

OXYDATION MÉNAGÉE EN PHASE GAZEUSE D'UNE COUPE DE PÉTROLE C₁₃-C₁₇ PAR L'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE

M.M. ABDELKAFI, A. BAKLOUTI

Laboratoire de Chimie structurale organique, Département de chimie,
Faculté des sciences, 1060 Tunis (Tunisie)

RÉSUMÉ : Une coupe de pétrole constituée d'un mélange C₁₃-C₁₇ d'hydrocarbures linéaires et saturés est soumise à l'oxydation ménagée en phase gazeuse. Les produits de l'oxydation sont séparés et identifiés. Ils sont pour la quasi-totalité identiques à ceux obtenus par oxydation du n-tétradécane pur. Le résultat constitue donc une contribution à la valorisation des coupes de pétrole.

I . Introduction.

L'emploi de l'oxygène moléculaire pour réaliser l'oxydation ménagée des composés organiques les plus simples, tels que les hydrocarbures, est un procédé direct d'obtention des produits dans lesquels sont créées des liaisons carbone-oxygène.

Ces réactions présentent un intérêt du point de vue des réalisations industrielles permettant la conversion des hydrocarbures en produits chimiquement plus intéressants ainsi qu'en raison des problèmes soulevés par les mécanismes radicalaires très complexes qu'elles mettent en œuvre.

Parmi les travaux considérables publiés sur l'oxydation ménagée des hydrocarbures, on peut citer ceux de Burgoyne et Silk [1] sur l'oxydation en phase gazeuse du méthylcyclopentane et ceux de Garner et Petty [2] du n-heptane et du méthylcyclohexane. Knox [3] a étudié l'oxydation du propane à 318 °C dans le cas d'un système statique. Zeelenberg et Bickel [4] ont travaillé sur l'isobutane à 300 °C. Withehead [5], en étudiant l'oxydation du n-heptane, indique la formation de nombreux produits parmi lesquels les hétérocycles oxygénés sont prédominants. Jullien et coll. [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] ont étudié l'oxydation ménagée du cyclohexane et du cyclopentane à 450 °C ; celle du toluène, de l'éthylbenzène à 500 °C, du n-pentane, du n-hexane, de l'isooctane à 450 °C et finalement celle du n-tétradécane.

En nous basant sur les très nombreux résultats trouvés dans le cas de composés simples et à l'aide de méthodes d'analyse modernes, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'oxydation en phase

gazeuse par l'oxygène moléculaire d'une coupe de pétrole C₁₃-C₁₇ de distillation industrielle et contenant un mélange d'hydrocarbures saturés linéaires : C₁₃ (2 %), C₁₄ (20 %), C₁₅ (31 %), C₁₆ (30 %) et C₁₇ (17 %).

Cette étude a pour but de montrer que l'oxydation ménagée d'un mélange d'hydrocarbures saturés ayant un nombre de carbones voisin et appartenant à une même famille fournit pratiquement les mêmes résultats que ceux obtenus par un seul produit de ce mélange. Il en résulte sur le plan pratique, une possibilité de valorisation des coupes de pétrole ou plus généralement d'un mélange d'hydrocarbures difficilement séparables.

Les conditions expérimentales requises pour une telle oxydation nous ont amené à apporter, sur le plan technique, des modifications de l'appareil classique d'oxydation [6, 13].

II . Dispositif expérimental et conditions opératoires.

Les dispositifs décrits dans la littérature et permettant de conduire les réactions d'oxydation ménagée en système dynamique avec recyclage de l'hydrocarbure n'ayant pas réagi sont indaptés aux problèmes posés par l'étude de produits « lourds » (à haut point d'ébullition). En effet, la vaporisation de l'hydrocarbure nécessite un chauffage préalable à des températures assez élevées (de l'ordre de 300 °C dans notre cas) et il s'avère impossible de réaliser une oxydation ménagée par simple adjonction de l'oxygène moléculaire dans la vapeur d'hydrocarbure surchauffée à cause de la

