

# THESE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

PRESENTEE DEVANT

L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

Pour l'obtention du  
**MAGISTER**

Par  
SALIHA HADDOUM

ETUDE D'OXYDES MIXTES CUIVRE CHROME  
UTILISES COMME CATALYSEURS DANS LES REACTIONS  
D'OXYDATION ET DE DESHYDROGENATION  
DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE

Soutenue le 29 Février 1996 devant la commission d'examen

Mr. Le Professeur R. KERBACHI  
Mr. le Professeur R. BELABBES  
Mr. le Professeur S.E CHITOUR  
Mme.R. DERRICHE  
Mme. F. SOUABI

Président  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

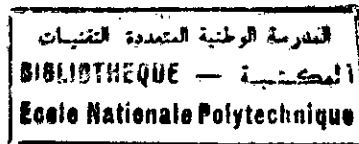
*A mes parents*

*A mon mari et mes enfants*

*A Mes frères et soeurs*

*et à tous ceux qui me sont chers*

# REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé au Département de Genie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la Direction de Monsieur Le Professeur R.BELABBES du Departement de Genie Chimique.

Je tiens a rendre un hommage respectueux à Monsieur le Professeur BELABBES qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur R.KERBACH, Professeur à L'ENP m'a fait l'honneur de présider mon Jury. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude et mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur S.E. CHITOUR pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Je suis reconnaissante à Madame R.DERRICHE et Madame F.SOUAHI chargées de cours à l'ENP de s'intéresser à mon travail et de participer à mon Jury.

Que tous mes collègues du Département de Génie Chimique trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour leurs conseils et leurs encouragements.

Ma sympathie va à toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail.

## INTRODUCTION

La production d'isopropanol est tributaire des débouchés de son principal dérivé : l'acétone, qui est également un produit primordial pour la fabrication du phénol. L'acétone peut être obtenu selon deux procédés : soit par oxydation catalytique, soit par déshydrogénation catalytique. Le même type de catalyseurs est utilisé pour ces deux réactions qui d'ordinaire, sont réalisées en phase vapeur [ 36 ]. Les catalyseurs les plus appropriés sont des oxydes de métaux de transition et plus particulièrement des oxydes mixtes.

Un bon catalyseur doit posséder une bonne activité, une bonne sélectivité et surtout une stabilité raisonnable de ces deux propriétés, après une longue période d'utilisation.

Les oxydes qui répondent à de tels critères sont les oxydes mixtes, car ils regroupent approximativement les activités et sélectivité des oxydes simples. Les oxydes mixtes sont formés généralement par l'association d'au moins deux oxydes.

Cependant, deux exceptions importantes sont à noter, en l'occurrence l'oxyde de vanadium et l'oxyde de cuivre, tous deux assimilés à des oxydes mixtes.

Les catalyseurs à base de cuivre sont de lois les plus utilisés dans l'industrie et notamment sous forme de chromites de cuivre. En effet, dans plusieurs travaux, il a été montré que les chromites présentaient une très grande activité catalytique, comparativement à d'autres oxydes mixtes tels que ferrites et cabaltites [19.21].

Aussi, l'objet de cette étude a trait d'une part, à la préparation et à la caractérisation de catalyseurs mixtes à base de cuivre et de chrome et d'autre part, à l'évaluation de leurs performances dans le cadre des réactions tests d'oxydation et de déshydrogénation de l'alcool isopropylique.

Il s'agira en outre, de déterminer le meilleur catalyseur compte tenu des conditions opératoires optima.

# CHAPITRE -I-

## GENERALITES

### I-1 - Importance et usage des catalyseurs :

#### Introduction :

L'emploi de catalyseurs est un des moyens les plus efficaces pour accélérer une réaction chimique. Dans les procédés industriels, on les utilise de plus en plus.

Les réactions catalytiques obéissent aux lois essentielles de la chimie et de la thermodynamique. Leur présence facilite un grand nombre de réactions chimiques.

En effet, en présence d'un catalyseur, une réaction chimique peut se traduire des milliers de fois plus vite et à des températures beaucoup plus basses, ce qui constitue un réel avantage du point de vue économique et énergétique.

Les catalyseurs sont largement utilisés dans la préparation d'un grand nombre de substances minérales industrielles : hydrogène, ammoniac, acides sulfurique et nitrique ainsi qu'en chimie organique où ils interviennent en particulier dans les réactions de synthèse telles que l'oxydation, la déshydrogénation, l'hydrogénation, l'hydratation et la déshydratation.

De même dans l'industrie du pétrole, l'usage des catalyseurs est fréquent : cracking catalytique, isomérisation, aromatisation et alkylation des hydrocarbures, préparation des carburants liquides à partir de carburants solides par liquéfaction de ces derniers.

En fait, la catalyse est restée pendant longtemps intuitive.

elle employait plusieurs catalyseurs différents et l'on s'apercevait que l'un d'eux favorisait préférentiellement tel ou tel type de réaction, pour comprendre comment l'utilisation d'un

solide peut avoir tel ou tel effet, il est nécessaire de connaître d'abord ses propriétés fondamentales, le caractère des réactifs et la nature des liaisons catalyseurs-réactifs.

Ce qui revient à dire que le catalyseur solide ne joue pas le rôle d'un lit inerte, il participe à tous les stades de la réaction. Les principes directeurs de la catalyse concernent deux grandes notions : l'activité du catalyseur et sa sélectivité.

### **I-1 a - Activité catalytique :**

On définit l'activité catalytique comme l'accroissement relatif de la vitesse de réaction. Lorsqu'on dit d'un catalyseur qu'il est bon catalyseur d'une réaction, ceci implique souvent une estimation relative non chiffrée de plusieurs qualités.

L'une d'elles prime sur les autres, puisque sans elle le catalyseur n'a plus sa raison d'être : c'est sa facilité d'accélérer une réaction, à savoir son activité (1).

D'autres qualités, telles que la stabilité, la facilité de régénération sont également très importantes mais n'ont de sens que si une activité a été décelée.

L'activité est définie par la vitesse d'une réaction catalysée dans des conditions bien déterminées.

Pour évaluer l'activité d'un catalyseur solide, il peut être fait appel soit à la mesure du rendement de la réaction, soit à la mesure de sa constante physique de vitesse

Pour des mesures cinétiques, il faut également mesurer de manière précise la pression et la température à la surface du catalyseur. Pour ce faire, l'utilisation d'un réacteur différentiel et à agitation parfaite est recommandée. Dans ce cas, les effets de la diffusion sont diminués.

### **I-1 b- Sélectivité d'un catalyseur:**

La sélectivité est un corollaire de l'activité et peut s'exprimer quantitativement par les rapports des activités d'un catalyseur vis à vis de différentes réactions.

Un catalyseur possède une activité différente dans diverses réactions, il peut être actif pour une réaction et inactif pour une autre.

Un bon catalyseur permet d'obtenir de bons rendements en produit désiré en limitant au maximum l'intervention des réactions parasites (concurrentes et consécutives).

## **I-2 - Etude des catalyseurs :**

### **I-2-a - Classification des catalyseurs :**

On classe les catalyseurs en deux grandes familles (2)

- Les métalliques, dont la phase active est un métal.
- Les non métalliques, dont la phase active est le plus souvent un oxyde ou un sulfure métallique.

#### **I-2-a-1- Les catalyseurs métalliques :**

Les métaux forment des solides cristallins composés d'atomes identiques assemblés en structure compacte. Chaque atome est entouré d'un nombre maximum d'autres atomes voisins que ne le permet la géométrie. Ces métaux cristallisent dans un système simple ou complexe.

Le développement des diverses faces cristallines dépend de la texture du métal, c'est à dire en fait, de son mode de préparation. En réalité, aucun métal n'est "parfait", même dans le cas d'un métal parfaitement pur.

En effet, on note l'existence de défauts ou dislocations qui peuvent être naturelles ou provoquées. Ces perturbations du réseau primitif peuvent être dues à l'insertion d'éléments étrangers ou impuretés en quantité même infime.

L'insertion de l'atome parasite peut alors suffire pour créer une contrainte du réseau, suffisante pour que l'attaque chimique puisse débiter en ce point .



### **I-2-a-2- Les oxydes métalliques:**

Contrairement aux métaux, les oxydes métalliques jouent en catalyse hétérogène des rôles différents et souvent simultanément, ce qui rend difficile toute classification cela tient à leurs multiples propriétés tant chimiques (acido-basiques, oxydo-réductrices, forces de liaison M-O) que physiques (isolantes, semi-conductrices, magnétiques, texturales, structurales et thermodynamiques)

Le même oxyde pourra n'être qu'un support pour un certain type de réactions et par contre jouer le rôle de la substance active proprement dite pour un autre type de réactions.

Dans le cas des réactions complexes, l'oxyde ou le mélange d'oxydes doit son activité et sa sélectivité à la fois à certaines de ses propriétés chimiques et physiques ou à leur ensemble.

Les oxydes métalliques interviennent par leur structure et leur texture . Aussi, le cas des zéolithes est typique à cet égard.

En effet, par leur porosité régulière, à l'échelle de beaucoup de molécules, elles peuvent jouer en tant que support, un rôle important dans la sélectivité et, par leur structure associée à leur capacité d'échange, elles peuvent fixer des atomes ou des ions métalliques avec une dispersion et en des points privilégiés de la structure qui peuvent également conférer au métal une certaine sélectivité.

### **I-2-b - Types de réactions catalysées:**

Les différents catalyseurs cités précédemment catalysent des réactions spécifiques, sans que la frontière soit pour autant bien définie.

Le tableau I-1 (qui suit), présente trois groupes de catalyseurs solides et les familles de réactions qu'ils peuvent catalyser.

**Tableau I-1 : Classification des catalyseurs [3]**

Catalyseurs	Famille des réactions catalyseurs	Exemple
Métaux (conducteurs)	Hydrogénation Déshydrogénation Hydrogénalyse Oxydation	Fer - Co - Ni Ru - Rh - Pd Ir - Pt Ag - Cu - Zn
Oxydes et sulfures métalliques (semi- conducteurs)	Oxydation Réduction Hydrogénation Désulfuration	NiO - CuO - ZnO CaO - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - MoO <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> - CO <sub>3</sub> S <sub>8</sub>
Oxydes isolants et acides	Hydratation Déshydratation Isomérisation Polymérisation Alkylation Cracking	Zéolithes échangées SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> - MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + (CH <sub>3</sub> F) Acides supportés Zéolithes SiO <sub>2</sub> AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

# CHAPITRE -II-

## PREPARATION DES CATALYSEURS

### II-1 Introduction

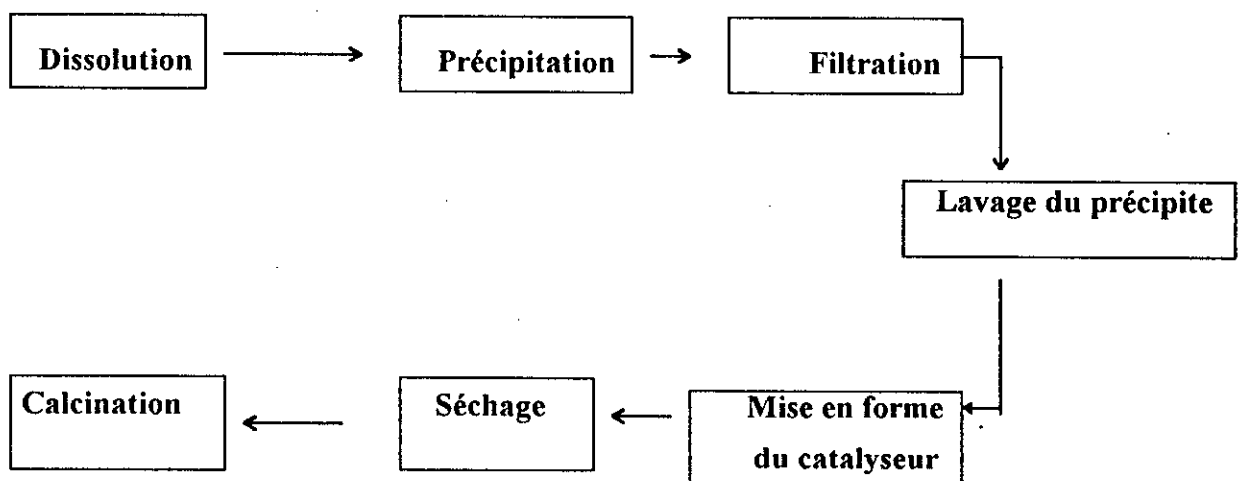
La plupart des catalyseurs solides utilisés dans l'industrie sont constitués par plusieurs composants: le support, la substance active et le promoteur.

La substance active, c'est à dire le catalyseur même se trouve souvent dispersé sur le support, masse dont le rôle principal est de réaliser une grande surface spécifique, le promoteur servant quant à lui, à augmenter l'activité, la sélectivité et la stabilité.

Dans la plupart des cas, le catalyseur solide s'obtient par l'une des méthodes suivantes:

- Par voie sèche (calcination)
- Par voie humide (précipitation et coprécipitation).
- Par dissolution.
- Méthode spécifique de préparation de catalyseurs colloïdaux.

Dans notre étude, nous nous intéresserons à la préparation par voie humide (figure n°1).



**Figure N° 1** : Schéma de préparation de catalyseurs par voie humide.

## II-2- Préparation des hydroxydes par précipitation :

Sont préparés par cette technique, les catalyseurs dit massiques c'est à dire exclusivement constitués de substances actives. La précipitation consiste à faire apparaître sous forme d'une phase solide le composé désiré à partir d'une solution d'un de ses sels par actions d'un agent précipitant additionnel.

Un grand nombre d'hydroxydes, sulfures, carbonates, phosphates, etc... sont insolubles ou peu solubles dans l'eau et précipitables à partir de sels solubles. Le sel métallique fournissant le cation est très généralement un nitrate à cause de la solubilité bien connue des nitrates et de leur élimination facile sous forme d'ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  du produit final.

Quant à l'agent précipitant, il est plus avantageux d'employer l'ammoniaque car l'ion ammonium peut être aisément éliminé par simple chauffage à des températures modérées.

Il n'est pas indifférent de prendre pour précipiter un carbonate; le carbonate de sodium, potassium ou ammonium, les deux premiers laissent dans le précipité des quantités de sodium ou potassium suffisantes pour modifier le catalyseur tandis que l'ammonium est facilement éliminé par chauffage.

Au cours de la précipitation proprement dite, de nombreux paramètres devront être contrôlés comme par exemple la température, le pH des solutions et leurs concentrations, la vitesse du mélange et l'efficacité de l'agitation. La maîtrise de ces paramètres pourra assurer aussi bien l'obtention de certaines qualités du catalyseur (porosité par exemple) que la reproductibilité de la fabrication [1].

Le procédé de précipitation présente l'avantage de s'adapter très facilement à la préparation de catalyseurs mixtes, il suffit pour cela de mettre en solution deux sels métalliques en proportions convenables (coprécipitation).

Il faut noter que dans ce cas, la composition du précipité peut varier du début à la fin de l'opération l'un des métaux pouvant être plus rapidement précipité que l'autre.

On peut également effectuer la précipitation en présence d'un support mis en suspension dans la solution, ce qui conduit directement à un catalyseur sur support. Il faut remarquer que les précipités ainsi obtenus, sont souvent des gels amorphes, rarement des précipités microcristallins.

Après précipitation, il y a séparation par filtration du précipité et des eaux mères. Le précipité est ensuite lavé pour éliminer tous les éléments indésirables entraînés ou occlus.

### **II -3- Décomposition thermique ou réaction à l'état solide :**

La décomposition des hydroxydes ou des carbonates de métaux lourds avec formation d'eau et de gaz carbonique respectivement a lieu à des températures peu élevées et conduit à l'oxyde de métal dans un état de grande division. On traite d'ailleurs des solides déjà très divisés obtenus par précipitation.

Habituellement, après mise en forme, le catalyseur est calciné sous air à une température de l'ordre de 100° C supérieure à celle de la réaction catalytique dans laquelle il entrera en jeu. Au cours de cette étape, le catalyseur acquiert sa texture finale (surface, volume poreux) et ses propriétés mécaniques.

Puis éventuellement, la réduction des oxydes métalliques ou parfois de sels sera le moyen classique par lequel on obtiendra des métaux catalytiquement actifs.

