

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P.V. n° 43.514

N° 1.465.785

SERVICE

Classification internationale :

G 01 n

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Procédé pour déterminer la concentration d'une matière qui se trouve dans un liquide.

Société dite : STAMICARBON N. V. résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 23 décembre 1965, à 14^h 51^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 5 décembre 1966.

*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 2 du 13 janvier 1967.)**(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 23 décembre 1964, sous le n° 64-14.967, au nom de la demanderesse.)*

L'invention concerne un procédé pour déterminer la concentration d'une matière qui se trouve dans un liquide à l'état dissous, suspendu, émulsionné ou dispersé d'une autre manière.

Il est connu que cette détermination peut être effectuée à l'aide de méthodes d'analyse chimiques. De plus, il est connu que cette concentration peut être déterminée à l'aide de méthodes physiques, par exemple, en mesurant l'absorption que la matière à déterminer exerce sur les rayons infrarouges, ultraviolets ou autres qu'on fait passer par le liquide et en comparant l'absorption trouvée avec celle d'un liquide ayant une concentration connue.

Ensuite, il est connu (voir Control Engineering 11 [1964], page 101) que la composition de mélanges de gaz peut être déterminée en faisant passer le mélange de gaz à examiner à travers une cavité résonnante à micro-onde remplie complètement du gaz à examiner et tenue en résonance à une fréquence déterminée au moyen d'une source de rayonnement à fréquence constante, tout en mesurant l'intensité de l'énergie qui est réfléchie par la cavité résonnante.

Le principe sur lequel est basée cette méthode est connu aussi pour mesurer certaines propriétés diélectriques de composés chimiques. Cependant, on n'a jamais appliqué ce principe pour mesurer des concentrations de matières qui se trouvent dans des liquides.

L'invention vise à procurer un procédé et un dispositif avec lesquels on peut mesurer avec une grande sensibilité dans certains cas la concentration d'une matière qui se trouve dans un liquide. Une particularité de l'invention réside dans le fait qu'on peut mesurer la concentration, le plus souvent avec une sensibilité particulièrement grande, d'une matière qui n'a pas de moment dipôle permanent et qui est dissoute dans une matière qui

n'a également pas de moment dipôle permanent, par exemple du benzène dissous dans du cyclohexane. Un autre but de l'invention réside dans le fait qu'on peut mesurer des concentrations de matières qui ont précisément un moment dipôle permanent. L'invention vise également à procurer un procédé à l'aide duquel on peut régler la concentration de la matière à déterminer dans une usine chimique, le cas échéant de manière automatique. En outre, un avantage particulier du procédé selon l'invention réside dans le fait que ce procédé utilise un appareillage robuste et compact et nécessite à peine une surveillance de sorte que la méthode est particulièrement propre à être appliquée dans des usines chimiques.

Le procédé selon l'invention pour déterminer la concentration d'une matière qui se trouve dans un liquide se caractérise en ce qu'une quantité du liquide à examiner est introduite dans une cavité résonnante à micro-onde qui est tenue en résonance à une fréquence déterminée au moyen d'une source de rayonnement à fréquence constante ou modulée alors qu'on mesure l'intensité de l'énergie que la cavité résonnante a laissé passer, réfléchi ou absorbée.

De préférence, le liquide à examiner n'est pas fortement polaire, alors que la matière à déterminer a une autre constante diélectrique et/ou d'autres pertes diélectriques que le liquide qui contient cette matière. Le liquide à examiner peut être introduit charge par charge dans la cavité résonnante mais on peut le faire passer aussi en continu à travers la cavité résonnante. Par opposition au procédé connu pour la détermination de la composition de gaz, la cavité résonnante n'est que partiellement remplie du liquide à examiner. Il est remarquable que le liquide à examiner peut, dans la cavité résonnante, être amené à un endroit où le

champ électrique de la cavité résonnante vide est faible.

La fréquence de résonance de la cavité résonnante à micro-onde se situe normalement dans la zone de 100-1 000 000 MHz.