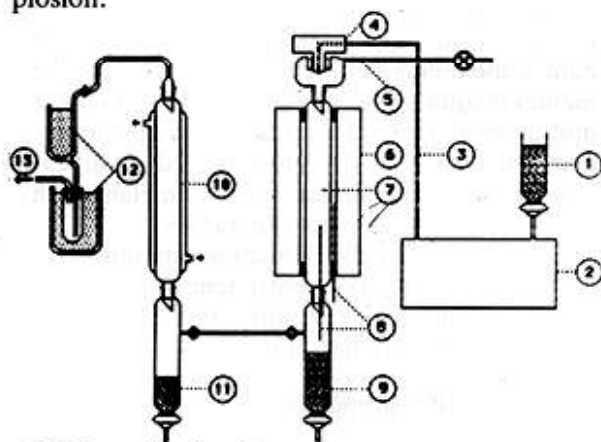
formation d'un gradient de concentration de produits qui favorise l'existence d'une zone où les conditions d'inflammation du mélange sont atteintes et une explosion se produit. La réaction dans ces conditions n'est autre chose qu'une simple combustion.

Pour pallier à cette difficulté, nous avons eu recours à la technique suivante : l'hydrocarbure est injecté dans le réacteur sous forme d'un brouillard très fin (à une pression de l'ordre de $2 \cdot 10^7$ Pa) et ceci à l'aide d'un corps de moteur diesel muni d'un variateur de vitesse pour régler la fréquence et le volume des injections. L'hydrocarbure forme une suspension dans le flux d'oxygène dont le débit est réglable. L'homogénéité du mélange est alors suffisante et la réaction d'oxydation peut être menée à bien dans les conditions voulues.

1. Description de l'appareillage.

L'appareil utilisé comporte, essentiellement, comme le montre la figure 1 :

- un dispositif d'injection des réactants,
- un réacteur,
- des systèmes de récupération des produits,
- des dispositifs de contrôle des débits pour suivre la bonne marche de l'expérience et éviter que le mélange réactionnel n'atteigne les limites de l'explosion.



1. Réserve d'hydrocarbure
2. Moteur diesel
3. Tube d'alimentation de l'injecteur
4. Injecteur
5. Entrée d'oxygène
6. Four
7. Réacteur
8. Sondes thermiques
9. Récupération des produits lourds
10. Colonne de réfrigération
11. Récupération des produits moyens
12. Piégeage au mélange acétone-azote liquide
13. Produits légers vers la CPV pour analyse

Figure 1. - Schéma de l'appareil d'oxydation.

1) *Dispositif d'injection.* L'hydrocarbure arrive à partir du réservoir (1) pour alimenter la pompe du moteur diesel (2), puis passe dans le tube (3) pour alimenter l'injecteur (4) réglé préalablement à une pression de $2,3 \cdot 10^7$ Pa et qui donne ainsi l'hydrocarbure sous forme de vapeur. Le moteur est muni d'un variateur de vitesse permettant le réglage du débit de l'hydrocarbure.

L'hydrocarbure vaporisé est mis en présence de l'oxygène, arrivant à travers la tubulure (5), dans une enceinte en verre avant de passer dans le réacteur (7). Cette enceinte en verre à un intérêt important car elle nous permet :

- de voir le mélange réactionnel (hydrocarbures-oxygène) se faire avant entrée dans le réacteur ;
- la visualisation de l'apparition des flammes quand le rapport $[RH]/[O_2]$ n'est pas respecté et dans ce cas nous pouvons arrêter tout de suite l'arrivée d'oxygène ou le débit de l'hydrocarbure afin de régler le rapport indiqué.

2) *Le réacteur.* Il est constitué par un tube en verre pyrex de 4 cm de diamètre et de 55 cm de longueur, rodé aux deux extrémités. Ce réacteur (7) est monté verticalement dans un four (6) de même longueur et relié à un système de chauffage et de régulation. Deux sondes (8), contenant chacune un thermocouple, sont introduites l'une à l'intérieur du four et l'autre dans le réacteur pour contrôler leurs températures respectives.

3) *Récupération des produits de la réaction d'oxydation.* Les produits d'oxydation, immédiatement condensables, sont recueillis à la sortie du réacteur (9). Les produits plus légers sont condensés à l'aide d'une colonne réfrigérante (10) verticale refroidie par un mélange eau-éthylène glycol à -20° C et recueillis en bas de cette colonne (11). Les produits gazeux (très légers) sont piégés par un mélange eau-azote liquide et enfin analysés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse.