# CHAPITRE -III-

## OXYDATION CATALYTIQUE

### III-1 - Importance industrielle :

L'oxydation est le chemin le plus rapide et le plus économique pour fonctionnaliser les simples molécules d'hydrocarbures obtenues à partir d'un cracking, steam cracking ou reforming . Le seul réactant étant l'air atmosphérique, de plus, l'opération se fait en une seule étape. La production mondiale de produits d'oxydation (diènes, aldéhydes, cétones, acides et anhydrides) dépasse un million de tonnes par an [4].

Le marché des catalyseurs d'oxydation représente 15% du marché total Européen et vient juste après les catalyseurs de reforming [5].

cependant, les processus industriels de l'oxydation catalytique ne sont pas encore hautement sélectifs. Les rendements pratiques excèdent rarement 60 à 70%. Ce problème crucial de la sélectivité pourrait être résolu à travers une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels catalytiques.

### III-2 - Les catalyseurs d'oxydation :

Les catalyseurs les plus appropriés pour les réactions d'oxydation sont généralement des oxydes des métaux de transition en particulier les oxydes mixtes.

Des études intensives ont été faites sur les propriétés catalytiques des oxydes métalliques simples [6].

Cependant, les oxydes qui présentent en même temps, aussi bien une bonne activité qu'une bonne sélectivité sont des oxydes mixtes. Ils regroupent approximativement activité et sélectivité des oxydes simples et l'on note, en plus, un effet de synergie.

Les oxydes mixtes sont formés généralement par l'association de deux oxydes, on peut citer comme exemple, les catalyseurs Mo-Bi, Sb-Sn, Sb-Fe, V-Mo, Cr-Cu, etc, mais trois ou plusieurs oxydes peuvent être associés également.

Il existe deux exceptions importantes dans la famille des oxydes mixtes, ce sont :

- L'oxyde simple de cuivre qui est un catalyseur d'oxydation efficace du propène en acroléine.
- L'oxyde de vanadium qui est un bon catalyseur sélectif d'oxydation des hydrocarbures aromatiques.

Ces catalyseurs opèrent dans un état réduit partiellement équilibré. On peut les assimiler aux oxydes mixtes  $Cu^+/Cu^{++}$  et  $V^{3+}/V^{4+}$ .

### III -2- a - Les oxydes simples :

Les oxydes simples ont été très étudiés par Sabatier (7). Certains tels que les oxydes de nickel, cobalt, chrome, manganèse à 200°C, dans un mélange d'air et d'hydrocarbures aliphatiques deviennent incandescents et transforment intégralement les hydrocarbures en  $CO_2$  et  $H_2O$ .

Les oxydes qui entrent dans la constitution des catalyseurs hétérogènes sont classés en trois groupes :

A- Les oxydes à haute teneur en oxygène : ce sont des semi- conducteurs du type (p) qui sont actifs mais non sélectifs utilisés dans le cas d'oxydation totale.

B - Les semi-conducteurs du type (n) qui sont moins actifs mais plus sélectifs.

C- Les oxydes des éléments des sous groupes SnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO qui sont peu actifs mais très sélectifs.

On oxyde sélectivement les hydrocarbures avec les oxydes des groupes B et C.

On trouve d'une façon générale, que les oxydes de type (p) qui ont tendance à se gorger d'oxygène jusqu'à recouvrement complet de la surface, sont bien plus actifs que les oxydes du type (n) qui, à saturation, n'ont généralement qu'une faible fraction de leur surface recouverte.

Les activité et sélectivité ne varient malheureusement pas dans le même sens. Les premiers favorisent l'oxydation complète des hydrocarbures en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O tandis que les seconds permettent l'oxydation ménagée de ces mêmes hydrocarbures.

En pratique, ni les oxydes de type (p), ni les oxydes de type (n) ne sont cependant de bons catalyseurs d'oxydation ménagée et industriellement, la plupart des catalyseurs d'oxydation ménagée sont en effet des oxydes mixtes [8]

Les catalyseurs au cuivre sont beaucoup utilisés dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures saturés (9 à 13), le plus souvent, selon la température de travail, on aboutit aux produits d'oxydation totale avec cependant des teneurs non négligeables en produits d'oxydation ménagée [11].

Des travaux ont été effectués sur l'oxydation d'hydrocarbures non saturés, tels que l'éthylène, le propène ou l'acroléine. Les auteurs se sont rarement intéressés à la masse de contact. Leurs recherches le plus souvent purement cinétiques, concernent l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

Seuls WOOD, WISE et YOLLES (14) ont relié les propriétés du solide au phénomène catalytique.



**GOROKHOVATSHI, VOYYANKO et RUBANIK (15)** montrent que lors de l'oxydation du propylène sur un mélange d'oxydes de cuivre, l'oxyde cuivrique se convertit partiellement en oxyde cuivreux. Pendant ce temps, la sélectivité augmente vis à vis de l'acroléine.

L'oxyde de chrome, qui est en général un catalyseur polyvalent peut accélérer les hydrogénations, déshydrogénations, oxydations et décompositions avec formation de cycles.

Les propriétés physiques et catalytiques du gel de l'oxyde de chrome ont été examinées de très près par **LAZER et VAUCHEN [16]**

Ce gel préparé par simple précipitation d'une solution de nitrate de chrome par l'ammoniaque possède une très grande activité. A l'état amorphe il catalyse l'oxydation des alcools, chauffé trop fortement, il cristallise et perd ainsi son pouvoir catalytique.

Par contre, l'oxyde de chrome mélangé à l'oxyde de zinc et à l'alumine déshydrate d'autant mieux qu'il a été chauffé plus longtemps.

**DUREN et COLL (17)** ont étudié l'effet de la température d'activation sur l'activité catalytique de plusieurs oxydes de chrome préparés de différentes façons. Ils ont choisi une réaction test: la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Ils ont trouvé que la meilleure température d'activation était comprise entre 300 et 350°C.

### **III- 2-b- Les oxydes mixtes:**

Les oxydes mixtes sont les catalyseurs les plus utilisés. Industriellement, la plupart des catalyseurs d'oxydation ménagée sont des oxydes mixtes.

**BORESKOV (18)** a étudié l'oxydation de l'hydrogène en présence d'oxydes mixtes. Il a mesuré l'activité spécifique (SCA) des ferrites (19), des chromites (20) et des cobaltites (21).

Il a remarqué que les valeurs de la SCA obtenues dans le cas d'oxydes simples ne sont pas additives pour les oxydes mixtes.

Dans le cas des ferrites, les valeurs de la SCA ne sont tellement différentes les unes des autres et sont voisines de celle du fer. Bien que la SCA du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  soit beaucoup plus élevée que celle de l'oxyde du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (environ 200 fois), la SCA des ferrites de cobalt reste pratiquement la même que celle de l'oxyde de fer.

Les mêmes remarques sont valables pour les ferrites de magnésium et de cuivre et les autres oxydes mixtes tels que les chromites et cobaltites. La seule exception dans ce cas est le chromite de cuivre pour lequel l'activité est considérablement plus élevée que celle de l'oxyde de chrome mais qui est approximativement la même que celle de l'oxyde de cuivre.

Des résultats similaires ont été obtenus avec les oxydes mixtes dans la réaction d'oxydation du méthane.

D'autres oxydes mixtes tels que le système vanadium-titane-oxygène utilisé comme catalyseur d'oxydation ont suscité de nombreuses recherches (22). L'association de ces deux oxydes permet une exaltation des propriétés catalytiques par rapport à celles des oxydes purs.

Il faut signaler que la recherche de corrélations entre les propriétés catalytiques et la composition du système (V-Ti-O) est souvent rendue difficile à cause des modifications texturales qui accompagnent le changement de composition du catalyseur.

Il faut rappeler également que l'on associe souvent dans les oxydes mixtes un cation sélectif à un cation activant pour avoir une activité et une sélectivité acceptables.

Citons par exemple les systèmes (Bi-Mo-O) et (Sn-Sb-O) où les cations (Mo, Sb) sont sélectifs et (Sn, Bi) sont activateurs.

### **III-2-c Les chromites de cuivre :**

Le chromite de cuivre ou oxyde mixte de chrome et de cuivre est le catalyseur choisi pour notre étude.

Il peut être préparé de différentes façons et utilisé pour de nombreuses réactions organiques.

Citons à titre d'exemple :

- L'oxydation du monoxyde de carbone vers 150 à 200°C.
- La combustion catalytique complète de l'isooctane, du cyclohexane, du toluène, du xylène.
- L'oxydation destructive des solutions diluées de méthanol, acide formique et de divers glycols.
- La deshydrogenation des alcools.
- L'hydrogénolyse des huiles.
- La condensation de l'acétylène avec les aldéhydes.
- Le passage des amines primaires aux amines secondaires.

Le chromite de cuivre est aussi un catalyseur sélectif de la synthèse du méthanol (23) . Il présente les mêmes propriétés que le catalyseur Cu-ZnO dans la synthèse du méthanol qui a été discutée en détail par **HARMAN** et **COLL** (24-25).

Dans plusieurs travaux consacrés à des réactions d'oxydation ,il a été démontré que les chromites présentaient une activité catalytique.

On a aussi la conviction , que lors de la catalyse par un mélange d'oxydes comprenant l'oxyde de chrome, il se forme une phase chromitique qui détermine cette grande activité (26).

Les propriétés de ces catalyseurs dépendent des procédés de synthèse et de formation. La phase active se forme à partir du mélange initial dans le premier stade de la synthèse (27).

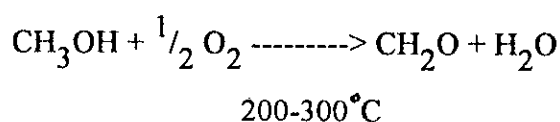
### III-3- Oxydation des alcools :

L'oxydation ménagée des alcools conduit suivant le cas à des aldéhydes, des cétones voire à des acides.

#### III-3-a- Oxydation des alcools primaires :

Dans l'oxydation des alcools primaires, il se forme dans un premier temps des aldéhydes puis des acides. Le premier de la série, le méthanol conduit en présence d'oxydes métalliques simples à la formation de composés carbonyles  $C_nH_{2n}O$ .

L'exemple classique est celui du méthanol en formaldéhydes en présence du trioxyde de molybdène  $M_oO_3$ .



L'oxyde de molybdène pur donne une sélectivité de 100% mais son activité reste faible (28).

L'addition d'oxyde de fer  $Fe_2O_3$  permet d'augmenter cette activité avec un rapport optimal

Mo:Fe = 1,7.

Les molybdates constituent ainsi d'excellents catalyseurs a cause de l'importance industrielle du formaldéhyde dans la fabrication des plastiques, des matières colorantes, etc.. la sélectivité de cette réaction a été étudiée dans plusieurs travaux.

**BORESKOV et POPOV** (29) ont étudié l'oxydation du méthanol par l'air en présence d'oxydes de métaux de transition du groupe IV.

L'activité, la sélectivité et la cinétique de la réaction sont observées. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les températures de réaction sont inférieures à :

\* 450° C pour  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  et  $\text{MoO}_3$ .

\* 400° C pour  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

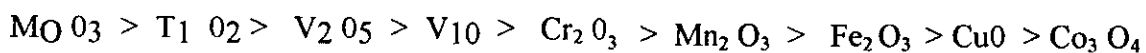
\* 350° C pour  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CuO}$ .

Les divers oxydes peuvent être classés selon leur activité pour la réaction de conversion du méthanol à 300°C.



Ce même ordre est observé dans le cas de l'oxydation d'hydrocarbures et du méthane.

Dans le cas de la sélectivité, la situation est différente, le rendement en formaldéhyde diminue dans cet ordre.

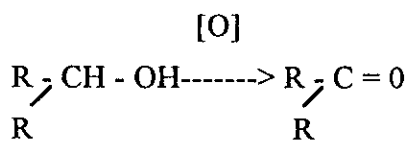


### III-3-b - Oxydation des alcools tertiaires :

L'oxydation des alcools tertiaires est très difficile, elle ne conduit qu'à une dégradation de la molécule en fragments plus petits par rupture de la liaison C-C

### III-3-c - Oxydation des alcools secondaires :

L'oxydation des alcools secondaires conduit à la formation des cétones.



Au delà du stade cétone, l'oxydation devient difficile et conduit à une dégradation.

Le propanol-2 donne la propanone. L'oxydation par l'air de l'alcool isopropylique en présence de catalyseur est une opération réalisée industriellement [31].

**J.C VOLTA** [32] a étudié l'oxydation de l'isopropanol en présence d'oxyde de cuivre. Il a montré que les produits d'oxydation dépendent de la température du travail. Aux basses températures, il se forme uniquement de l'acétone et de l'eau. La réaction est en effet totalement sélective vis à vis de l'acétone. Au dessus de 300°C, les produits d'oxydation totale (gaz carbonique) commencent à apparaître.

L'oxydation de l'alcool isopropylique a été étudiée également en présence d'oxydes tels que ZnO [33,34], MgO et NiO.

# CHAPITRE -IV-

## DESHYDROGENATION CATALYTIQUE

### IV-1 - Introduction :

La production d'acétone peut s'effectuer soit par oxydation catalytique, soit par déshydrogénation catalytique; ce dernier procédé étant le plus utilisé.

L'acétone provient à 80% de la déshydrogénation de l'isopropanol. Le même type de catalyseurs est utilisé pour les deux réactions, qui d'ordinaire sont réalisées en phase vapeur.

En effet, la déshydrogénation est favorisée par une température élevée. La conversion théorique atteint 97% à 325°C et serait totale à 525°C. Cependant à ces températures, diverses réactions secondaires prennent naissance, en particulier la déshydratation de l'isopropanol en propylène.

En général, pour obtenir une bonne sélectivité dans la réaction de déshydrogénation, il faut opérer avec des catalyseurs basiques, de préférence préparés à haute température mais utilisés à basse température pour la réaction.

Une voie possible pour augmenter l'activité d'un oxyde basique dans la déshydrogénation consisterait à modifier sa composition par addition d'un oxyde étranger.

**BENBEREK et TOKAREYK** [35] ont étudié cet aspect pour MgO imprégné et coprécipité avec MnO.

Ils ont remarqué en comparant avec l'oxyde MgO pur, que l'activité pour la déshydrogénation de l'alcool était vraiment supérieure et que même la sélectivité se trouvait améliorée.

D'où l'intérêt de travailler avec des oxydes mixtes.

#### **IV-2-Déshydrogénation des alcools primaires saturés aliphatiques:**

**SABATIER** a conseillé de les déshydrogéner en faisant agir des métaux divisés : cuivre, cobalt; fer; nickel, platine, palladium et à un degré moindre, il signale des oxydes comme le bioxyde de manganèse.

Si on utilise le cuivre, les alcools en C3, C4, C5 et le cyclohexanol présentent la même vitesse de déshydrogénation. Puisque la vitesse de réaction est indépendante de l'allongement de la chaîne, c'est encore une preuve suivant laquelle les alcools s'adsorbent par leur hydroxyle (OH).

#### **DESHYDROGENATION DES ALCOOL :**

La déshydrogénation de l'éthanol en présence du catalyseur. Chrome-cuivre ( Cr : Cu ) est l'un des procédés industriels de fabrication de l'acétaldéhyde [31].

La température de la réaction est de 260 à 290 °C et le rendement est d'environ 80 % ; mais celui -ci pourrait être amélioré en augmentant la température de réaction ( 275 - 300 °C ) et en modifiant la composition du catalyseur en introduisant du cobalt ( 5 % de Co et 2 % Cr ).

#### **IV-3 Déshydrogénation des alcools secondaires :**

On sait que la stabilité de l'hydroxyl (OH) fixé sur un carbone secondaire est toujours moins forte que sur un carbone primaire, et en fait, la déshydrogénation est plus facile. On aboutit très vite à la cétone correspondante.



Le propanol -2 passant sur du cuivre, dès 150°C donne la propanone sans formation de carbures.

Si l'on attaque un alcool secondaire présentant une double liaison, l'hydrogène perdu par l'alcool vient saturer la double liaison et l'on obtient une cétone saturée.

De nombreux travaux ont été réalisés sur la décomposition de l'alcool isopropylique en présence d'oxyde de manganèse et d'oxyde de zinc en particulier ceux de **KRYLOV**. Celui-ci considère la relation entre l'activité des différents catalyseurs et leurs propriétés.

