalène dans l'air est maintenue faible pour éviter une grande exothermicité conduisant à un mauvais rendement en anhydride phtalique et une détérioration rapide du catalyseur.

Le procédé en lit fluidisé a permis d'avoir :

- Une température uniforme à l'intérieur du réacteur

- Une charge de catalyseur aisée.

- Un rapport air/naphthalène en poids de l'ordre de 10, conduisant à une économie due à la réduction des tailles d'équipement.

- Un rendement en anhydride phtalique plus élevé d'environ 5% avec une pureté plus importante du produit final que celle obtenue avec le procédé en lit fixe.

- Une capacité unitaire de production importante. Un seul réacteur suffit pour produire 40.000 t/an ce qui conduit à des économies substantielles au niveau de l'investissement.

Cependant ce procédé présente les inconvénients suivants :

- . Une perte de charge élevée dans le lit catalytique
- . Une charge plus importante de catalyseur
- . Une utilisation de naphthalène plus pur.

Une comparaison des procédés d'oxydation du naphthalène en phase vapeur est donnée dans le tableau III.

TABLEAU III : Comparaison du procédés d'oxydation du naphthalène en phase vapeur.

Conditions de mise en oeuvre du catalyseur	Type de procédé	Température (°C)	Temps de contact (seconde)	Air/naphta. (kg / kg)	Rendement % molaire	Référence
Lit fixe	Basse température	360-385	1,33 à 1,5	30 à 35	86-90	(3)
	Haute température	420-550	0,5-0,6	20 à 26	65-75	
Lit fixe	Basse température	350-360	4-5		90	(1)
	Haute température	400-475	0,4-0,6		70	
Lit fixe	Basse température			30	82	(23)
	Haute température			17 à 25	72 - 75	
Lit fluidisé				10 à 12	> 82	(23)
Lit fixe	Basse température	350-390		35	87	(8)
	Haute température	400-550		17-20	80	
Lit fluidisé			10 - 20	11	85	(8)

E. - PROCÉDE D'OXYDATION EN PHASE LIQUIDE :

La production de l'anhydride phtalique par le procédé en phase liquide à l'échelle industrielle se fait uniquement à partir de l'o-xylène. L'oxydation se produit à 150°C dans l'acide acétique comme solvant en présence d'acétate de cobalt et d'un bromure métallique employés comme catalyseurs. Le rendement molaire est de 70% (28).

PROCEDES INDUSTRIELS COMMERCIALISES :

A. - PROCÉDES EN LIT FIXE (1, 7, 8)

a) Procédé Von Heyden

En 1960 l'oxydation du naphthalène se fait sur un catalyseur constitué d'oxyde ou de sulfate de vanadyle et de sulfate ou pyrosulfate de potassium (20 à 30%) déposé sur silice. Ce type de catalyseur classique est utilisé pour les procédés à basse température. Les installations étaient de faible capacité (5000t/an) avec un rendement molaire à 80%.

b) Procédé Ruhröl :

C'est un procédé à haute température. Le catalyseur est robuste comprenant un enrobage de sel de vanadium (10 à 15% de V_2O_5) sur du corindon électrofondu. Le catalyseur est convertible du naphthalène à l'o-xylène mais sa sélectivité en anhydride phtalique est mauvaise ; d'ailleurs il peut servir pour la fabrication de l'anhydride maléïque. La capacité de production par réacteur est de 10.000t/an avec un rendement de 70% pour l'o-xylène et le naphthalène.

c) Procédé B.A.S.F. :

La faible vitesse spatiale des procédés à basse température était un inconvénient majeur . D'autres catalyseurs contenant l'oxyde de titane comme dispersant avec une plus faible teneur en V_2O_5 ont été mis au point, donnant naissance à une nouvelle génération de catalyseurs industriels.

En 1967 B.A.S.F. a commercialisé un procédé nouveau travaillant à grande vitesse spatiale avec une capacité de production de plus de 15000t/an par réacteur (30). Un réacteur d'une capacité de 1584t/an contenant 1000 tubes, la virole étant de 5,5 m de haut et de 4,6 m de diamètre est un modèle de type courant.

d) Procédé Rhône - Progil : "chauny 71" (31) :

"Chauny 71" est le plus récent procédé de Rhône - Progil en lit fixe à haute température utilisant un catalyseur d'oxyde de vanadium sur titane, plus spécialement conçu pour l'oxydation de l'o-xylène, bien que des essais avec le naphthalène aient donné des résultats satisfaisants.

Il se caractérise par une grande capacité de production, soit 45000t/an et par réacteur avec possibilité de coupler 2 réacteurs pour avoir 90.000 t/an avec moins de frais. De même avec ce procédé les installations peuvent travailler sans grandes modifications à 30% de leur capacité.