4) *Contrôle des débits.* On contrôle, en continu, le débit de l'oxygène injecté dans l'appareil au moyen d'un débitmètre à flotteur étalonné et d'une vanne électromagnétique de sécurité. Le débit de l'hydrocarbure est déterminé et contrôlé en approvisionnant pendant un temps donné avec le contenu d'une burette graduée.

2. Conditions expérimentales.

Le choix des conditions expérimentales a été essentiellement dicté par une double exigence.

- nécessité tout d'abord d'avoir un fort taux de transformation des produits de départ ;

- nécessité d'obtenir le maximum de produits oxygénés.

Il est à signaler que la coupe de pétrole utilisée dans nos expériences est un mélange d'hydrocarbures linéaires ayant la composition suivante : n-tridécanes (2 %), n-tétradécane (20 %), n-pentadécane (31 %), n-hexadécane (30 %) et le n-heptadécane (17 %).

Nous avons procédé à des essais systématiques de variation de température entre 310 °C et 360 °C et d'enrichissement progressif en oxygène. Nous avons finalement adopté les conditions expérimentales suivantes :

- température du réacteur : 340 °C,
- débit du mélange d'hydrocarbure : 4ml/mn
- rapport $[RH]/[O_2] = 0,7$.

Ces conditions sont comparables à celles choisies par Piade [13] pour l'oxydation en phase gazeuse du n-tétradécane pur avec un appareillage voisin du nôtre.

3 . Séparation et identification des produits d'oxydation.

a) *Séparation des produits.* Les produits condensés et récupérés dans les différents pièges se séparent en deux phases :

- une phase organique contenant une fraction du mélange d'hydrocarbures de départ n'ayant pas réagi et un mélange complexe de produits d'oxydation, produits oxygénés ou non, ayant un squelette carboné identique à celui de chacun des hydrocarbures du mélange de départ ou provenant de sa dégradation ;
- une phase aqueuse, plus faible en pourcentage par rapport à la phase organique, et contenant les produits d'oxydation hydrosolubles.

S'ajoute également une phase gazeuse constituée de quelques produits non condensables par le mélange réfrigérant utilisé.

● La phase gazeuse : la phase gazeuse a été analysée en chromatographie en phase vapeur, en injectant dans une colonne analytique un échantillon prélevé, en cours d'expérience, à la sortie de l'appareil. Nous avons utilisé à cette fin des colonnes de 3 m de longueur et de 1/4" de diamètre garnies de Porapak Q et de Porapak N avec un appareil Intersmat ICG 120 ML, muni d'un détecteur à catharomètre et utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur. Le chromatogramme obtenu est simple.

● La phase aqueuse : elle présente également un chromatogramme relativement simple. Nous avons utilisé, d'une part, les mêmes colonnes que dans le cas de la phase gazeuse et, d'autre part, des

colonnes garnies de phase stationnaire plus polaire.

● La phase organique : cette phase, qui représente la plus grande partie (68 % en poids) des produits finaux d'oxydation, a posé un problème d'analyse plus délicat du fait de la complexité du mélange obtenu. En effet, le chromatogramme général de cette fraction laisse apparaître un nombre important de produits.

Nous nous sommes efforcés de séparer, d'analyser et d'identifier la majorité des produits après fractionnement sur une colonne de distillation à bande tournante et en utilisant par la suite :

- la chromatographie en phase gazeuse sur deux appareils-Intersmat ICG 120 ML à catharomètre et ICG 120 FDL à ionisation de flamme avec une série de colonnes et de phases stationnaires différentes (3 m SE 30 20% sur chromosorb PAW 60/80 ; 2 m Apiezon L à 3 % et DC QF 1 à 1,5 % sur chromosorb wAW 80/100 ; 3 m Carbowax 20 M 30 % sur Firebrick 45/60) ainsi que sur un appareil Varian 3700 avec une colonne capillaire en verre de 50 m ;
- la chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse à l'aide d'un appareil Hewlett-Packard 5990 A GC/MS muni d'une colonne de OV 101 en verre de 1 m de longueur ;
- la chromatographie sur colonne (en verre de 50 cm de long et de 4 cm de diamètre) avec un mélange de gel de silice 60 et de céélite (2/3-1/3 en poids) avec l'éther de pétrole, le pentane et l'hexane comme éluants.