Il représente la dépendance du logarithme de l'activité catalytique pour la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique sur les oxydes des métaux de la quatrième période selon leur position dans le tableau périodique des éléments.

Parmi tous ces oxydes, l'oxyde de nickel NiO, paraît le plus actif. Les oxydes de fer, molybdène, chrome ont des activités identiques. Des résultats similaires sont obtenus pour la déshydrogénation de l'alcool éthylique.

L'activité catalytique augmente à partir de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jusqu'à la fin de la période, ce qui correspond au degré d'occupation des orbitales. Par contre, elle diminue de CuO à V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> c'est à dire avec l'augmentation de l'acidité de l'oxyde.

Des études analogues ont été faites sur d'autres alcools, le principe de la réaction reste le même en général pour tous les alcools dérivant de l'isopropanol et de l'alcool éthylique.

GARNER et COLL ont étudié la déshydrogénation de l'alcool isopropylique en présence de l'oxyde mixte ZnCrO<sub>4</sub>. Ils ont montré que la grande activité est associée au type n.

L'activité catalytique des spinelles du type  $MgM_2O_4$  ( $M=Al, Fe, Cr$ ) a été étudiée pour une variété de réactions telles que la méthanation du monoxyde de carbone CO [36], l'oxydation et la déshydrogénation des hydrocarbures [37,38], la décomposition de l'alcool isopropylique.

Dans ce dernier cas, l'activité et la sélectivité des spinelles ont été comparées.

Les spinelles sont préparés par coprécipitation des hydroxydes à partir des solutions des nitrates respectives à un Ph optimum. Les catalyseurs ont été ensuite lavés, filtrés, séchés puis calcinés. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

1er cas:  $M=Cr$

Deux réactions ont lieu : la déshydrogénation et la déshydratation.

2ème cas:  $M=Fe$

La déshydrogénation est prédominante, les produits de déshydratation sont très faibles.

3ème cas :  $M = Al$

Seulement la déshydratation a lieu avec exclusion de la déshydrogénation.

Le catalyseur  $MgFe_2O_4$  présente la plus grande activité déshydrogénante suivie de  $MgCr_2O_4$  alors que  $MgAl_2O_4$  ne présente aucune activité déshydrogénante.

En considérant la structure, on peut penser que l'activité élevée de  $MgFe_2O_4$  est probablement due à sa prédominance dans la semi-conductivité de type n.

L'absence totale de déshydrogénation dans le cas de  $MgAl_2O_4$  peut être attribuée au masque de l'effet des ions  $Mg^{2+}$  par la grande acidité des ions  $Al^{3+}$ .

Dans l'étape de déshydratation,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  montre le maximum d'activité. Les centres actifs de déshydratation sont dus à la surface insaturée des ions  $\text{Al}^{3+}$  (sites acides de lewis) comme dans le cas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Avec  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , l'activité de déshydratation est due à la combinaison de l'effet favorable de la semi-conductivité p avec la surface insaturée des ions  $\text{Cr}^{3+}$  (sites acides de lewis).

La faible activité de déshydrogénation pour  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  est due à la semi-conductivité type n qui ne favorise pas la réaction de déshydratation.

## CHAPITRE - V-

### PREPARATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS MIXTES A BASE DE CUIVRE ET DE CHROME.

Pour les raisons évoquées précédemment, et notamment toute l'importance que revêtent les catalyseurs mixtes à base de cuivre et de chrome, notre choix s'est fixé sur ces derniers.

Pour éviter les nombreux problèmes d'interprétation générés par les oxydes supportés, nous avons choisi de travailler avec des catalyseurs massiques.

#### V- A Préparation des catalyseurs mixtes à base de cuivre et de chrome.

A partir de solutions nitriques de cuivre et de chrome, et mettant à profit le procédé par précipitation à l'ammoniaque, Sept échantillons ont été préparés dans les rapports atomiques suivants, tels que mentionnés dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I : Préparation des échantillons de catalyseurs mixtes Cu:Cr

Désignation et rapports atomiques.

Désignation de l'échantillon	A	B	C	D	E	F	G
Rapport atomique Cu : Cr	1:1	2:1	9:1	1:2	1:9	1:0	0:1

Ainsi, les solutions de départ utilisées sont respectivement des solutions molaires de nitrate de cuivre "BDH"  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et de nitrate de chrome "BDH"  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , et de l'ammoniaque Prolabo  $\text{NH}_4\text{OH}$  deux fois molaires.

Le mode opératoire de précipitation préconisé est le suivant : à un volume de deux litres de mélange parfaitement agité et de composition connue en nitrates, est additionnée de l'ammoniaque deux fois molaire versée goutte à goutte, jusqu'à précipitation de l'hydroxyde mixte correspondant. La précipitation devient totale lorsque le pH de solution finale atteint 6,3 [ 39]

Après decantation et filtration, le précipité subit plusieurs lavages à l'eau bidistillée jusqu'à élimination totale des ions nitrates;

Le produit final sous forme de pâte est étiré dans une extrudeuse de diamètre de filière 3 mm, en fils cylindriques que l'on sèche à l'étuve à  $105^\circ\text{C}$ , durant six heures. Après séchage, les tiges d'hydroxydes mixtes sont découpées en pellets cylindriques de 2 mm de diamètre moyen et de longueur moyenne 3 mm.

Avant d'être utilisées comme catalyseurs, ces pellets sont calcinées à l'air, dans un four régulé à différentes températures, pendant quatre heures.

## **V-B Caractérisation physio-chimique des catalyseurs mixtes à base de cuivre et de chrome.**

Avant d'aborder l'aspect catalytique, il nous a paru essentiel de caractériser nos échantillons par différentes techniques d'analyse physico-chimique.

### **V-B-1 Analyses thermique différentielle et thermogravimétrique des échantillons de catalyseurs mixtes Cu:Cr**

L'analyse thermique différentielle ou ATD utilisée est basée sur la chaleur dégagée ou absorbée par la matière et consiste à prendre la différence de température entre l'échantillon et un corps neutre de référence qui ne subit aucune modification thermique au cours de l'essai.

La courbe enregistrée est une parallèle à l'axe des températures, lorsque l'échantillon s'échauffe selon la même loi que le corps de référence. Dans le cas contraire, les courbes enregistrées comportent des inflexions endothermiques ou exothermiques qui peuvent permettre l'identification de la nature des transformations subies par l'échantillon.

L'étude (ATG-ATD combinées) a été réalisée à l'aide d'une thermobalance **METZSCH-GERATEBAU STA 409** équipée d'un four permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 1600°C.

La masse de l'échantillon est de 25mg et la vitesse de chauffe du four est fixée à 5° C/mn.

L'ensemble des thermogrammes présente un pic endothermique à une température d'environ 260°C, avec une perte de masse d'eau. Celle-ci est d'autant plus importante que le catalyseur est riche en chrome, comme c'est le cas des échantillons G et E.

C'est aussi, probablement, la raison pour laquelle de tels catalyseurs présentent une plus grande acidité.

Il reste que, dans le cas des échantillons à prédominance cuivrique: F et C, les thermogrammes se réduisent à ce seul pic endothermique à 260°C.

En revanche, les autres échantillons G et E d'une part, et D et B de l'autre, présentent également un pic exothermique à 420°C, sans perte de masse, qui subsiste, même en travaillant

sous atmosphère inerte, ce qui nous permet d'exclure toute réaction d'oxydation avec l'air ambiant.

Enfin les thermogrammes des échantillons mixtes D et B montrent l'existence d'un troisième pic endothermique à 480°C, avec une légère perte de masse.

Il est à signaler que les oxydes ont été préparés sous forme de gels, aussi sont-ils associés à des molécules d'eau; En outre, ces gels présentent à leur surface un nombre important de groupements hydroxyles. Par chauffage, l'eau est éliminée graduellement. Cette eau peut être aussi celle provenant de l'association de deux groupes hydroxyles voisins provoquant ainsi une élimination d'eau et la formation superficielle de composés oxygénés.

Quant à la perte de masse aux températures plus élevées, elle est probablement due à la déshydroxylation. Enfin le pic exothermique qui apparaît à 420° C, peut résulter de la cristallisation.

Aussi, dans ce qui suit, compte tenu des résultats ainsi obtenus, les températures de calcination en présence d'air seront fixées à 200,350 et 500°C.

- 200°C : car dans les réactions d'oxydation et de déshydrogénation des alcools, l'oxyde de chrome présente un pouvoir catalytique beaucoup plus important à l'état amorphe
- 350°C : à cette température, on suppose que la solide n'est plus à l'état d'hydroxyde ou qu'il est transformé en partie
- 500°C : au delà de cette température, le solide ne subit plus de transformation, de plus c'est la température maximale d'utilisation des échantillons préparés, car au delà ces derniers deviennent friables.

Nous avons travaillé sous atmosphère d'air et d'azote (gaz inerte).

Les thermogrammes obtenus dans les deux cas sont identiques, ce qui nous conduit à penser qu'il n'y a pas eu de réaction au cours du chauffage avec l'oxygène de l'air.

Les thermogrammes obtenus sont présentés par les figures V-1 à V-6

### **V-B-2 Analyse infra-rouge des catalyseurs mixtes Cu:Cr**

Chacun des échantillons calcinés à l'air, aux températures de 200, 350 et 500°C, a subi une analyse en spectroscopie infra-rouge.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre I.R. Perkin-Elmer 983 G dont le domaine de nombre d'onde s'étend de 5000 à 180  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons pulvérisés sont portés, au préalable, à l'étuve à 110°C, jusqu'à poids constant, puis pastilles avec du bromure de potassium.

Nous avons préparé des pastilles de 100 mg contenant 1 % du produit à analyser.

A titre d'exemple, nous présentons sur les figures suivantes, les spectres d'absorption de l'échantillon A Cu : Cr (1:1) calciné respectivement à 200, 350 et 500°C.

Ces figures montrent une large bande centrée sur 3400  $\text{cm}^{-1}$  environ, caractéristique des groupements hydroxyles et communes à tous les spectres. Au fur et à mesure que la température de calcination augmente, cette bande s'atténue.

Ces spectres montrent en outre la présence d'une bande vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Celle-ci peut être attribuée à la présence de carbonates pouvant provenir des multiples lavages à l'eau du catalyseur, lors de sa préparation.



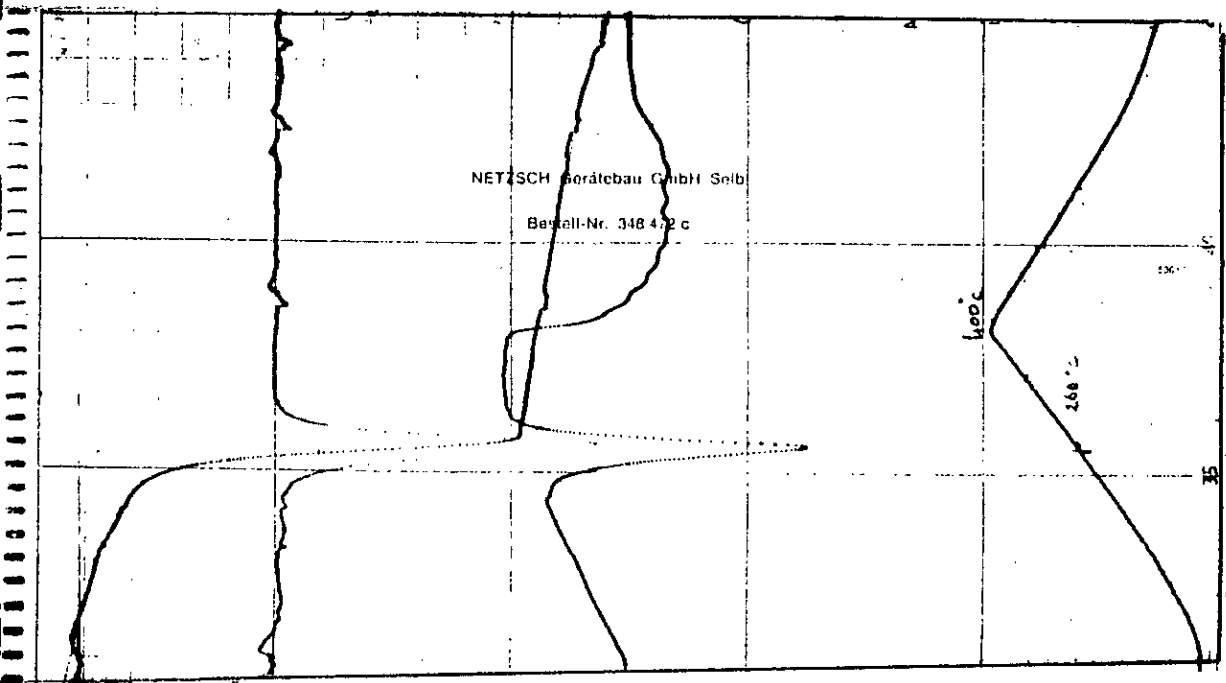


Figure I-1: Thermogramme correspondant à l'échantillon F (Cu:Cr:1:0)

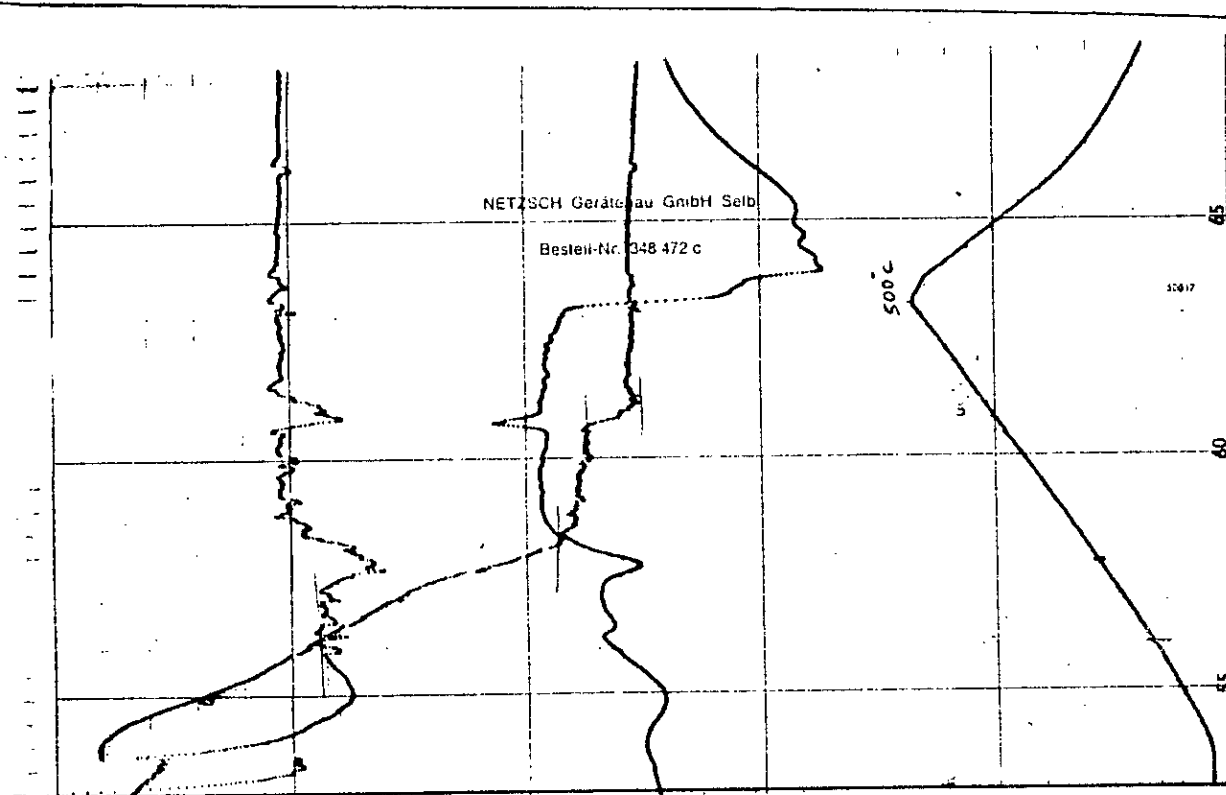


Figure I-2: Thermogramme correspondant à l'échantillon G (Cu:Cr:0:1)