B. - PROCÉDE EN LIT FLUIDISE

Procédé Sherwin - Williams Badger :

Ce procédé s'applique surtout à l'oxydation du naphthalène carbochimique et pétrochimique avec un rendement molaire de 85% (23). Le catalyseur utilisé est moins sélectif en anhydride phtalique dans le cas de l'O-xylène. La capacité de production par réacteur est très importante ; depuis 1966 (32) des réacteurs de 36000 t/an de capacité sont déjà commercialisés.

CINETIQUE DE L'OXYDATION DU NAPHTALENE :

A. - INTRODUCTION :

En 1954 MARS et VAN KREVELEN (34) publient une étude complète de réaction d'oxydation du benzène, toluène, naphthalène et anthracène sur un catalyseur en lit fluidisé de 200 à 300 μ composé de 9% de V_2O_5 et 21 % de K_2SO_4 sur gel de silice.

Les résultats ont été interprétés par un mécanisme connu maintenant sous le nom de mécanisme "Redox". Le régime stationnaire est supposé atteint quand la vitesse de la réaction entre l'hydrocarbure et l'oxygène du catalyseur est égale à celle de la réoxydation du catalyseur par l'oxygène de l'air qui entraîne l'hydrocarbure.

Peu après SHELSTAD, DOWNIE et GRAYDON (35) proposent le modèle d'absorption en régime stationnaire "steady-state absorption modèle" (S.S.A.H) qui admet que la réaction ait lieu entre l'hydrocarbure et l'oxygène chemisorbé. Les expressions de vitesse de toutes les réactions restent identiques à celles du modèle "Redox". Donc il n'est pas possible de distinguer entre les 2 mécanismes simplement par l'étude cinétique.

Récemment les travaux de Wainwright et Hoffman (36, 37) sur l'O-xylène ont montré que leur conclusion concorde avec le modèle "Redox" alors que ANDREIKOV et coll. (38), en utilisant la méthode microcatalytique et par pulse, proposent l'intervention des deux mécanismes.

B. - APPROCHE CINETIQUE DE LA REACTIVITE DU NAPHTALENE :

On déduit les équations de base des vitesses de réaction d'oxydation d'hydrocarbure proposées par MARS et VAN KREVELEN selon un mécanisme en 2 étapes :

Naphtalène + Catalyseur oxydé \rightarrow Produits + Catalyseur réduit (I)

Catalyseur réduit + Oxygène \rightarrow Catalyseur réoxydé (II).

En supposant que la réaction (I) est d'ordre 1 par rapport à la pression partielle du naphthalène et proportionnelle à la fraction de sites oxydés disponibles pour l'oxydation de l'hydrocarbure appelé θ .

$$\text{soit} \quad - \frac{dP_N}{dt} = K_I P_N \theta \quad (1)$$

La vitesse de réoxydation de la surface réduite pendant la réaction (I) est supposée proportionnelle à la pression partielle de l'oxygène élevée à une puissance n et à la surface non réoxydée.

$$\text{soit} \quad - \frac{dP_{O_2}}{dt} = K_{II} P_{O_2}^n (1 - \theta) \quad (2)$$

si β molécules d'oxygène sont nécessaires pour l'oxydation d'une molécule de naphthalène on a :

$$-\frac{\beta dP_N}{dt} = -\frac{dP_{O_2}}{dt} \quad (3)$$

à l'état stationnaire : $\beta K_I P_N \theta = K_{II} P_{O_2}^n (1 - \theta)$ (4) en tirant θ de l'équation (4) et en la remplaçant par sa valeur dans l'équation (1) on a :

$$-\frac{dP_N}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{K_I P_N} + \frac{\beta}{K_{II} P_{O_2}^n}} \quad (5)$$