De préférence, on applique une source de rayonnement monochromatique cohérente telle qu'un klystron. Une telle source de rayonnement est extrêmement appropriée à ce sujet. Une fréquence de 1 à 20×10^9 Hz se révèle très satisfaisante. Il est à recommander de prévoir des moyens pour moduler la fréquence de la source de rayonnement au moyen d'une superposition d'une basse tension en triangle avec une fréquence de l'ordre de grandeur de 1/30 Hz sur la tension du réflecteur du klystron. Ainsi, on peut obtenir que le sommet de la courbe de transmission est recherché et enregistré quatre fois par minute en va-et-vient par un millivoltmètre enregistreur qui est relié à un détecteur. Si la fréquence de travail de la source de rayonnement est de 9 GHz, le virage de fréquence de la modulation est par exemple de 3 MHz.

Au lieu d'un klystron on peut utiliser aussi comme source de rayonnement un oscillateur radio-fréquent stabilisé par un cristal de quartz suivi d'un multiplicateur de fréquence. Cette source de rayonnement a une fréquence très stable. On mesure alors directement le sommet de la courbe de résonance.

On peut utiliser un système dans lequel on mesure l'énergie du rayonnement que la cavité résonnante laisse passer. Cependant, on peut mesurer aussi par exemple l'énergie du rayonnement réfléchi par la cavité résonnante.

De préférence, le résultat des déterminations obtenu selon l'invention est utilisé pour régler la concentration à une valeur désirée, ordinairement constante. Dans beaucoup de cas il est préférable que ce réglage soit automatique.

Le procédé selon l'invention est très approprié à la mesure de la composition de mélange de matières dont les coefficients d'affaiblissement molaires sont à peu près égaux entre eux alors que les constantes diélectriques sont nettement différentes. Par coefficient d'affaiblissement molaire Φ on entend ici :

$$(A) \quad \Phi = \sqrt{\frac{\bar{V} - 1}{\bar{V}^1 - 1}} \text{ dans laquelle}$$

\bar{V}^1 = la tension détectable au maximum derrière la cavité résonnante qui contient un liquide à examiner; et

\bar{V} = la même chose, mais en l'absence du composant à déterminer; et

c = la concentration du composant à déterminer.

Des exemples de matières qui ont un faible coefficient d'affaiblissement molaire sont : l'heptane, le cyclohexane, le sulfure de carbone, le benzène, le toluène, le dioxane et l'acide butyrique.

De cette manière, on peut déterminer avec une grande exactitude, par exemple de 0,1 %, la concentration de très faibles quantités, par exemple de 0,1 à 5 %, de benzène dans du cyclohexane, ce qui est d'une grande importance pour la fabrication de cyclohexane à partir de benzène.

Le procédé selon l'invention peut très bien être appliqué à la détermination de la concentration de matières dans des mélanges dont les constituants ont une valeur Φ nettement différente, par exemple l'éthanol, l'acétone, le cyclohexanone, l'acétophénone, le benzonitrile, l'acétonitrile, l'anisole, l'acrylonitrile et le nitrobenzène qui se trouvent dans des dissolvants tels que le benzène, le cyclohexane, le dioxane, le tétrachlorure de carbone et similaires.

Le procédé selon l'invention est particulièrement approprié pour déterminer la concentration de complexes dits donneurs-accepteurs par lesquels on entend des composés formés de bases et d'acides comme ceux de Lewis. Les bases de Lewis sont des matières contenant des couples d'électrons libres telles que éthers, alcools, esters, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques organiques, eau, oxygène, composés du 5^e, 6^e et 7^e groupe principal, composés silicium-alcoxy et d'autres alcoolates, triphénylphosphine et similaires.

Des exemples d'acides Lewis sont BF_3 , AlCl_3 , AlR_3 , H_2SO_4 , ZnCl_2 et similaires. Voir à ce sujet : Olah : Friedel-Crafts and related Reactions, Interscience (1963), page 284-290.

Ces complexes ont le plus souvent un moment dipôle beaucoup plus grand que les constituants dont ils ont été constitués. Dans le procédé selon la présente invention on trouve par exemple, si l'on utilise des dichlorures de monoéthylaluminium purs, de l'éther di-n-butylique, respectivement le complexe de ceux-ci, des valeurs Φ de 2,2, 0,33 respectivement de 38,0.