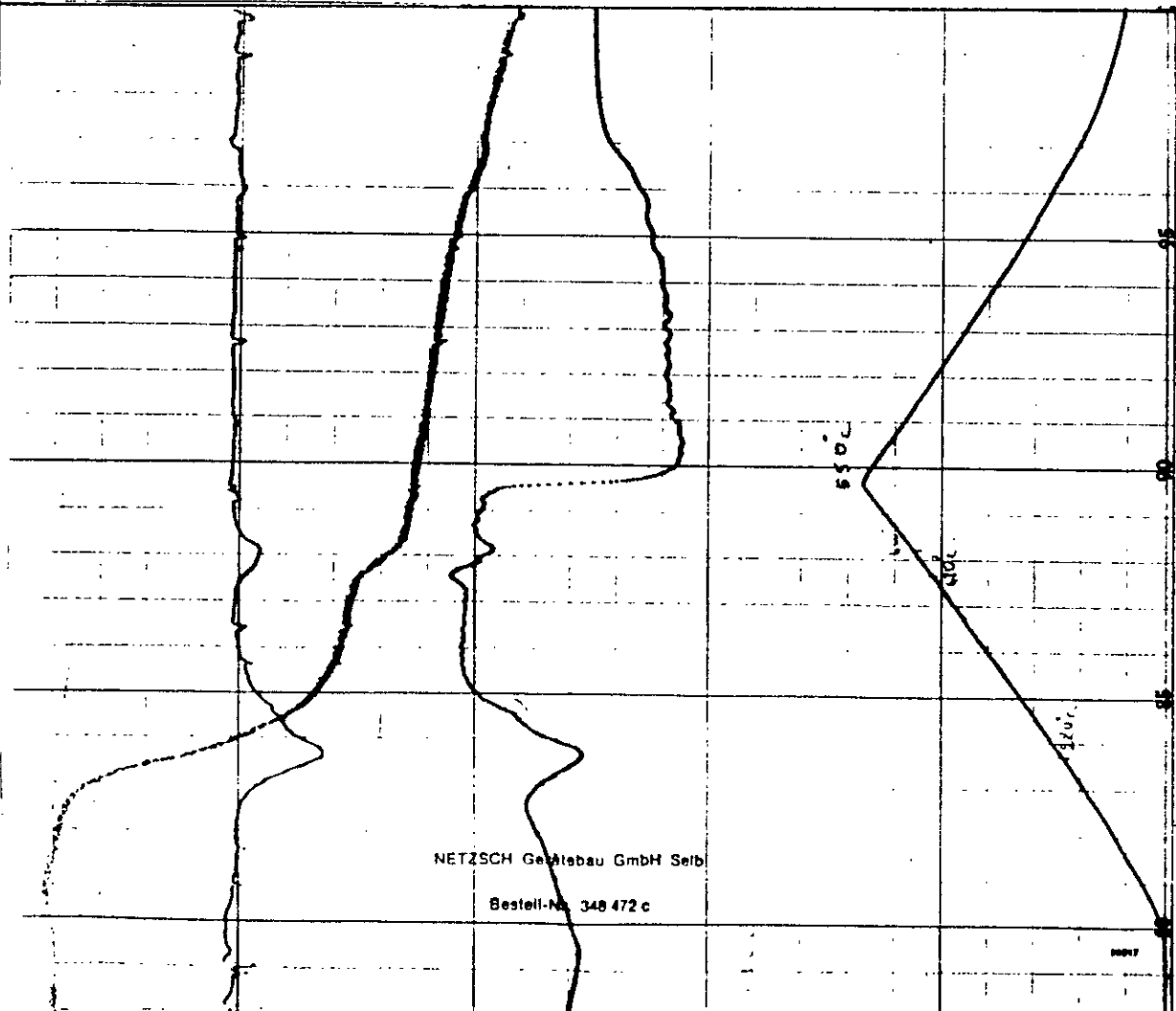


Figure II-3 : Thermogramme correspondant à l'échantillon D (Cu:Ca 1:2)

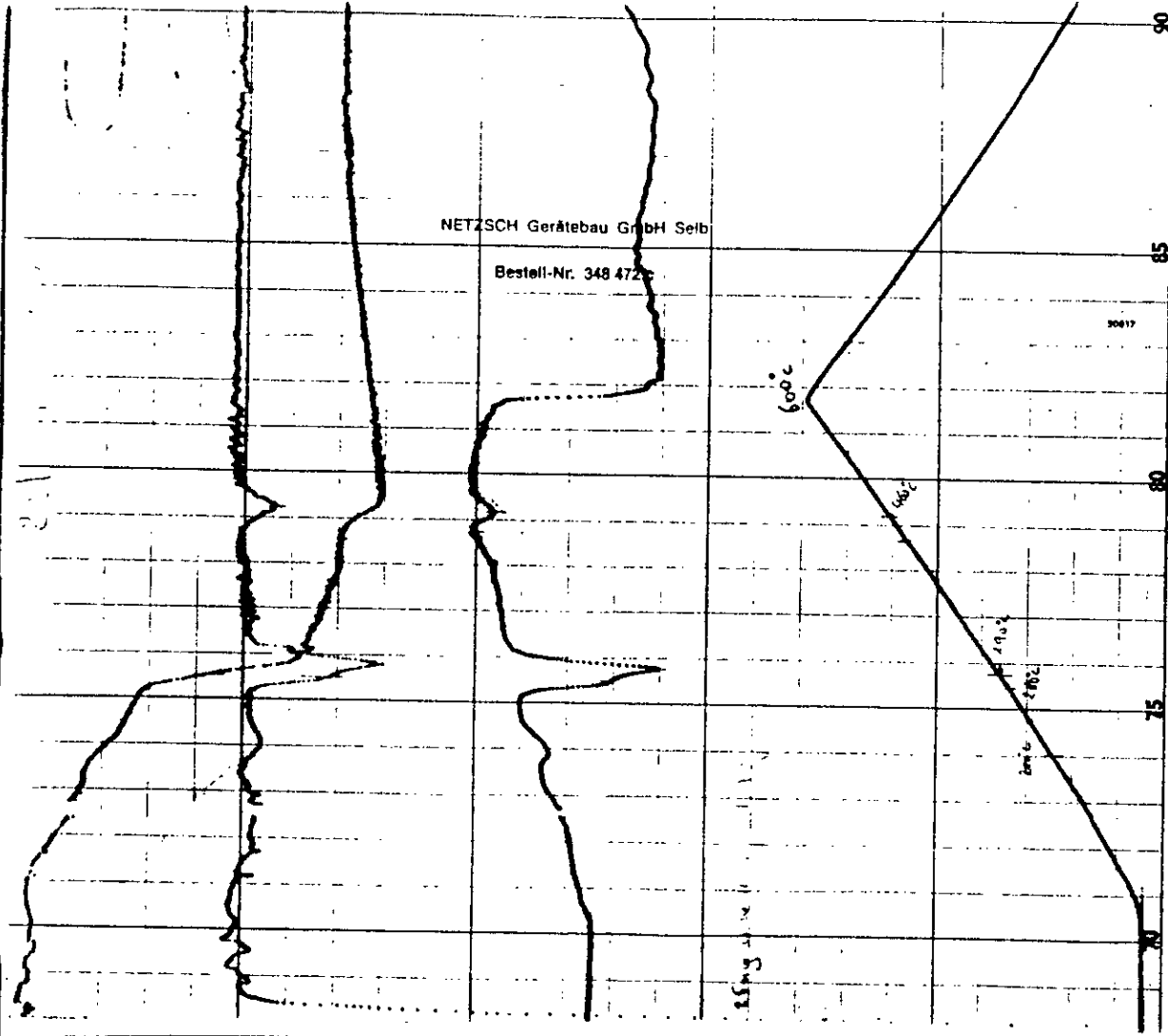


Figure II-4 : Thermogramme correspondant à l'échantillon B (Cu:Ca 2:1)

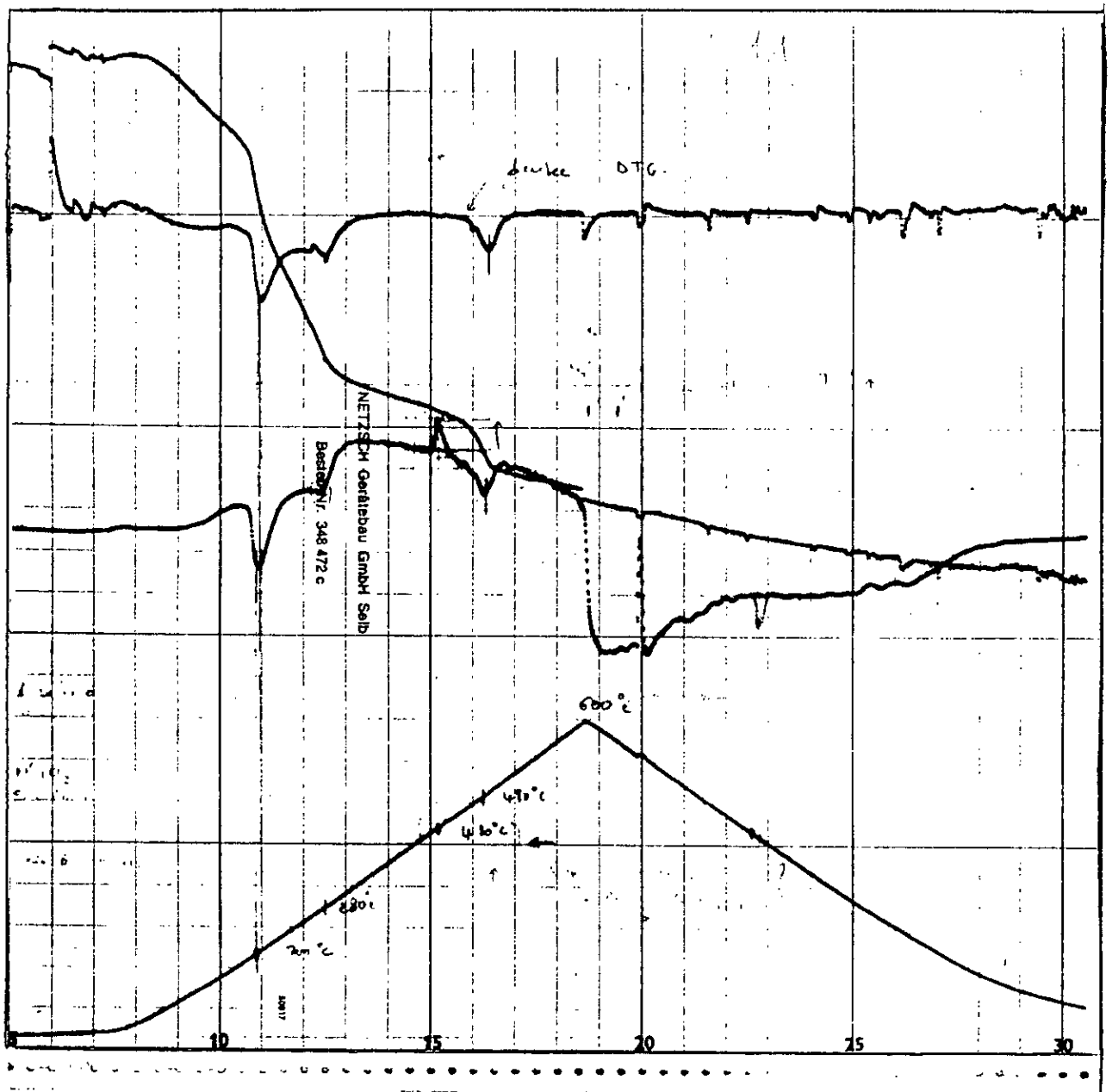


Figure V-5: Thermogramme correspondant à l'échantillon A : (Cu : Cr 1 : 1).

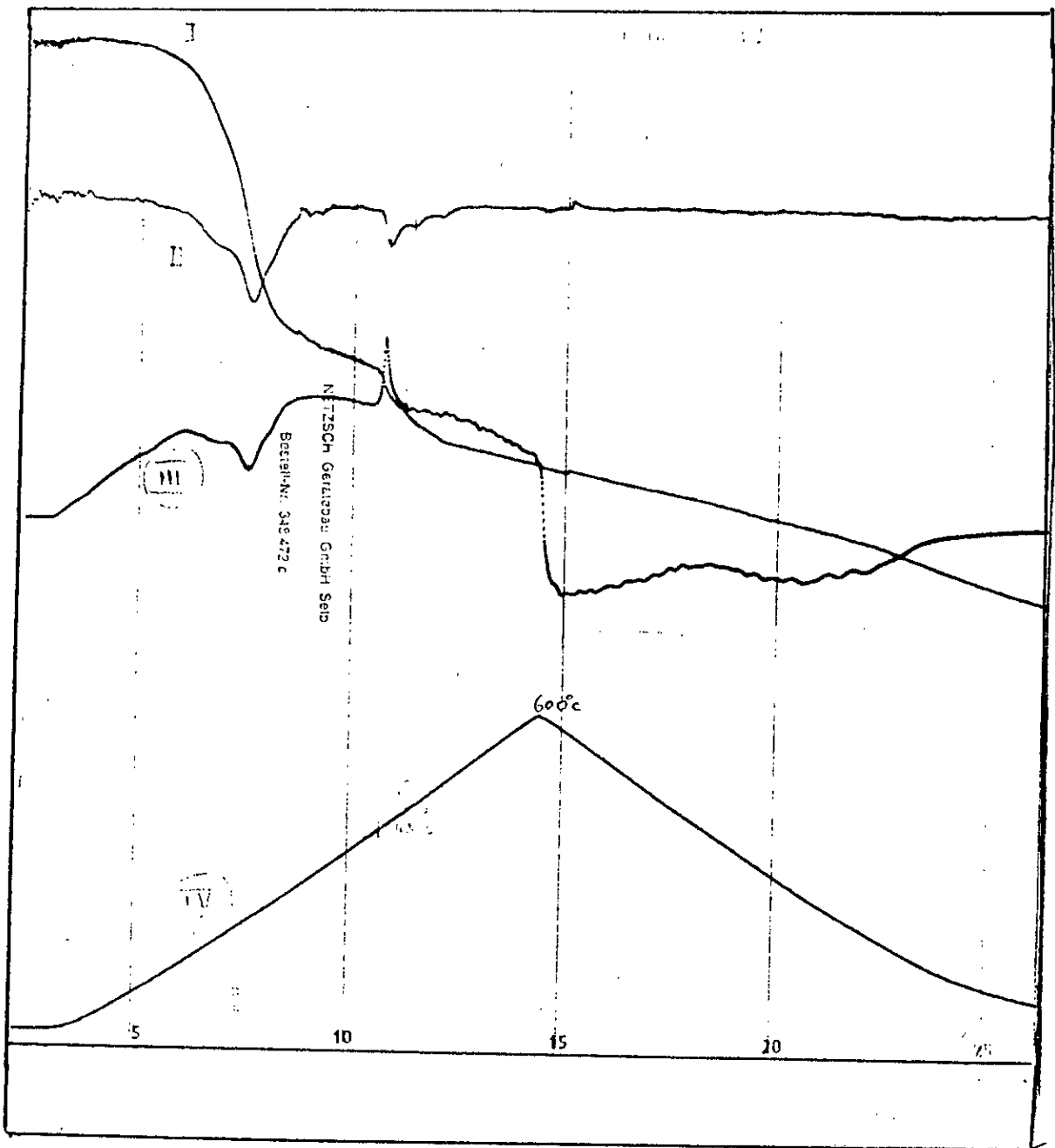


Figure V-6 : Thermogramme correspondant à l'échantillon E (Cu:Cr 1:9).