à P_{O_2} constante et en posant $\frac{\beta}{K_{II} P_{O_2}^n} = C :$

$$-\frac{dP_N}{dt} = \frac{K_I P_N}{1 + K_I P_N C} \quad (6)$$

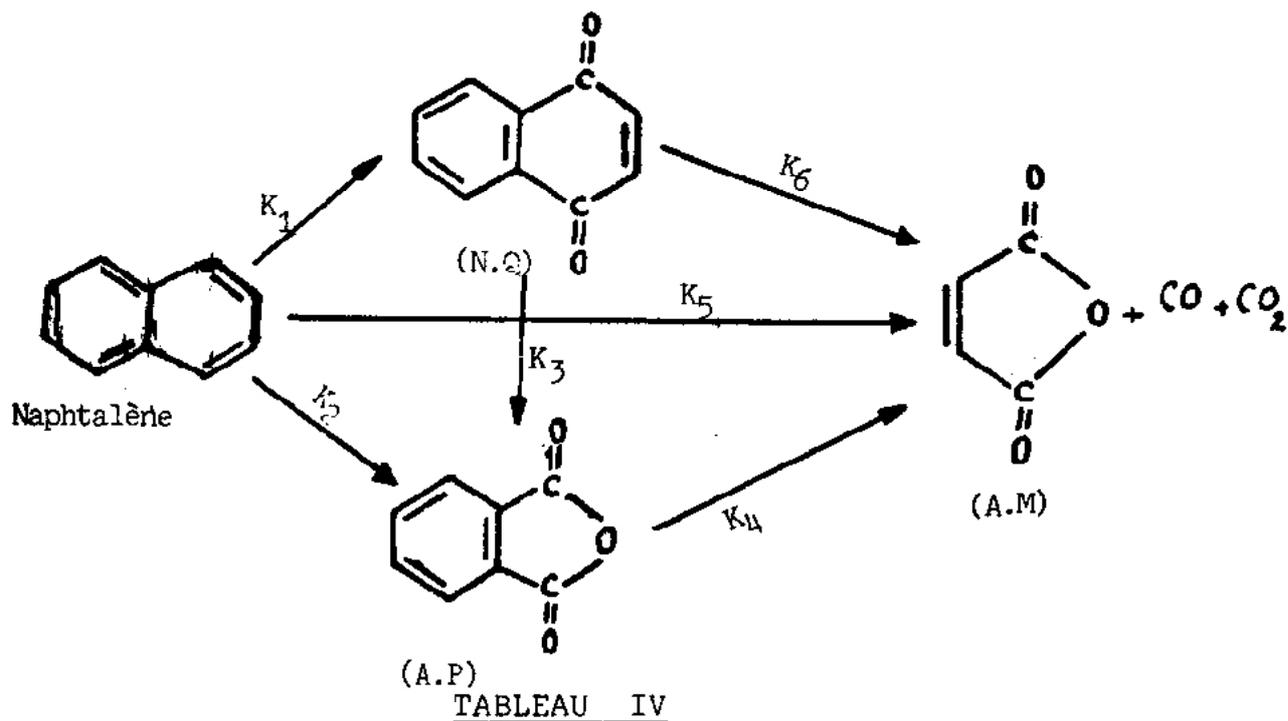
d'après l'équation (6), à pression partielle du naphthalène (P_N) faible, la vitesse de la réaction est d'ordre 1 par rapport à P_N , et quand P_N est élevée l'ordre tend vers zéro. De même d'après l'équation (5) et à P_N constante la vitesse de la réaction dépend de la pression partielle de l'oxygène pour P_{O_2} faible et l'ordre tend vers zéro quand P_{O_2} est élevée.

Ces conclusions ont été confirmées par l'expérience et les résultats sont reportés dans le tableau IV.

C. - MECANISME REACTIONNEL DE DIFFERENTS PRODUITS D'OXYDATION DU NAPHTHALENE

En phase vapeur les principaux produits formés lors de l'oxydation du naphthalène sont : l'anhydride phtalique (A.P) la naphtoquinone 1,4 (NQ), l'anhydride maléique (A.M) le monoxyde et le dioxyde de carbone.

Les premières études sur l'oxydation du naphthalène proposent un mécanisme faisant intervenir uniquement des réactions consécutives allant du naphthalène aux produits plus oxydés (17). Calderbank (39) propose plus tard que l'anhydride phtalique et la naphtoquinone 1,4 se font simultanément à partir du naphthalène et avec la même vitesse. Ce sont les travaux de Ioffe de Sherman (40) d'une part et d'Alessandro et Farkas (41) d'autre part qui ont permis de conclure que les réactions mises en jeu sont en fait une combinaison de réactions parallèles et consécutives. Depuis, la plupart des travaux consacrés à l'oxydation catalytique du naphthalène sont en accord avec le schéma réactionnel suivant proposé par Dixon et Longfield (42) et Le Maria et coll (24).