Le procédé selon l'invention est très approprié pour déterminer et régler dans les usines chimiques les concentrations de matières qui se trouvent dans du liquide. De cette manière, on peut parfaitement régler, par exemple, le rapport de dichlorure de monoéthylaluminium et d'un éther sur un rapport molaire de 1, de sorte qu'on obtient un composé complexe qui, avec du trichlorure de titane, donne un bon catalyseur pour la polymérisation d'alcènes, par exemple, le propène ou le butène-1. Étant donné qu'un dosage excessif de l'éther fait diminuer assez rapidement l'activité du système de catalyseur, ceci est un exemple frappant qui prouve l'importance du présent procédé. C'est pourquoi l'invention comprend aussi un procédé pour la polymérisa-

tion d' α -alcènes dans un agent de répartition liquide à l'aide de $TiCl_3$, de dichlorure de monoéthylaluminium et d'une base de Lewis, dans lesquels le rapport entre les deux derniers constituants de catalyseur est réglé sur la base de la détermination de la concentration du complexe formé selon le procédé de la présente invention. La mesure peut se faire dans le milieu de polymérisation sans qu'il soit nécessaire d'isoler un échantillon. En principe, le réacteur peut être utilisé comme cavité résonnante.

A l'aide du dessin ci-annexé on explique comment la détermination selon l'invention peut être réalisée.

La figure 1 montre une courbe de résonance d'une cavité résonnante dans un système de conducteur d'onde et la figure 2 un schéma de l'appareillage qui a été utilisé pour mesurer cette courbe.

En figure 1, on a représenté en abscisses la fréquence f et en coordonnées la tension V qui, après une cavité résonnante par exemple cylindrique, est détectée par un détecteur. La fréquence de résonance a été indiquée par f' , Δf est la différence de fréquence entre les deux points à mi-valeur de la courbe.

En figure 2 il a été représenté un appareil d'alimentation 1 pour un klystron 2. Après le klystron 2, le système de conducteur d'onde 12 comprend d'abord un isolateur de ferrite 4. Celui-ci a la propriété de faire passer l'énergie micro-onde dans un sens et à l'état presque non affaibli tandis que dans l'autre sens il se produit une forte absorption. Un klystron peut changer sa fréquence non seulement par le changement de la tension du réflecteur et de la syntonisation mécanique mais aussi par l'interaction avec des éléments sélectifs se trouvant ailleurs dans le système de conducteur d'onde, ce qui n'est pas désiré. L'isolateur diminue cette interaction de manière telle que les mesures n'en sont plus dérangées.

La fonction des affaiblisseurs réglables 5 et 9 est comparable à celle de résistances réglables dans les réseaux électriques équipés d'un câblage conventionnel.

Le couplage de rappel 6 est un conducteur d'onde ayant deux lignes de branchement, l'une d'entre elles se terminant par une charge adaptée 7. La deuxième ligne de branchement est reliée à un détecteur de contrôle 8 qui ne reçoit de l'énergie que du klystron. Le détecteur de contrôle sert à régler et à contrôler le klystron et est relié dans ce but à un millivoltmètre 13.

La cavité résonnante 14 étant utilisée en transmission ne réfléchit en résonance qu'une faible partie de l'énergie dans le sens du klystron tandis qu'une autre partie de l'énergie atteint le détecteur 10 et que le reste est absorbé dans la cavité résonnante. S'il n'y a pas de résonance, presque

toute la quantité d'énergie est réfléchi dans le sens du klystron. La sélectivité précise de la résonance et la stabilité de la fréquence de résonance rendent la cavité résonnante un instrument sensible pour détecter des changements de propriétés électriques et magnétiques de matières à l'intérieur de la cavité ou des changements géométriques de la paroi conductrice de la cavité. Le déplacement du fond 15 de la cavité résonnante permet une syntonisation précise à la fréquence de résonance désirée. Au centre de la cavité résonnante se trouve un tube de verre ou de quartz 16 à travers lequel s'écoule le liquide à examiner.