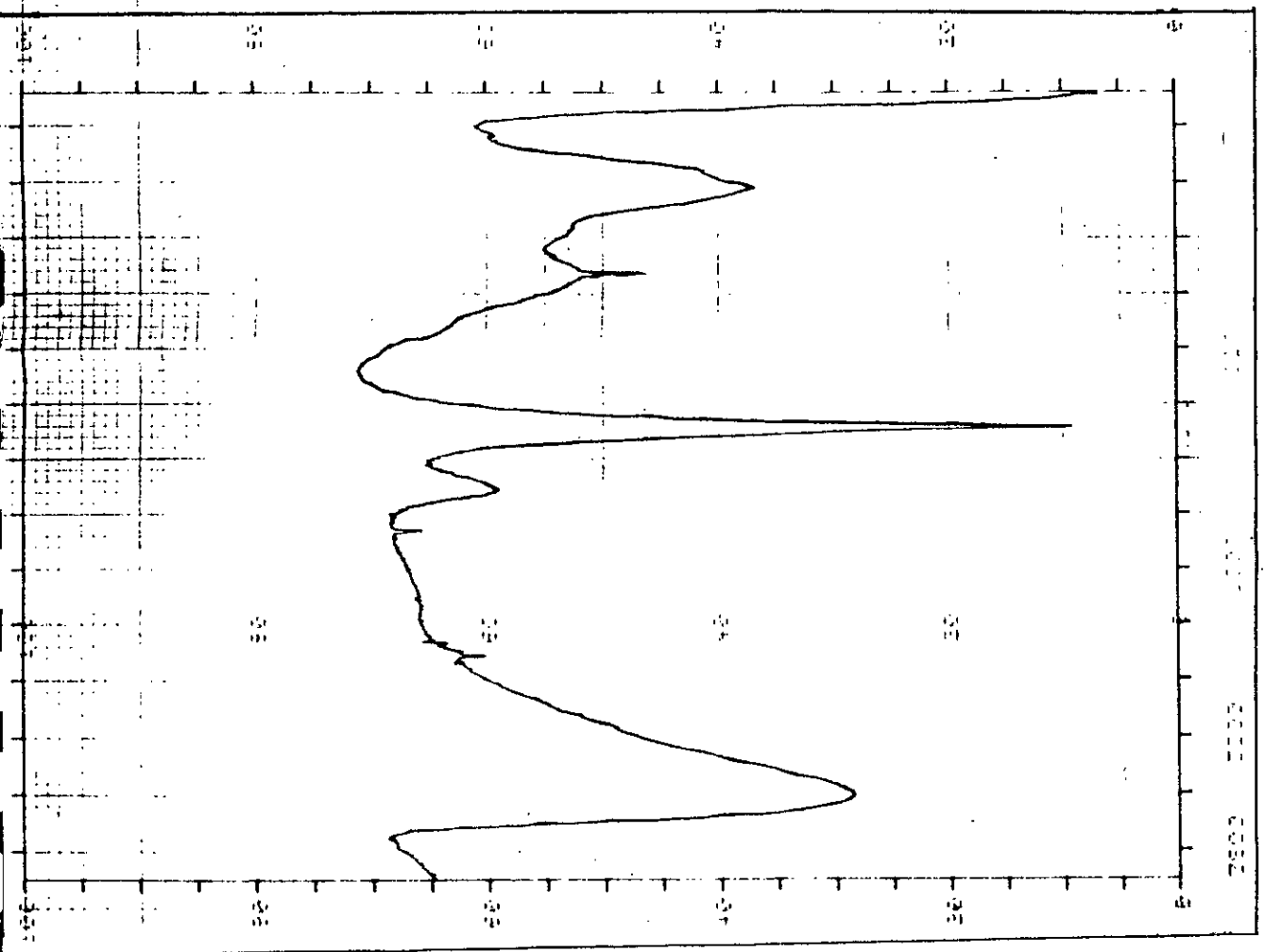


Figure I-7: Spectre Infra-rouge correspondant à l'échantillon A calculé à 200°C

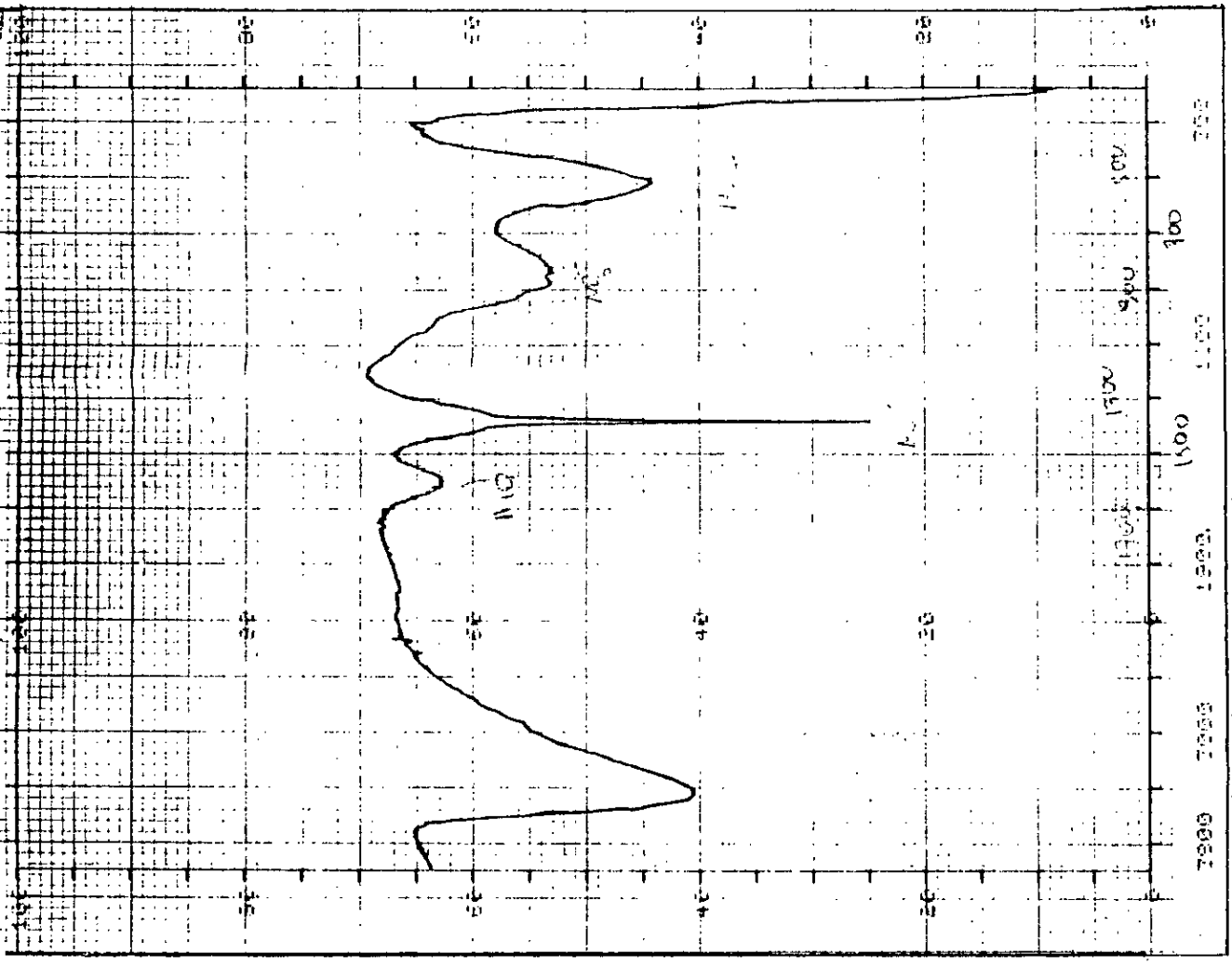


Figure V-8: Spectre Infra-rouge correspondant à l'échantillon A calculé à 350°C

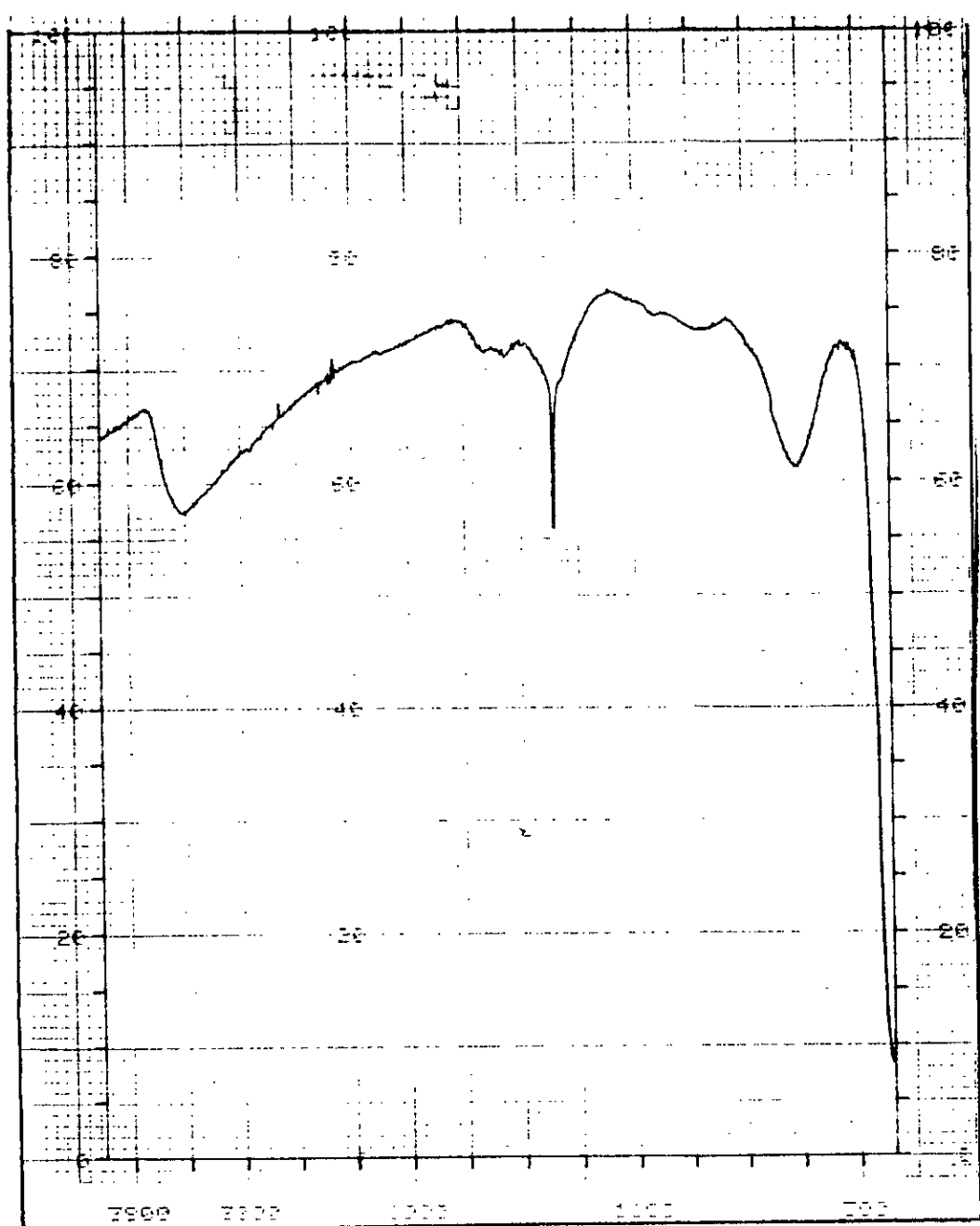


Figure I-9: Spectre Infra-rouge correspondant à l'échantillon A calciné à 500°C.

### **V-B-3 Surface spécifique et acidité des catalyseurs mixtes Cu:Cr préparés**

Tous les échantillons calcinés à l'air, aux températures de 200, 350 et 500°C, ont été soumis à évaluation de leur surface spécifique et de leur acidité.

La détermination de la surface spécifique a été menée à l'aide d'un appareil volumétrique "Micrometrics surface area analyse " type 240 D en utilisant l'azote comme absorbant. Nos mesures ont été effectuées à la température de l'azote liquide (77K).

L'acidité quant à elle, exprimée en équivalent par gramme d'échantillon, a été déterminée par absorption de la butylamine, en utilisant la méthode titrimétrique [ 40 ].

Les conditions optimales choisies de concentration de butylamine et de temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre , sont celles données par Madan [ 41 ]. 0,5 grammes de l'échantillon sont mis dans un flacon, on ajoute à ceci 50 ml de la solution de butylamine 0,1 N.

Le flacon est bouché et gardé pendant 72 heures pour atteindre un équilibre parfait. Le mélange est ensuite centrifugé, la solution claire est titrée par l'acide chlorhydrique utilisant un indicateur mixte de bromocresol vert et rouge de méthyl dans méthanol dans le rapport 3:1.

La différence de valeur entre la titration de la butylamine avec et sans échantillon donne la quantité de butylamine nécessaire pour la neutralisation de la surface acide.

L'acidité des échantillons a été déterminée pour différentes températures de calcination, les résultats sont donnés par le tableau suivant :

**Tableau II : Surface spécifique - S - et acidité - A - des échantillons = de catalyseurs mixtes Cu:Cr calcinés à différentes températures .**

Echantillon de Catalyseur mixte Cu:Cr.	S en m <sup>2</sup> /g A en eg/g	Température de calcination		
		200° C	350° C	500° C
A Cu:Cr (1:1)	S	43	49	26
	A	0,0886	0,0901	0,1017
B Cu:Cr (2:1)	S	39	40	18
	A	0,0713	0,0755	0,0971
C Cu:Cr (9:1)	S	30	37	10
	A	0,05440	0,0013	0,0725
D Cu:Cr (1:2)	S	48	58	39
	A	0,0939	0,1328	0,2014
E Cu:Cr (1:9)	S	51	58	50
	A	0,2961	0,3102	0,3760
F Cu:Cr (1:0)	S	17	12	8
	A	0,0496	-	-
G Cu:Cr (0:1)	S	63	68	72
	A	0,4016	0,4665	-

Pour des raisons de frittage, l'acidité n'a pas été déterminée pour les échantillons F et G calcinés à 350 et 500°c.

L'examen de ce tableau montre que, pour l'ensemble de nos échantillons, la surface spécifique présente une valeur maximale à la température de calcination de 350°c, à l'exception de l'échantillon F de cuivre, mais qu'en revanche, l'acidité augmente avec la température.

En effet, la surface des échantillons, après départ d'eau, se retrouve beaucoup plus accessible pour l'absorption des molécules de butylamine d'où les valeurs élevées d'acidité. C'est ainsi qu'à 500°c, beaucoup de molécules d'eau disparaissent et une surface plus importante est exposée à l'absorption de la butylamine.



#### V-B-4 Analyse des échantillons par diffraction des RX.

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre. type Philips P.W 1710 en utilisant la radiation Ka du cuivre ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ).