b) *Répartition globale des produits de la réaction d'oxydation.* La figure 2 présente schématiquement la répartition des produits que nous avons pu isoler et analyser. Il est à noter tout d'abord, que le taux de conversion obtenu en utilisant l'appareillage décrit précédemment atteint 68 %. Ce chiffre est certainement susceptible d'être amélioré par des modifications légères de l'appareillage ou par l'utilisation de masse de contact. Les produits transformés se répartissent en :

- des produits dont le squelette carboné contient le même nombre d'atomes de carbone que les produits constituant le mélange initial ; ces produits proviennent donc de la non-dégradation de la chaîne de départ et sont en majorité des hétérocycles oxygénés tétrahydrofuranniques ;
- des composés possédant une chaîne carbonée plus courte que celle des hydrocarbures de départ et résultant donc de la dégradation des chaînes. Ils sont constitués par des oléfines en bout de chaîne et également des composés hétérocycliques ainsi

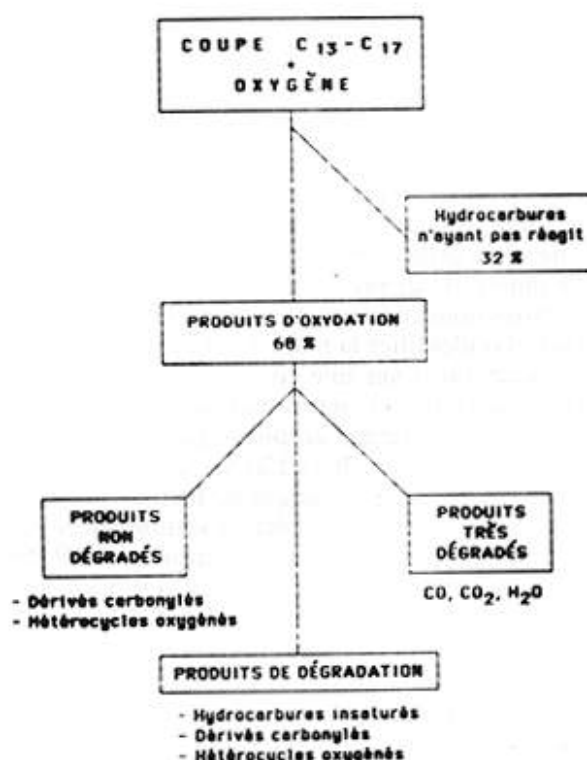


Figure 2. - Répartition des produits d'oxydation.

que des composés carbonylés.

Cette répartition globale des produits est comparable à celle que rapporte Witehead [5] qui avait étudié l'oxydation de l'heptane en système dynamique et Piade [13] dans le cas du tétradécane montrant ainsi que l'oxydation d'une coupe de pétrole, plutôt que d'un produit pur, n'entraîne pas un grand changement des résultats de l'oxydation.

c) *Résultats des analyses menées sur les produits de réaction.* Nous avons effectué une réaction d'oxydation en phase gazeuse, suivant les conditions expérimentales indiquées ci-dessus, sur la coupe C₁₃-C₁₇ pendant une heure et nous avons analysé les trois phases (gazeuse, aqueuse et organique) qui constituent les produits finaux de la réaction d'oxydation.

d) *Mécanisme impliqué dans l'oxydation de la coupe étudiée.* Malgré le nombre important des travaux qui leur ont été consacrés, la détermination des mécanismes impliqués dans l'oxydation ménagée des hydrocarbures reste un sujet de discussion et le phénomène de l'oxydation est, en effet, globalement très complexe ; c'est ainsi que la nature et les proportions des produits de réaction