Auteurs et References	Catalyseur	Pression partielle (mm Hg)		ordre par rapport à :	
		Naphtalène	Oxygène	Naphtalène	Oxygène
Mars et Van Krevelen (34)	9 % V ₂ O ₅ 21 % K ₂ SO ₄ 70 % SiO ₂	0 - 4	300	1	1
		8	400	0	1
Calderbank ⁽³⁹⁾	V ₂ O ₅ commercial	15-76	40-150	0	0,96
Ioffe et Sherman ⁽⁴⁰⁾	V ₂ O ₅ , K ₂ SO ₄	4,9-11,4	80-375	0,4	0,75

D. - VITESSES RELATIVES DE DIFFERENTES REACTIONS :

a) Conversion du naphthalène : réaction 1, 2 et 5 :

Les informations relatives aux réactions 1, 2 et 5 qui donnent de l'A.P. de la N.Q. du CO et CO₂ à partir du naphthalène peuvent être obtenues en mesurant le rendement de ces produits à faible taux de conversion du naphthalène (attaque initiale).

Selon les auteurs 60 à 40% du naphthalène sont oxydés en A.P. le reste est converti en N.Q. pratiquement sans CO et CO₂. Le tableau V présente les vitesses relatives de ces différentes réactions ainsi que leur énergie d'activation.

TABLEAU V

Auteurs et : References	% du naphta. initiale- ment converti en :			Energie d'activation Kcal/mole		
	A.P	N.Q	A.M+CO+CO ₂	A.P	N.Q	A.M+CO+CO ₂
Farkas ⁽⁴¹⁾	40	40	20	28-30	28-30	28-30
Calderbank ⁽³⁹⁾	35	60	peu	26	26	
Ioffe et Sherman ⁽⁴⁰⁾	60	40	peu	14	14	
Booth et Fugate Pinchbeck ⁽⁴³⁾	50	50	peu	29	29	
				27	27	

b) Oxydation de la naphthoquinone 1,4 : réaction 3 et 6

Ioffe et Sherman (40) ont étudié l'oxydation de la naphthoquinone 1,4 sur un catalyseur composé de V₂O₅, K₂SO₄ et SiO₂ et trouvent que 80 à 70% de la N.Q sont oxydés en A.P. et 30 à 50% en A.M, CO et CO₂, avec une énergie d'activation de 11,5 Kcal/mole, valeur comparable à celle trouvée par les mêmes auteurs dans le cas de l'oxydation du naphthalène (voir tableau VI).

Quand à Farkas et coll (41) en utilisant V₂O₅ fondu ils trouvent que 75% du N.Q sont convertis en A.P. et 25% en A.M.CO et CO₂.

c) Oxydation de l'anhydride phtalique : réaction 4 :

Farkas et coll (41) trouvent que la constante de vitesse d'oxydation de l'A.P. est le 1/20 de la constante de vitesse d'oxydation du naphthalène en A.P. et N.Q.

Les données concernant l'ensemble du schéma réactionnel de l'oxydation du naphthalène sont regroupées dans le tableau récapitulatif VI.

CONCLUSION :

L'anhydride phtalique est un produit qui revêt sur le plan industriel, une importance considérable. Sa production mondiale dépasse 3 millions de tonnes par an. La principale origine est l'oxydation du naphthalène et de l'O-xylène. Celle ci se fait suivant deux techniques fondamentales :

- 1 - lit fixé
- 2 - lit fluidisé

qu'on retrouve dans les très importants brevets pris dans ce domaine et dont nous avons passé en revue les plus utilisés dans la pratique industrielle.

L'étude de la cinétique de l'oxydation du naphthalène a retenu l'attention de nombreux chercheurs et a permis d'élucider le mécanisme complexe de cette réaction.

TABLEAU VI

Réactions	Ordre par rapport à		Energ.d'act. Kcal/mol	Vitesse relative
	Comp.Organi.	Oxygène		
Naphtalène → A.P.	0,5-1,0	0,7-1,0	26-30	K_1 importante
Naphtalène → N.Q.	0,5-1,0	0,7-1,0	26-30	$K_1 \sim K_2$
N.Q → A.P	-	-	29	K_3 importante
A.P. → A.M+CO+CO ₂	1,0	0,5 - 0,8	29-26	$K_4 < K_1, K_2, K_3$
A.M. → CO+CO ₂			10,5	

BIBLIOGRAPHIE

(1) R.E. KIRK et D. F. OTHMER - Encyclopedia of chemical Technology John wily New York, 1967 , vol. 13, 679.

(2) V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN - Traité de chimie organique 1937, Tome IV, 26.