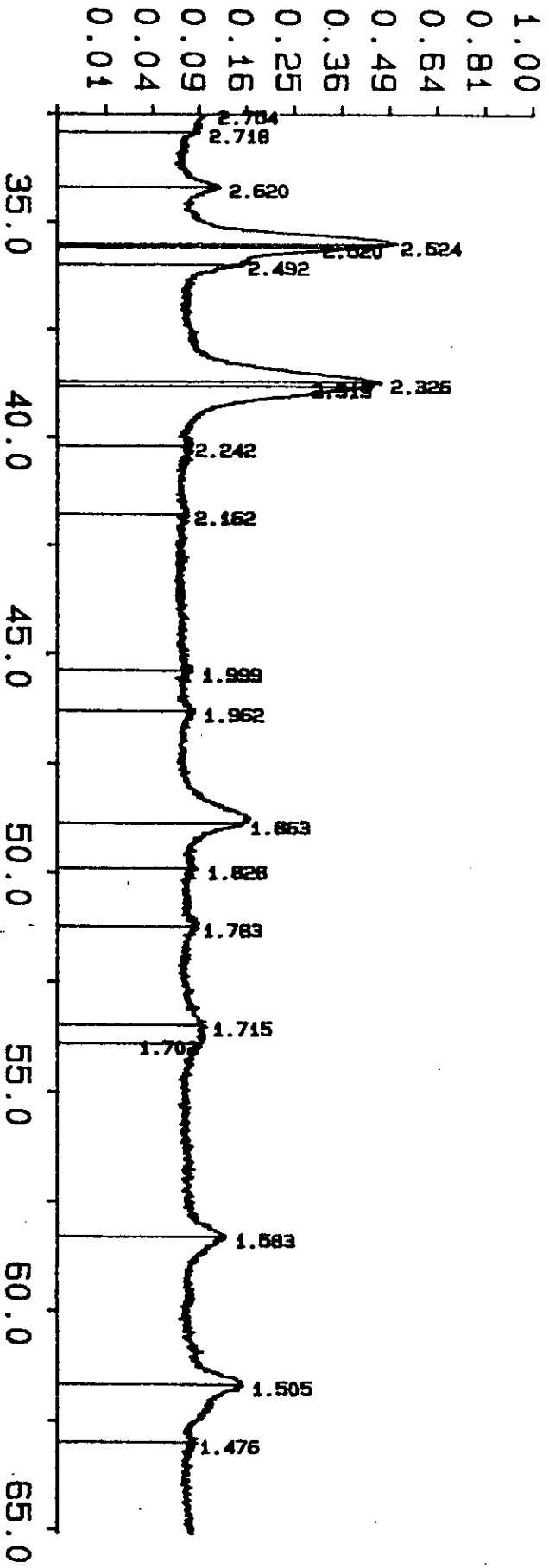
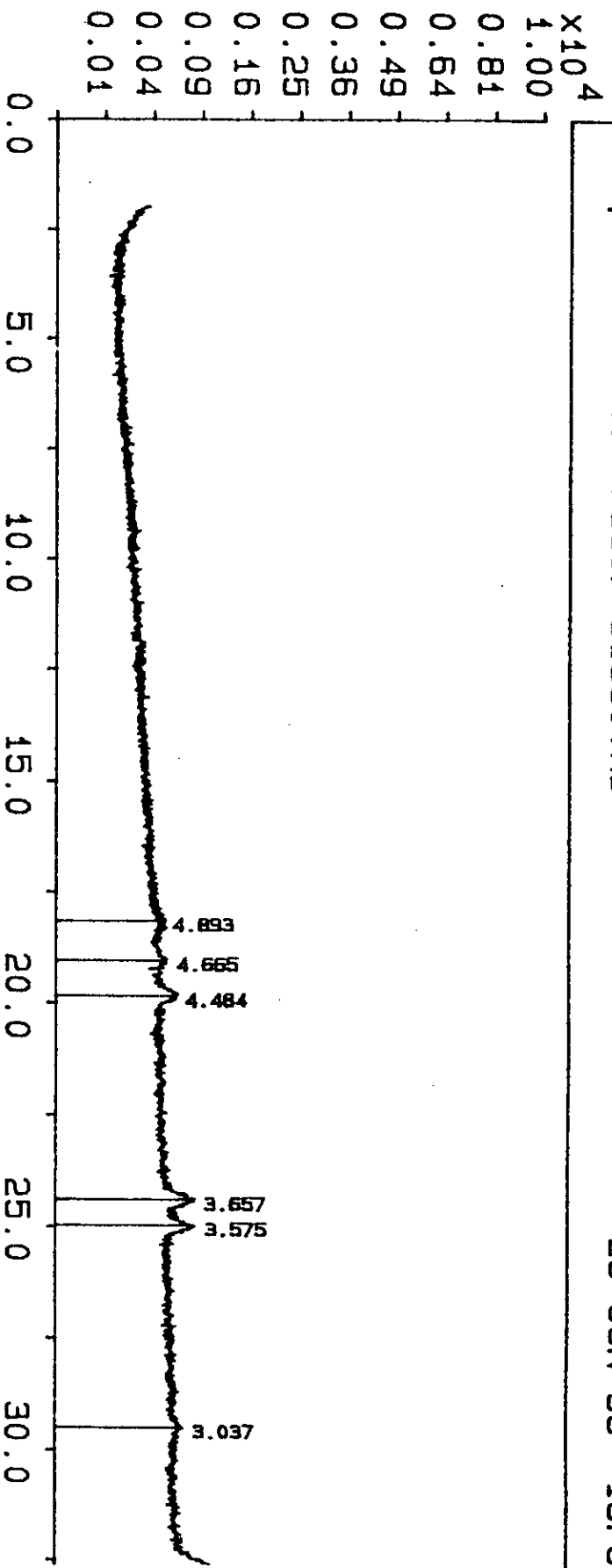
L'échantillon réduit en poudre est déposé dans un porte échantillon situé au centre du goniomètre, les diagrammes des poudres ont été enregistrés sur les échantillons, avant et après calcination.

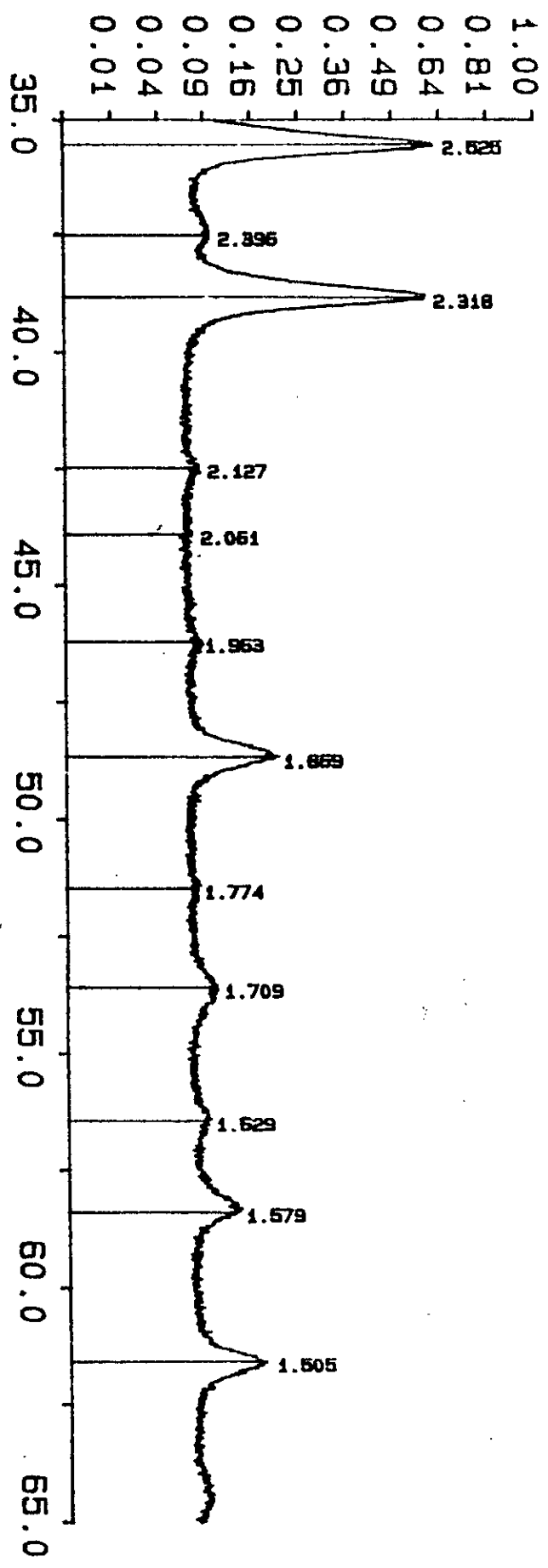
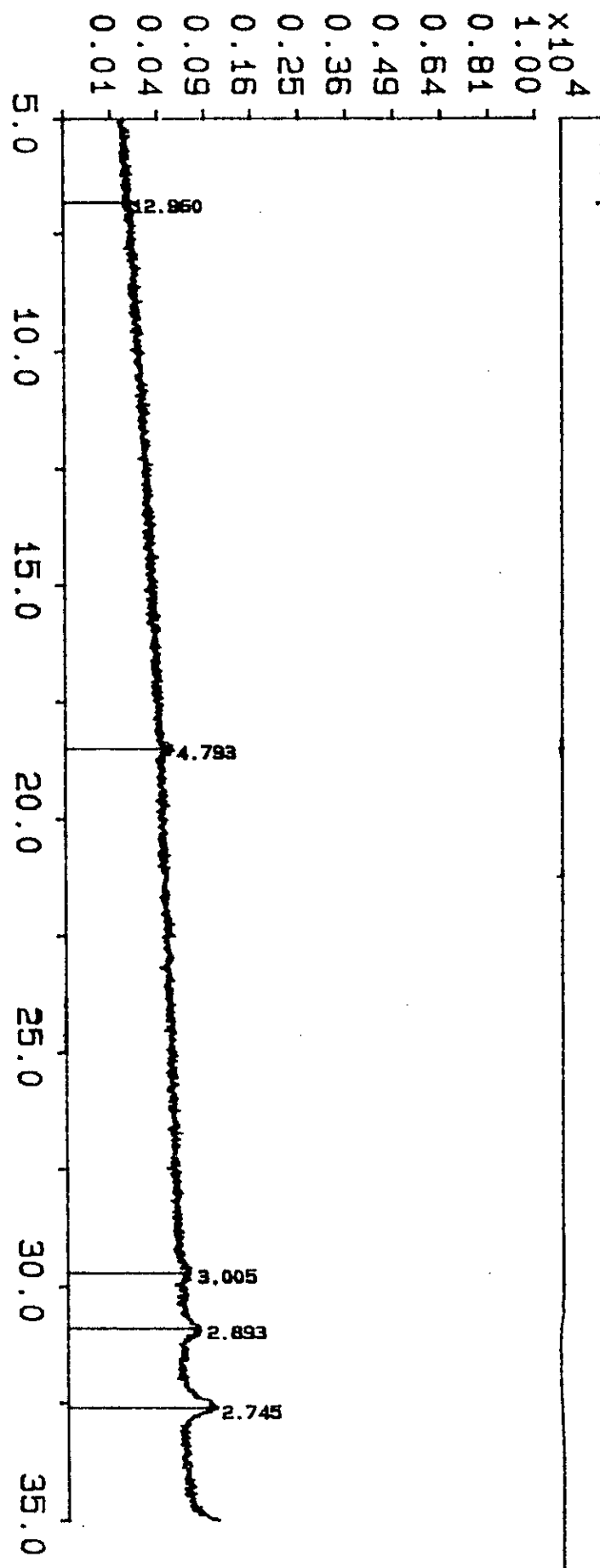
L'analyse radiocristallographique, des différents échantillons séchés montre la présence de deux phases, l'une amorphe due probablement à l'hydroxyde de chrome et l'autre cristalline caractérisant l'hydroxyde ou l'oxyde de cuivre.

Par contre, dans les échantillons calcinés à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , nous retrouvons l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  amorphe et l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$ .

La phase amorphe est d'autant plus importante que la quantité de chrome dans le catalyseur est grande mais elle diminue avec l'augmentation de la température de calcination.

Nous présentons les diagrammes obtenus pour l'échantillon Cu : Cr 9 : 1 calciné à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .





## CHAPITRE - VI -

### REACTION TESTS CATALYTIQUES DES ECHANTILLONS DE CATALYSEURS MIXTES Cu : Cr PREPARES.

Afin de tester l'activité de nos solides, notre choix s'est porté sur les réactions d'oxydation et de déshydrogénation de l'alcool isopropylique.

#### VI-A Appareillage et mode opératoire.

A cet effet, un réacteur à lit fixe a été utilisé dont le montage est représenté sur la figure VI - 1 suivante; ce même appareillage ayant servi tant, à l'étude de la réaction d'oxydation (O) qu'à celle de déshydrogénation (D) de l'alcool isopropylique.

Ainsi le dispositif expérimental réalisé au laboratoire comprend trois parties :

**I - un système d'introduction d'alcool ou du mélange air-alcool (cas de l'oxydation).**

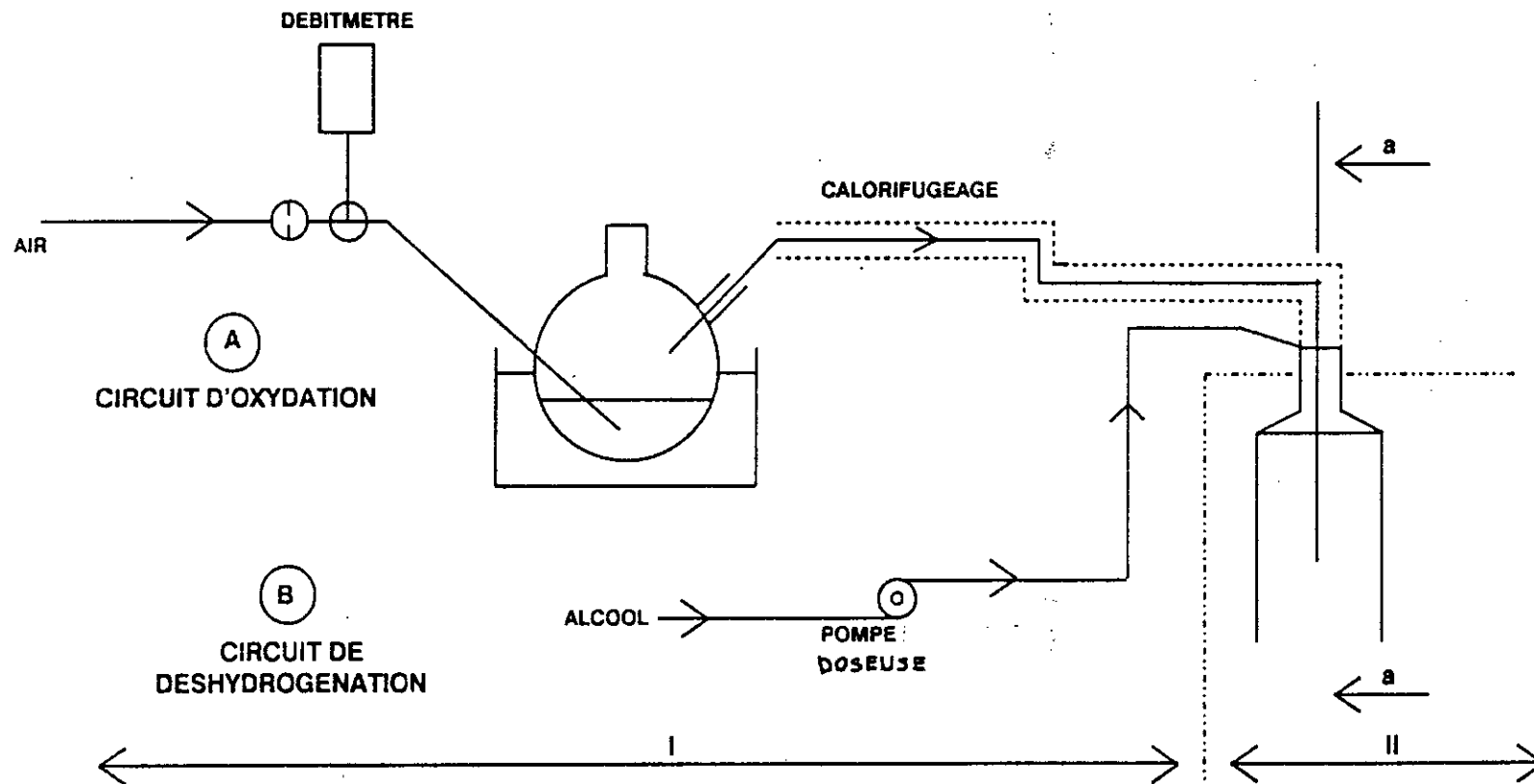
**II- le réacteur à lit fixe dont une coupe longitudinale est schématisée sur la figure VI - 2**