Sans stabilisation de la fréquence on peut mesurer exactement la hauteur du sommet de la courbe si l'on répète à plusieurs reprises la mesure tout en syntonisant continuellement. Cependant, il est plus simple de mesurer la hauteur du sommet à la modulation de fréquence du klystron en superposant une tension en triangle de quelques volts sur la tension du réflecteur au moyen d'un générateur 3. En cas d'un taux de répétition de la tension du générateur de 30 secondes une image d'une partie de la courbe selon la figure 1 se produit quatre fois par minute, laquelle partie sera plus grande à mesure que l'affaiblissement est plus petit. La courbe est traversée dans les deux sens et elle donne une image suffisamment fidèle de la courbe de résonance pour rendre le sommet bien reproductible. Quand la fréquence de travail du klystron est de 9 GHz, le virement de fréquence de la modulation est par exemple de 3 MHz. Si une cavité de transmission se termine des deux côtés par une charge adaptée (c'est-à-dire sans réflexion) on mesure, à l'aide d'un détecteur quadratique derrière la cavité résonnante, une tension selon la formule connue :

$$V = \frac{cP}{(1 + Q_E/Q_U)^2 + Q_E^2 d^2}$$

dans laquelle :

- c = la constante de sensibilité du détecteur;
- P = la capacité amenée à la cavité résonnante;
- Q_E et Q_U = respectivement la qualité externe et la qualité non chargée de la cavité résonnante;
- d = le désaccord = $\frac{2f - f^1}{f^1}$.

La qualité chargée Q_L a été définie comme suit :

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_U} + \frac{1}{Q_E}$$

En appliquant la dernière relation, la première formule peut être écrite comme suit :

$$V = \frac{\bar{V}}{1 + Q_L^2 d^2}$$

$V = \frac{1}{2} \bar{V}$, si $Q_L^2 d^2 = 1$, donc si $Q_L d = 1$.

Pour la différence de fréquence en cas de la demi-valeur de la tension on applique alors :

$$\Delta f = \frac{f^2}{Q_L}$$

Pour des cavités résonnantes d'une espèce déterminée on applique par exemple $f^1 = 9$ GHz.

Si $Q_L = 9\ 000$, Δf est alors de $\frac{9\ 000}{9\ 000} = 1$ MHz.

Selon la première formule :

$$\bar{V} = \frac{cP}{\left(1 + \frac{Q_E}{Q_U}\right)^2}$$

en cas d'accord de syntonisation.

Il en résulte :

$$\bar{V} = \frac{(Q_E^{-1})^2}{(Q_L^{-1})^2} cP$$

Toutes les formules données jusqu'ici sont relatives à la cavité résonnante vide. Quand on introduit un liquide ayant des pertes diélectriques dans la cavité résonnante, la valeur de Q_L diminuera. Ceci s'exprime comme suit :

$$\frac{1}{Q_L^{-1}} = \frac{1}{Q_U} + \frac{1}{Q_E} + \frac{1}{Q_D}$$

La dissipation d'énergie supplémentaire $\frac{1}{Q_D}$ qui est ajoutée à la formule déjà mentionnée ci-dessus est due aux pertes diélectriques de la matière amenée.

$\frac{1}{Q_D}$ est alors mis en relation avec \bar{V} et \bar{V}' comme suit :

$$(B) \quad \sqrt{\frac{\bar{V}}{\bar{V}'}} - 1 = \frac{(Q'_L)^{-1}}{(Q_L)^{-1}} - 1 = \frac{(Q_D)^{-1}}{(Q_L)^{-1}}$$

lequel facteur est donc proportionnel à la dissipation d'énergie supplémentaire causée par la matière qui passe. Il apparaît que la partie gauche de B est pour beaucoup de composés chimiques directement proportionnelle à la concentration jusqu'à des valeurs d'environ 500 mmoles/litre. Dans la formule A le facteur d'équilibre Φ a été déjà défini comme le coefficient d'affaiblissement molaire. \bar{V}' représente la tension maximum détectable derrière la cavité résonnante remplie.

La réalisation ci-dessus ne limite pas l'invention. Elle n'est donnée qu'à titre d'exemple. La cavité résonnante peut être construite d'une toute autre manière et l'échantillon peut avoir aussi une autre position; on peut choisir un oscillateur d'un autre type et souvent il est possible d'appliquer des câbles coaxiaux; la méthode de mesure peut aussi être différente. La détermination de la concentration d'une solution peut se faire de deux manières. Le choix dépend de la mesure dans laquelle les composants représentent des différences en constante diélectrique ou pertes diélectriques.