- (3) THEODOR DUMAS et W. BULANI - Oxidation of petrochemicals Chemistry and technology Applied Sc. Pub. London, 1974, 53.
- (4) R.B. STOBAUGH, Hydr. Process. Petrol Refiner, 1966, 45, 149 - 155.
- (5) I.E. LEVINE - The Chemistry of petroleum Hydrocarbon, Reinhold pub. New York, 1955, vol. 3, chap. 38.
- (6) W.G. TOLAND et E.L. NIMER, Oil gaz J, 1955, 54, 232 - 239.
- (7) P.H. SPITZ Phthalic anhydride Revisited Hydrocarbon Process, 1968, , vol. 47, n° 11, 162 - 168.
- (8) P. Le PRINCE, A. CHAUVEL, J.P. CATRY, L. CASTEX - Procédés de Pétrochimie, caractéristiques, techniques et économiques Ed. Technip Paris, 1971, 483 - 515.
- (9) M.S. WAINWRIGHT et N.R. FOSTER, cat. Rev. Sc. Eng, 1979, 19, (2), 211 - 292.
- (10) A.P. SERGEEV, Coke Chem., 1975, 35, (6).
- (11) Information chimie, Déc. 1979, n° 196, 179 - 190.
- (12) N.R. FOSTER et M.S. WAINWRIGHT, Process chem. Eng, 1978, 31 (3), 28.
- (13) Information chimie spécial export 1977 / 1978.
- (14) Information chimie, Janvier 1977 - n° 163.
- (15) GERMAN Patent, 1896, 91, 202.
- (16) M.D. GIBBS et C. CONOVER U.S. Pat. (19 Nov. 1918) 1, 285, 117.
- (17) L.F. MAREK et D.A. HAHN, Catalytic oxidation of organic compounds in the vapor phase (Amer. Chem. Soc. Monograph series n° 61), chemical catalog co. New York, 1932.
- (18) S. VEDRILLA, oil gaz. J. (15 Mai 1967), 65, 76
- (19) PETRO, Chem. Eng. Mai 1963, 35, 300.
- (20) H. SITTING, Hydro. Carb. Proces. Petrol Refiner, Juillet 1962, 4, (7), 119.
- (21) R.A. DUCKWORTH, Phthalic Anhydride, chemical. and Process Eng. Jan. 1969, 69 - 81.
- (22) P.M. PINCHBECK et H. MARK HAM, The fluidisation bed Process for the manufacture of Phthalic anhydride, papier présenté à "Chemie meeting BRIGTON" 26 Av. 1968.
- (23) J. J. GRAHAM, P.F. WAY, Chemical Eng. Progress, Jan. 1962, 58, (1).
- (24) F. LE MARIA, J.E. LONGFIELD et G. BUTLER, Ind. and Eng. Chem. Av. 1961, 53, (4).

- (25) R.M. DOW et C.D. MISERLIS, Hyd. Carb. Proces. Avril 1977, 167 - 170.
- (26) J. ROBINSON, BRITISH PATENT, 1954, 705, 615.
- (27) M. MARTIN, W. SCHMIDT et G. SCHARGE, Germ. Pat. 1976, 2, 453, 232.
- (28) Dr. T. REIS et M. PIQUET, Chemical and Proces. Eng. Janv. 1969, 54.
- (29) ANONYME, Hydrocarbon Processing Nov. 1977, 196.
- (30) Chem. Eng. News, 21 Août 1967, 45, (35), 26.
- (31) J. C. ZIMMER, Hydr. Proces. (Fev. 1974), n° 2, 111 - 112.
- (32) J.J. GRAHAM, European chem. News Larg. Plants suppl., 1966, 27
- (33) The coal Tar data Book, 2^{ème} ed. The coal tar reserch Assoc. Engl, 1965, 8 - 2, 63.
- (34) P. MARS et D.W. VAN KREVELEN, Chem. Eng. Sc. Special Suppl, 1954, 3, 41.
- (35) K.A. SHELSTAD, J. DOWNIE et W.F. GRAYDON, Can. J. Chem. Eng., 1960, 38, 102.
- (36) M.S. WAIN WRIGHT et T.W. HOFFMAN, Can. J. Chem. Eng. 1977, 55, 552.
- (37) H.S. WAINWRIGH et T.W. HOFFMAN. Chem. Reac. Eng., II (Advance in chem. Serie 113) 1974.
- (38) E.I. ANDREIKOV, Y.A. SVENSHRIKOUA, N.D. RUSYNOVA, Kinet. Katal. (T.d. Angl.), 1975, 16, 919.
- (39) D.H. CALDERBANK. Inds. Chemist. 1952, 28, 291.
- (40) I. I. IOFFE et YU. G.J. SHERMAN, J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 1954, 28, 2095 et C.A. 1956, 50, 10691.
- (41) A.F. D'ALESSANDRO et A. FARKAS, J. Colloid Sci, 1956, 11, 653.
- (42) J.K. DIXON et J.E. LONGFIELD, In catalysis, REINHOLD, New York 1960, vol 7, 212.
- (43)) P.M. PINCHBECK. Chem. Eng. Sci. 1957, 6, 105.