**III- Un système de récupération des produits**

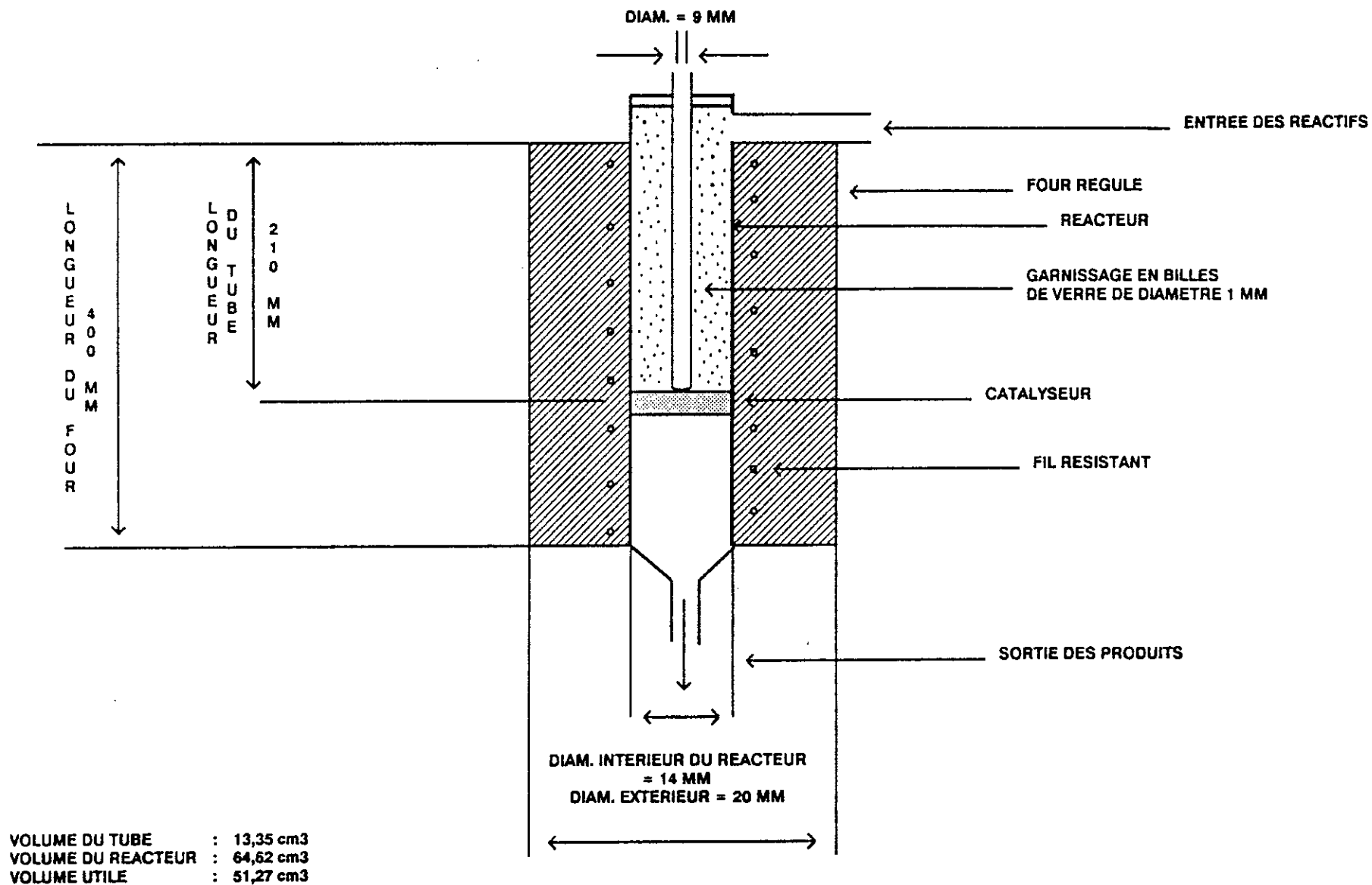
Dans le cas de la réaction d'oxydation (O), on introduit de manière continue un courant d'air dont le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon. La pression de l'oxygène est constante et égale à sa pression partielle dans l'air.

Ce dernier passe ensuite dans l'alcool isopropylique contenu dans un ballon plongé dans un bain d'huile thermostaté.

Selon la température du bain, une certaine quantité d'alcool est entraînée par l'air et passe à travers le réacteur où sont placés le catalyseur et le garnissage inerte fait de billes de verre.



**FIGURE 1: SCHEMA DE L'APPAREILLAGE**



**FIGURE VI-2 : SCHEMA DU REACTEUR A LIT FIXE**  
(Coupe a - a)



TABLEAU III Conditions opératoires d'analyse des produits

	Cas (A) des réactions d'oxydation	Cas (B) des réactions de déshydrogénation
Chromatographe	PYE-UNICAM série 301 avec enregistreur-intégrateur type 4810	PERKIN-ELMER Type F17
Colonne	en verre de 4 mm de diamètre intérieur et 1,50 m de longueur	en acier inox de 4mm de diamètre intérieur et de 2 m de longueur
Phase stationnaire	10% de PEG 20 M de chromosorb W AW 100-120 mesh	15% de PEG 20 M sur chromosorb W. AW 80-100 mesh
Température - de colonne - d'injecteur - de détecteur	80° C 100° C FID 150° C	80° C 100° C catharometre : 225° C température de filament : 150° C
Debit de : - gaz vecteur - H <sub>2</sub> - air	N <sub>2</sub> : 30 ml/mn 33 ml/mn 330 ml/mn	H <sub>2</sub> : 10 ml/mn



b) - Temps de contact (T)

Il est défini comme étant le rapport du volume  $v$  du catalyseur au débit  $Q$  des réactifs

$$T = \frac{v}{Q}$$

c) - Taux de conversion (T.C)

Le taux de conversion d'un hydrocarbure en un produit B (T.C.B), est le rapport du nombre de moles d'hydrocarbure ayant servi à former le produit B, au nombre total de moles d'hydrocarbure introduites.

Le taux de conversion globale (T.C.G.) est la somme des taux de conversion en divers produits.

d) - Activité catalytique ou vitesse de réaction.

La cinétique d'une réaction peut être étudiée en mesurant, soit la vitesse de disparition du réactif principal soit la vitesse de formation d'un ou de plusieurs produits.

L'activité catalytique en un produit B, ou sa vitesse de formation, s'exprime par :

$$V_B = N_T \cdot X_B$$

$N_T$  est le débit molaire .

$$N_T = Q \cdot \left[ \frac{273}{T} \right] \cdot \left[ \frac{1}{22400} \right]$$

$Q$  = débit ( $\text{cm}^3/\text{mn}$ )

$T$  = température à laquelle est mesuré le débit ( $^{\circ}\text{k}$ )

$X_B$  est la fraction molaire de B.

$$X_B = n_B \times n_T$$

Lorsque l'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse :

$n_T$  est le nombre total de moles injectées et  $n_B$  le nombre de moles de B injectées.

$$n_B = \frac{h_B}{k_B}$$

$h_B$  étant la hauteur du pic (mn) et  $k_B$  le facteur de proportionnalité exprimé en mole /mn. Si

V est le volume injecté, en cm<sup>3</sup>,

$$n_T = V \cdot \left( \frac{273}{T} \right) \cdot \left( \frac{1}{22400} \right)$$

En remplaçant  $n_T$  et  $X_B$  par leurs valeurs dans l'expression donnant  $V_B$  il vient .

$$V_B = \left( \frac{Q}{V} \right) \left( \frac{h_B}{k_B} \right)$$

Pour obtenir la vitesse ou l'activité spécifique, la vitesse est ramenée à un gramme de catalyseur. Si m est la masse de catalyseur, en grammes,

$$V_S = \left( \frac{Q}{V_m} \right) \left( \frac{h_B}{k_B} \right)$$

Si le premier facteur est constant, on peut écrire :

$$V_S = \text{constante} \cdot \left( \frac{h_B}{k_B} \right)$$

et la vitesse est alors directement proportionnelle à la hauteur (ou à l'aire) du pic chromatographique d'un produit de réaction.

e)- Détermination d'une énergie apparente d'activation

une vitesse de réaction est donnée par l'expression :

$$V = Kt \cdot f(P_{\text{hydr.}}, P_{\text{oxy}}).$$

$k_T$  est une constante à une température donnée; elle obéit à la loi d'Arrhenius.

$$k_T = m \cdot k_S \cdot \exp(-E/RT)$$

$m$  = masse de catalyseur en gramme.

$k_S$  = facteur préexponentiel spécifique

$E$  = énergie apparente d'activation de la réaction (cal/mole)

$T$  = température à laquelle est lue la réaction (cal/mole)

$R = 1,98$  cal/mol. degré

Des deux équations ci-dessus, on déduit

$$V = m \cdot k_S \cdot f(P_{\text{hydr.}}, P_{\text{oxy}}) \cdot \exp(-E/RT)$$

Si les trois premiers facteurs sont maintenus constants, la vitesse s'écrit

$$V = \text{constante} \cdot \exp(-E/RT)$$

$$\log V = \log \text{constante} - (E/2,3RT)$$

La fonction  $\log V = f(1/T)$  est une droite de pente  $(-E/2,3R)$  et d'ordonnée à l'origine  $\log$  constante.

Par ailleurs, il a été montré que si le débit des réactifs, le volume injecté et la masse de catalyseur sont maintenus constants, la vitesse devient proportionnelle à la hauteur (ou à l'air) d'un pic.

Il en découle que  $\log h = g(1/T)$  et  $\log A = g(1/T)$ , sont également des droites de pente  $(-E/2,31R)$ .

L'énergie apparente d'activation peut ainsi être déterminée directement à partir de résultats relevés sur un chromatogramme. (aires ou hauteurs de pics).

## **2 - Détermination des conditions expérimentales optimales**

### **a) Réaction sans catalyseur :**

Avant de commencer l'étude de la réaction de décomposition de l'alcool isopropylique, des essais ont été effectués sur la réaction en l'absence de catalyseur, et en présence du garnissage ce dernier est constitué de billes de verre de granulométrie voisine de celle du catalyseur .

En faisant varier les températures du bain (dans le cas de la réaction d'oxydation) et du réacteur, l'analyse chromatographique des produits ainsi obtenus montre qu'effectivement, les billes de verre ne participent pas à la réaction.

Cette première étude nous permet de vérifier l'absence de réaction sans catalyseur. En effet, à la sortie du chromatographe, il n'apparaît que le seul pic de l'alcool isopropylique. Aussi, la vitesse enregistrée en présence de catalyseur caractérise t-elle uniquement l'activité de nos solides.

### **b) - Méthode de détermination de débit**

Pour calculer le taux de conversion de notre réaction, il est nécessaire de connaître le débit d'alcool, comme dans le cas de la réaction d'oxydation nous travaillons avec variation de la composition du mélange air-alcool, nous ne pouvons utiliser de pompe doseuse.

Le débit de l'alcool pourrait être déterminé de trois manières.

1/ Une méthode directe qui consiste à utiliser un rotamètre, celui-ci est placé juste à la sortie du ballon. Pour différentes températures du bain, nous avons mesuré le débit total air-alcool.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

**TABLEAU IV : Variation du débit d'alcool avec la température du bain .**

Température du bain TD (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Débit total (air alcool Q <sub>tot</sub> (1/h)	1,00	2,50	3,10	4,13	4,20	4,69	16,00
Débit d'alcool Q <sub>alc</sub> (1/h)	-	-	-	0,13	0,20	0,69	12,00
Q <sub>alc</sub> (ml/min)				21,16	3,33	11,50	200

Le débit d'alcool est donné par :

$$Q_{alc} = Q_{tot} - Q_{air}$$

Le débit d'air étant fixé à 4 l/h

2) Une méthode indirecte utilisant la chromatographie en phase gazeuse dont le principe est le suivant :

Dans un premier temps, on trace une courbe d'étalonnage donnant l'aire du pic d'alcool en fonction du volume d'alcool.

Pour cela, nous avons préparé des mélanges eau-alcool de 100 ml chacun, contenant des quantités variables d'alcool isopropylique. L'analyse chromatographique de ces solutions a donné les résultats suivants :

**TABLEAU V : Aire du pic d'alcool en fonction du volume d'alcool.**

Vol d'alc. (ml)	2	3	4	5	6
Aire du pic d'alc;	522 656	747 043	967 217	1 213 765	1 408 725

Vol d'alc. (ml)	7	8	9
Aire du pic d'alc;	1 733 239	1 872 473	2 139 896

La courbe donnant l'aire du pic d'alcool en fonction de la quantité ou du volume correspondant est une droite passant par l'origine. Son équation est de la forme  $Y = ax$  (Figure VI-3)

où  $a$  représente la pente de la droite et est égale à :

$$a = 231142,16$$

L'équation s'écrit alors

$$Y = 232142,16 x$$

Cette courbe nous permettra de connaître le volume d'alcool contenu dans un mélange quelconque eau-alcool.

Dans un deuxième temps, sachant que les billes de verre ne contribuent pas à la réaction, nous avons réalisé plusieurs manipulations avec différentes températures du bain. La température du réacteur est fixée à 200°C.

L'analyse des produits recueillis a donné les résultats rassemblés dans le tableau suivant :

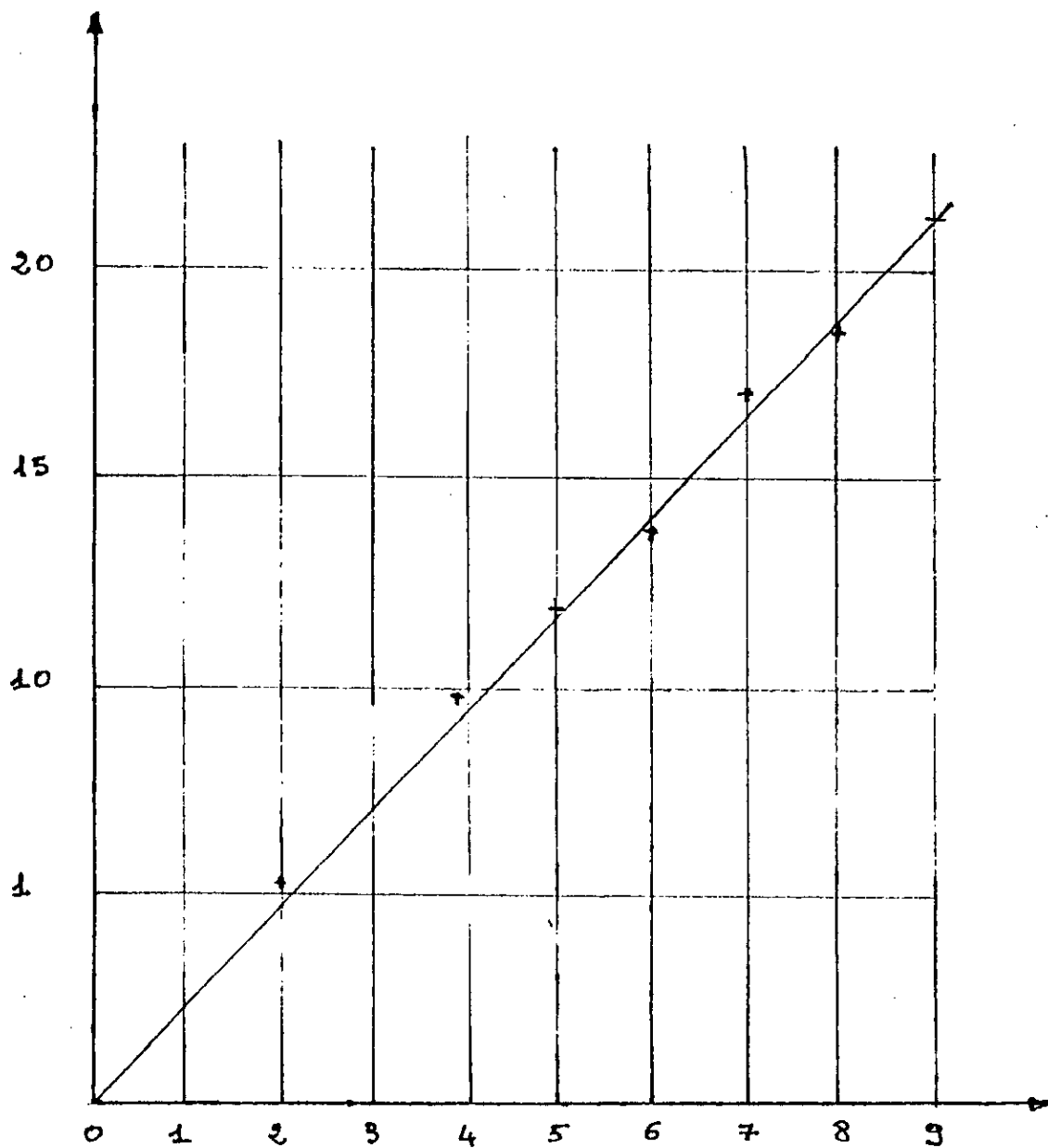


Figure VI-3 . Courbe d'etalonnage  
aire du pic d'alcool en fonction du  
volume correspondant.