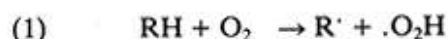
Phase gazeuse		Phase aqueuse		Phase organique	
Composé	%	Composé	%	Composé	%
CO	51,2	H ₂ O	76,4	Mélange d'éthyléniques en bout de chaîne soit	31,7
CH ₄	3,9	H-C-H	9,1	du pentène-1 au dodécène-1	
		O	7,2		
		CH ₃ -C-H			
C ₂ H ₄	15			R-C-R', R-C-H et R-OH	
		O		O	
C ₃ H ₆	10,7	CH ₃ -CH ₂ -C	1,1	(de C ₃ à C ₁₄)	16,4
		-H			
		O			
C ₄ H ₈	3,2	CH ₂ -(CH ₂) ₂ -	1,4		
		C-H			
		O		R et	R
				O	O
CO ₂	7,6	CH ₃ -C-CH ₃	4,6	(de C ₆ à C ₁₇)	
		O			
O ₂	9,1			Produits de départ	28,4

tion varie en fonction des conditions expérimentales tels que : le taux d'oxygène, la température, la pression, les effets de paroi et aussi le caractère structural du produit de départ.

Cependant, des études cinétiques et des analyses systématiques de produits de réaction ont permis de dégager plusieurs points importants qui peuvent être considérés comme acquis.

Tout d'abord, le caractère radicalaire de ce type de réaction n'est plus aujourd'hui contesté. On considère actuellement, comme l'a proposé Semenov [14] que les réactions d'oxydation doivent être classées dans les réactions en chaînes dégénérées dans la zone des températures moyennes (de 150 °C à 350 °C). McCarty et McLachlan [15] ont mis en évidence par résonance paramagnétique électronique le radical cyclohexyl peroxyde dans le système cyclohexane-oxygène ; de même Gray et Williams [16] ont signalé la possibilité de caractériser des radicaux libres dans ce type de réaction par spectrométrie de masse.

Le processus général sur lequel s'accordent actuellement les auteurs au niveau de l'étape initiale de la réaction d'oxydation est l'arrachement d'un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure par une molécule d'oxygène qui, du fait de sa structure électronique, se comporte pratiquement comme un biradical et on aura alors :



Ce processus a été proposé par Hinshelwood [17] et repris et justifié par Semenov [18]. La pro-

pagation de la réaction s'effectue par la réaction du radical alcoyle avec une molécule d'oxygène pour donner un radical ROO· relativement stable :



Le radical ROO· formé est à son tour susceptible de réagir de différentes façons.

- Il peut réagir sur une molécule de l'hydrocarbure de départ pour donner lieu à la formation d'un hydroperoxyde et d'un radical alcoyle :



- Il peut se décomposer en une oléfine et un radical $\cdot O_2H$:



- Il peut s'isomériser suite au fait que l'oxygène porteur du radical libre du groupement peroxydique attaque une liaison voisine de la même molécule ; il en résulte l'arrachement et la fixation sur le groupement peroxydique d'un hydrogène ou d'un autre groupe d'atomes :

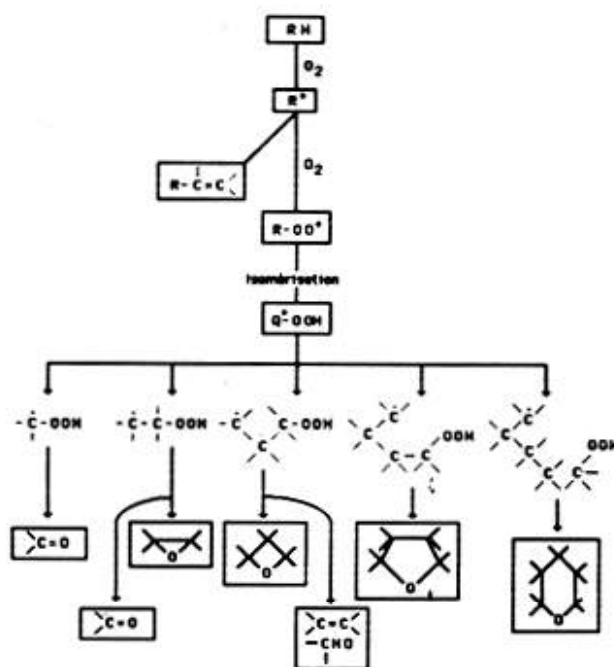


Figure 3. - Mécanisme simplifié de l'oxydation.