Exemple 1. — Le cyclohexane et le benzène ont tous les deux de faibles pertes diélectriques mais des constantes diélectriques nettement différentes. A la même fréquence, la cavité résonnante 14 est en résonance à une position très différente du fond 15 suivant qu'il y a du cyclohexane ou du benzène dans le tube 16. S'il y a dans le tube 16 un mélange de cyclohexane et de benzène, il apparaît que la position du fond 15 dans le sommet de la courbe de résonance dépend de manière reproductible du rapport de mélange de ce mélange. Au tableau 1 ce rapport a été reproduit pour un certain nombre de mélanges. Le cas échéant, ces données permettent d'établir un graphique d'étalement.

TABLEAU 1

Position du fond (échelle arbitraire)	Fraction molaire de benzène dans du cyclohexane
	25 °C
45,5.....	0,000
55,2.....	0,175
63,2.....	0,312
70,8.....	0,448
79,0.....	0,598
84,5.....	0,692
92,2.....	0,810
98,0.....	0,910
102,0.....	1,000

Exemple 2. — Quand les pertes diélectriques d'un mélange dépendent fortement de la concentration d'un des composants, il apparaît que cette concentration est en relation reproductible avec la tension détectée \bar{V} dans le sommet de la courbe de résonance, même si, en même temps, la constante diélectrique du mélange change de telle façon que le fond 15 doit être déplacé pour assurer que \bar{V} est enregistré par le millivoltmètre 11. Le plus souvent, cette relation est exactement reproduite par la formule :

$$\Delta = \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}'}\right)^{\frac{1}{2}} - 1 = \Phi \cdot c$$

de sorte que la concentration recherchée peut être déterminée à partir des valeurs de mesure.

Le facteur de proportionnalité Φ dépend d'un certain nombre de paramètres de matières ou d'appareil. On a découvert que le moment dipôle du composant en question exerce une forte influence sur Φ . On a aussi constaté que Φ est directement proportionnel à la quatrième puissance de la section du tube 16 de sorte qu'un choix adapté de

cette section permet de choisir entre de larges limites la sensibilité de cette méthode.

Pour mesurer ou régler en continu la concentration, la tension détectable V elle-même derrière la cavité résonnante peut servir de mesure pour la concentration. Dans ce cas, la courbe d'étalonnage du trajet à mesurer ou à régler complètement est nécessaire.

Le tableau 2 représente la valeur de Φ et du moment dipôle de quelques composés. Le tube de pyrex 16 utilisé avait une section intérieure de 0,465 cm; le solvant utilisé est l'heptane.

(Voir tableau 2, colonne ci-contre)

Exemple 3. — Si aussi bien la constante diélectrique que les pertes diélectriques d'un composé d'un mélange sont telles que les méthodes de l'exemple 1 et 2 ne sont pas facilement applicables, il est souvent possible de convertir le composant en question par une réaction chimique en un composé ayant des propriétés qui permettent de réaliser la détermination. Ainsi, beaucoup d'acides Lewis ou de bases Lewis peuvent être convertis en des complexes donneurs-récepteurs, lesquels composés ont généralement des moments dipôle très élevés. Par suite, ces complexes ont des valeurs

TABLEAU 2

Composé	Φ	μ
Benzène.....	0,00	0,00
Sulfure de carbone.....	0,00	0,00
Heptane.....	0,00	0,00
Acide butyrique.....	0,02	0,63
Alcool <i>t</i> -butylique.....	0,13	1,66
Éthanol.....	0,13	1,68
Éther di- <i>n</i> -butylique.....	0,33	1,22
Acétone.....	0,48	2,72
Isopropylbromure.....	0,63	2,20
Malonate diéthylique.....	1,26	2,54
Cyclohexanone.....	1,80	2,80
Acétophénone.....	2,62	2,77
Benzonitrile.....	4,75	4,05
O-nitroanisole.....	9,80	4,81

très élevées de Φ , ce qui signifie que leur concentration peut être déterminée avec une grande exactitude et une grande sensibilité.

Le tableau 3 donne quelques exemples de ces complexes.