Le nouveau radical Q'OOH obtenu subit, à son tour, un réarrangement faisant intervenir un hydrogène géminé, en α , en β , en γ ou en δ du groupement peroxydique et qui conduit facilement à la formation des dérivés carbonylés ou hétérocycliques. La figure 3 donne un schéma général et simplifié de ce mécanisme.

III . Conclusion.

Bien qu'il ne soit pas possible de rendre compte de tous les résultats obtenus, en se basant même sur plusieurs mécanismes mis en jeu dans l'oxydation ménagée [14, 15, 16, 17, 18, 19], les grandes orientations de la réaction d'oxydation sont maintenant clairement définies et, comme nous venons de voir, la nature de la réaction qui conduit aux principaux produits est connue.

Ainsi l'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans le cas d'une coupe de pétrole formée par un mélange d'hydrocarbures linéaires C_{13} - C_{17} peuvent nous conduire aux conclusions suivantes :

- L'extrapolation des résultats est valable lorsque l'on augmente ou l'on diminue d'un ou de deux atomes la longueur de la chaîne carbonée [13, 20, 21, 22].
- Si, pour des conditions d'expérimentation très voisines, les proportions relatives des différents produits varient d'un auteur à l'autre, il n'y a que peu de désaccord d'un point de vue qualitatif, les mêmes produits sont dans la plupart des cas retrouvés par tous les expérimentateurs.
- Il n'y a pas de modification profonde dans les principales voies réactionnelles d'obtention des produits lorsque la longueur de la chaîne est augmentée ou diminuée d'une unité.

Sur la base de ces considérations que nous venons d'énoncer, les résultats de nos expériences sont concordants avec les répartitions attendues ainsi qu'avec celles trouvées dans le cas de produits voisins aux nôtres.

Soumis en juin 1989 - Accepté en novembre 1989

RÉFÉRENCES

1. Burgoyne J.H., Silk J.A. - *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 572.
2. Garner F.H., Petty D.S. - *Trans. Farad. Soc.*, 1951, p. 877.
3. Knox J.H., - *Trans. Farad. Soc.*, 1960, p. 1225.
4. Zeelenberg A.P., Bickel, A.F. - *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4041.

5. Whitehead D.M. - Discussion on "Low temperature ignition of organic substances in the gas phase", University of Liverpool, 1967.
 6. Guedj R., Jullien J. - *Bull. Soc. Chim.*, 1964 p. 1501.
 7. Guedj R., Jullien J. - *Bull. Soc. Chim.*, 1967 p. 2267.
 8. Guedj R., Jullien J. - *Bull. Soc. Chim.*, 1967 p. 2272.
 9. Jullien J., Minkevitch-Bonazzola L. - *Bull. Soc. Chim.*, 1967 p. 1810.
 10. Jullien J., Minkevitch-Bonazzola L., - *Bull. Soc. Chim.*, 1967 p. 1807.
 11. Jullien J., Minkevitch Bonazzola L., - *Bull. Soc. Chim.*, 1967 p. 1810.
 12. Combroux J., Jullien J. - *Bull. Soc. Chim.*, 1972 p. 2728.
 13. Piade J.J. - Thèse de 3ème Cycle, Université de Paris-Sud, 1974.
 14. Semenov N.N., - Chain Reactions, University Press, Oxford, 1939.
 15. McCarty R.L., McLachlan - *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4281.
 16. Gray P., Willians P. - *Chem. Rev.*, 1959 p. 1362.
 17. Hinshelwood C.N., Cullis C.F. - *Dis. Far. Soc.*, 1947 p. 117.
 18. Semenov N.N. - *Some problems of chemical kinetics and reactivity*, Pergamon Press, 1959.
 19. Jones J.H., Fenske M.R. - *Ind. & Eng. Chem.*, 1959 **51**, 3:262.
 20. Saed M. - Thèse, Département of Chemical Engineering and Chemical Technologie, Imperial College, London, 1966.
 21. Berry T., Cullis C.F., Saed M., Trimm D.L. - *Adv. in Chem. Series*, 1968 **76** (2), *Ox. of Org. Comp.*, 1968, 76, 2:86.
 22. Baston A.W. - Progress Report N°4, British Petroleum, 1968.
-