TABLEAU 3

Complexe	Φ	Solvant
1 : 1 éther $AlCl_3$ -di- <i>n</i> -butylique.....	48	Heptane
1 : 1 éther $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ -di- <i>n</i> -butylique.....	35,5	Heptane
1 : 1 éther $Al(C_2H_5)_2Cl$ -di- <i>n</i> -butylique.....	29,3	Heptane
1 : 1 éther $Al(C_2H_5)_3$ -di- <i>n</i> -butylique.....	18,8	Heptane
1 : 1 $AlBr_3$ -isopropanol.....	7,9	Sulfure de carbone
1 : 3 $AlBr_3$ -isopropanol.....	22,2	Sulfure de carbone
1 : 6 $AlBr_3$ -isopropanol.....	81,0	Sulfure de carbone

RÉSUMÉ

L'invention concerne :

A. Un procédé pour déterminer la concentration d'une matière se trouvant dans un liquide, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes, considérées isolément ou en combinaison :

1° Une certaine quantité du liquide à examiner est introduite dans une cavité résonnante à micro-onde qui est mise en résonance à une fréquence déterminée à l'aide d'une source de rayonnement d'une fréquence constante ou modulée alors qu'on mesure l'intensité de l'énergie que la cavité résonnante laisse passer ou qu'elle réfléchit ou absorbe;

2° On utilise l'intensité mesurée pour régler la concentration de la matière déterminée à une valeur voulue;

3° Ledit réglage est automatique;

4° On détermine la composition d'un mélange de matières qui ont un coefficient d'affaiblissement molaire à peu près égal alors que les constantes diélectriques de ces matières sont nettement différentes;

5° On mesure la teneur du benzène dissous dans du cyclohexane;

6° La concentration d'un des deux composants est de 0,001 à 5 moles-%;

7° On détermine la concentration d'une matière organique ayant un moment dipôle permanent;

8° La matière organique est un complexe donneur-récepteur;

9° Le complexe donneur-récepteur est composé de dichlorure de monoéthylaluminium et d'un éther dans un rapport molaire de 1 : 1;

10° Ce procédé est effectué en continu.

L'invention concerne en outre :

B. Un procédé pour la polymérisation d' α -alcènes dans un agent de répartition liquide alors qu'on utilise comme catalyseur du $TiCl_3$, du dichlorure de monoéthylaluminium et une base de Lewis, ces deux derniers composants de catalyseur étant présents en des quantités équimoléculaires dans lequel le rapport entre ces deux constituants de

catalyseur est réglé en mesurant la concentration des complexes formés à partir de ces constituants selon 8^o, A.

Société dite : STAMICARBON N. V.

Par procuration :

P. REGIMBEAU, J. CORRE & Y. PAILLET

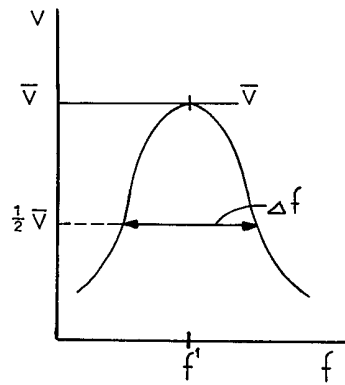


FIG.1

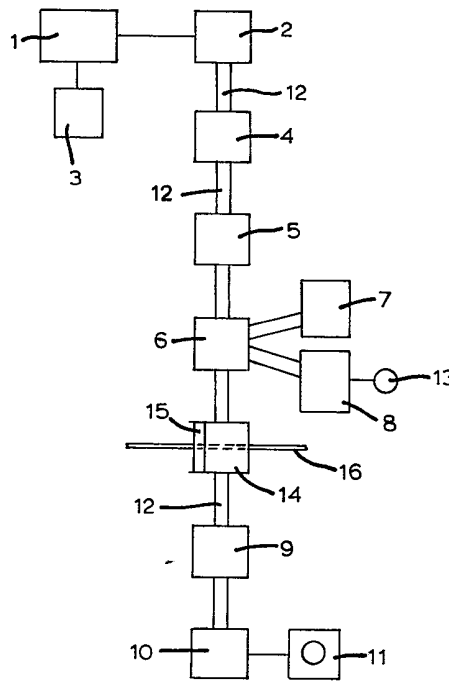


FIG.2