**TABLEAU VI : Aire du pic d'alcool en fonction de la température du bain (Tb °c).**

Tb (°C)	20	30	40	50
Aire du pic d'alc.	7544,62	12767,82	21473,15	37723,10
	60	70	80	-
	92865,86	187454,79	300925,88	-

En se rapportant à la courbe d'étalonnage, on peut déterminer le volume d'alcool correspondant à chacun des pics, ou encore, en introduisant les valeurs des aires trouvées dans l'équation précédente, les volumes d'alcool correspondant seraient :

**TABLEAU VII : Volume d'alcool en fonction de la température du bain (Tb °c).**

Tb (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Vol d'alc (ml)10 <sup>-2</sup>	3,25	5,50	9,25	16,25	40,00	80,75	129,63

Si Vr représente le volume d'alcool traversant le réacteur pendant le temps At = 15 minutes, le débit Qr serait :

$$Q_r = Q_{\text{réactif}} = Q_{\text{alc}} = \frac{V_r}{\Delta t}$$

**TABLEAU VIII : Variation du débit d'alcool avec la température du bain.**

Tb (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Qr (l/h)	0,13	0,22	0,37	0,65	1,6	3,23	5,18
ml/mn	2,16	3,66	6,16	10,83	31,66	53,83	86,33



3) Enfin une dernière méthode qui consiste à déterminer le débit d'alcool à partir de l'expression suivante :

$$Q_{alc} = \frac{P_p}{760 - P_p} \cdot Q_{air}$$

$Q_{air}$  est fixé à 4l/h

$P_p$  représente la tension de vapeur de l'alcool isopropylique, sa valeur en fonction de la température est donnée dans la tableau IX

**TABLEAU XI : Débit d'alcool en fonction de la tension de vapeur.**

Tb (°C)	20	30	40	50	60	70	80
$P_p$	30	60	100	180	290	460	680
Dal l/h	0,164	0,343	0,606	1,240	2,468	6,133	34,00
D total l/h	4,164	4,343	4,606	5,240	6,468	10,133	38,00
D alc ml/min	2,73	5,71	10,1	20,65	45,13	102,21	560

### Conclusion

Nous constatons que les trois courbes (débit en fonction de la température) ont la même allure et se rejoignent aux températures élevées. Les valeurs de débits les plus faibles sont obtenues dans le cas de la mesure par le rotamètre. (Figure  $\square - 4$ )

Ceci est dû probablement à la condensation d'une partie de l'alcool dans le rotamètre.

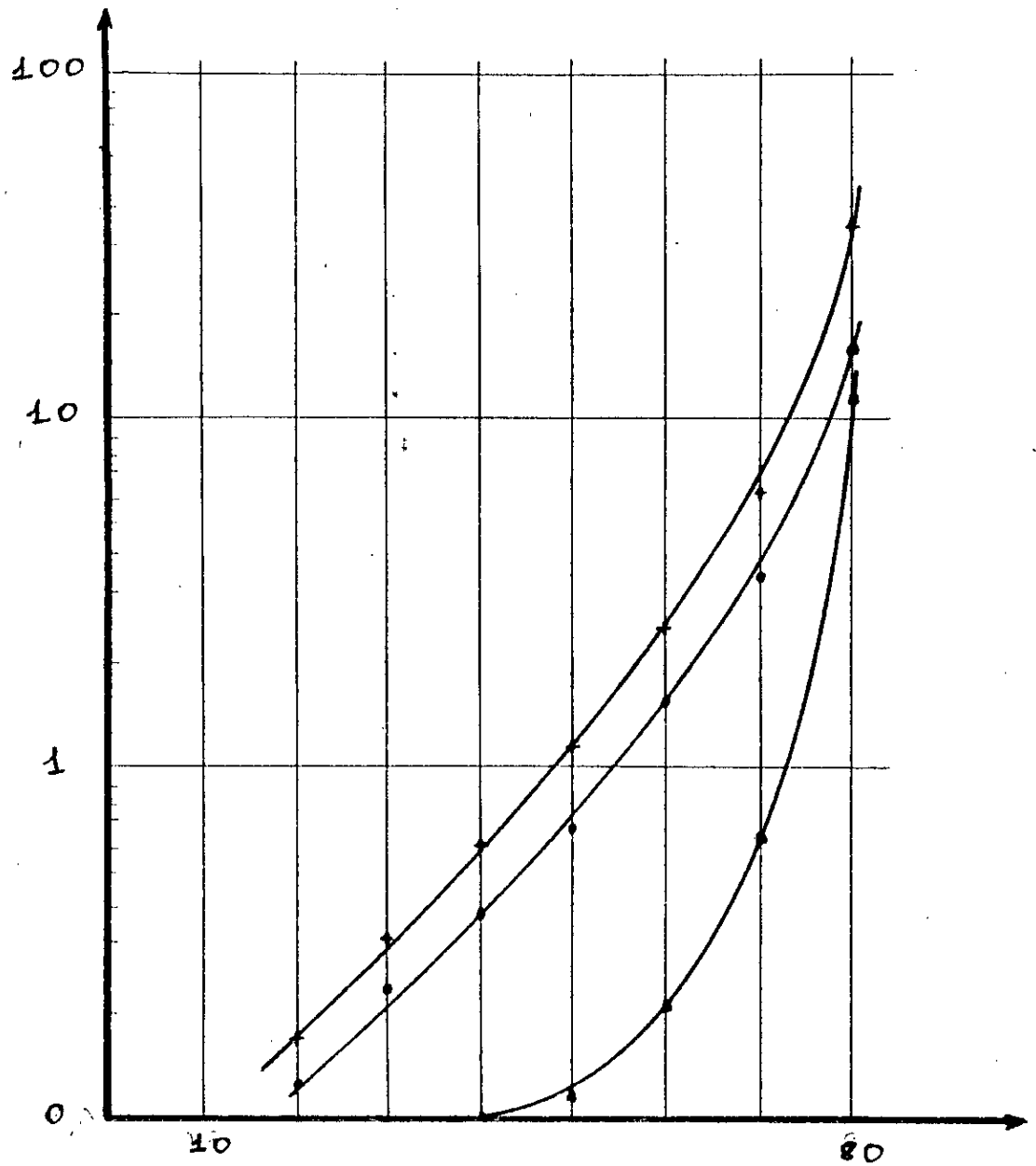


Figure VI-4. variation du débit d'alcool en fonction de la température du bain.

## VI.B- Résultats et influence des paramètres :

Afin d'évaluer l'activité catalytique des échantillons de catalyseurs mixtes Cu: Cr préparés, nous avons suivi, pour chacun d'eux, le taux de conversion TC déterminé par chromatographie en phase gazeuse, en faisant varier les paramètres expérimentaux accessibles suivants :

- La température de réaction T,
- La masse du catalyseur,
- Les débits d'air, et/ou d'alcool isopropylique.

Le taux de conversion TC est défini comme le rapport de la quantité d'acétone produite à la quantité d'alcool isopropylique introduite, ces quantités étant évaluées par les aires des pics respectifs de l'acétone et de l'alcool isopropylique du chromatogramme.

$$TC = \frac{\text{Aire du pic de l'acétone}}{\text{Aire du pic de l'alcool isopropylique}}$$

Des essais préliminaires ont montré que les échantillons précalcinés à 350°C, conduisaient aux meilleurs taux de conversion. Aussi, avons nous choisi d'étudier l'influence des paramètres en prenant de tels échantillons .

### VI.B-1 - Influence de la température de réaction :

#### a) - Réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique

Pour un débit d'air fixé à 4l/h et des températures allant de 20 à 80°C, nous faisons entrainer les débits d'alcool suivants :

Température du bain Tb °C	20	30	40	50	60	70	80
Pression de vapeur saturante Pp	30	60	100	180	290	460	680
Débit d'alcool ( ml / min )	2,76	3,66	6,16	10,83	31,66	53,83	86,33

Ces derniers traversent le réacteur garni de 3 grammes de catalyseurs calciné à 350°C. Pour chaque température de réaction T, nous déterminons le taux de conversion en acétone.

Nous avons reporté les résultats obtenus dans les tableaux notons que la température du réacteur est augmentée par paliers isothermes, de 150 à 250°C. Le même catalyseur sert pendant toute la durée de l'expérience et à chaque température, l'analyse n'est effectuée qu'une fois l'équilibre thermique atteint.

**Tableau X: Réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique en présence de l'échantillon D Cu: Cr(1:2), taux de conversion TC en acétone en % en fonction du débit D d'alcool et de la température de réaction T.**

Température de réaction T°C	Débit d'alcool isopropylique D ml / min						
	2,16	3,66	6,16	10,83	31,66	53,83	86,33
150	6,03	13,85	27,12	36,81	21,10	10,22	2,56
180	9,41	20,66	33,00	40,36	25,14	11,52	5,31
210	11,92	27,77	39,50	54,12	29,10	17,01	8,96
250	7,22	21,04	34,68	49,20	18,73	9,87	6,20

**TABLEAU XI : Réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique en présence de l'échantillon E Cu:Cr (1:9), taux de conversion TC en acétone en % en fonction du débit D d'alcool et de la température de réaction.**

Température de réaction T°C	Débit d'alcool isopropylique D ml / min						
	2,16	3,66	6,16	10,83	31,66	53,83	86,33
150	8,81	5,92	12,74	31,82	16,6	7,96	2,22
180	2,05	12,11	19,33	33,04	16,12	10,04	6,70
210	2,20	16,86	25,90	46,32	31,00	18,13	10,87
250	1,77	11,08	17,22	39,65	27,80	13,68	9,04

**TABLEAU XII : Réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique en présence de l'échantillon C Cu:Cr (9:1), taux de conversion TC en acétone en % en fonction du débit D d'alcool et de la température de réaction T.**

Température de réaction T°C	Débit d'alcool isopropylique D ml / min						
	2,16	3,66	6,16	10,83	31,66	53,83	86,33
150	3,18	-	22,13	29,40	23,76	8,03	1,32
180	4,28	-	29,98	42,24	29,10	13,11	2,47
210	16,28	-	39,97	86,68	42,53	25,98	14,68
250	11,78	-	27,56	42,48	22,42	21,45	9,78

**TABLEAU XIII : Réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique en présence de l'échantillon A Cu:Cr (1:1), taux de conversion TC en acétone en % en fonction du débit D d'alcool et de la température de réaction T.**

Température de réaction T°C	Débit d'alcool isopropylique D ml / min						
	2,16	3,66	6,16	10,83	31,66	53,83	86,33
150	0,92	3,55	7,89	42,24	12,72	1,26	0,58
180	2,89	5,31	11,87	44,91	18,83	2,62	0,95
210	6,22	12,93	42,63	66,34	31,50	7,49	1,53
250	3,38	5,89	17,05	58,44	19,38	4,97	0,96

**TABLEAU XIV : Réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique en présence de l'échantillon B Cu:Cr (2:1), taux de conversion Tc en acétone en % en fonction du débit D d'alcool et de la température de réaction T.**

Température de réaction T°C	Débit d'alcool isopropylique D ml / min						
	2,16	3,66	6,16	10,83	31,66	53,83	86,33
150	12,54	17,69	22,80	29,74	16,22	7,88	2,00
180	12,91	21,30	26,33	35,52	21,68	11,90	5,03
210	27,90	31,68	41,53	68,25	50,70	-	-
250	23,14	26,51	35,88	57,60	37,42	24,37	13,70

B) - Deshydrogénation :

Nous fixons le débit d'alcool à 0,2 ml/min (la plus faible valeur accessible expérimentalement) et la masse du catalyseur à 4 grammes. Nous faisons varier la température entre 150 et 300°C.

Nos résultats sont consignés dans le tableau ~~XV~~ suivant :

**TABLEAU XV : Influence de la température sur le taux de conversion dans le cas échantillons A, B, et C.**

Taux de conversion	Température T °C	150	200	250	300
		A cu : cr 1:1	17,03	29,52	41,42
B cu : cr 2:1	18,21	37,60	53,73	66,10	
C cu : cr 9:1	23,50	43,58	70,00	89,00	

Nos résultats montrent que la conversion en acétone augmente avec la température. Ceci est en accord avec la loi de **LECHATÉLIER**, l'équilibre est déplacé dans le sens de la réaction endothermique.

**Conclusion :**

Aussi bien dans la réaction d'oxydation que dans la réaction de deshydrogenation, le taux de conversion en acétone est d'autant plus important que l'échantillon d'oxyde mixte Cu - Cr est riche en cuivre

**VI.C-2- Influence de la masse du catalyseur**

**A) Oxydation :**

Nous avons fait varier la masse du catalyseur entre 0 et 10 grammes.

La température de réaction étant fixée à 210°C et le débit d'air à 4l/h.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XVI suivant:

**TABLEAU XVI: Influence de la masse catalytique.**

Taux de conversion Echantillon masse du catalyseur			0	1	3	7	10
			A	cu - cr	1:1	00,00	35,01
B	cu - cr	2:1	00,00	38,66	68,23	68,25	68,23
C	cu - cr	9:1	00,00	57,90	86,68	86,67	86,68
D	cu - cr	1:2	00,00	29,52	54,12	54,12	54,10
E	cu - cr	1:9	00,00	25,86	46,31	46,32	46,32

Nous constatons que le taux de conversion en acétone augmente avec la masse du catalyseur jusqu'à 3 grammes environ puis se stabilise avec formation d'un palier.

Cette masse optimale de 3 grammes, correspond à celle d'une couche très mince sur toute la surface. Ce fait montre que seuls les grains exposés sont actifs, ceux placés dans les couches inférieures n'ont aucune influence.

C'est pourquoi, dans la suite de nos essais, nous continuerons à travailler avec la masse de 3 grammes.

Par contre des résultats différents sont observés en répartissant la masse du catalyseur en plusieurs couches alternées avec les billes de verre.

En effet, la quantité d'acétone formée est d'autant plus importante que le nombre de couches augmente, ce qui nous paraît logique car la surface de contact devient plus grande.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

#### **TABLEAU XVII: Réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique.**

Influence de la masse catalytique répartie en nombre de couches alternées sur le taux de conversion.

<b>Nombre de couches</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
<b>A Cu : Cr ( 1:1 ) Taux de conversion</b>	0	66,34	77,11	92,47

#### **B) Dehydrosodrogénéation**

L'expérience a été réalisée en fixant la température de four à 300°C et le débit d'alcool à 0,2 ml/min. Nous faisons varier la masse du catalyseur entre 0 et 4,00 grammes.

Nos résultats sont rapportés dans le tableau suivant :



**TABLEAU XVIII: Influence de la masse du catalyseur sur le taux de conversion.**

Echantillon précalciné à 350 ° C	Masse de catalyseur (g)							
	00,00	0,50	1,00	1,50	2,00	3,00	3,50	4,00
A Cu:Gr (1:1)	00,00	19,81	34,50	46,12	58,00	62,95	63,08	63,06
B Cu:Gr (2:1)	00,00	28,30	42,55	60,00	71,83	78,32	78,32	78,32
C Cu:Gr (9:1)	00,00	39,84	60,77	73,05	81,52	89,00	89,00	89,00

Comme dans le cas de la réaction d'oxydation, le taux de conversion en acétone augmente avec la masse de catalyseur puis on stabilise à partir d'une certaine valeur et ceci quelque soit l'oxyde mixte Cu-Cr utilisé.

### VI-C-3 - Influence du débit d'air et d'alcool

#### A) Oxydation :

Afin d'améliorer au mieux le taux de conversion du propanol 2 en acétone au niveau de l'optimum (température de réaction égale à 210°C, température du bain égale à 50° c et masse du catalyseur égale à 3 grammes), nous avons travaillé à différents débits d'air.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau XIX suivant :

**TABLEAU XIX : Variation du taux de conversion en acétone formé en fonction du débit air.**

Taux de conversion Débit d'air lh <sup>-1</sup>			4	2	1	0,5
A	cu - cr	1:1	66,27	83,54	84,35	25,77
B	cu - cr	2:1	70,65	87,36	87,36	27,43
C	cu - cr	9:1	88,69	95,58	95,58	39,52
D	cu - cr	1:2	53,05	67,85	70,92	21,11
E	cu - cr	1:9	41,22	50,96	57,49	16,67

Nous remarquons que le pourcentage maximal en acétone est atteint pour un débit d'air de 1l/h. Pour des valeurs inférieures, le taux de conversion devient trop faible, en effet la quantité d'alcool entraînée est également faible.

### B) Deshydrogénation :

L'expérience a été réalisée en travaillant dans un premier temps seulement avec le catalyseur C (Cu-Cr 1:9). Pour chaque valeur de température, nous faisons varier le débit d'alcool de 0,2 à 0,45 ml/min. Nous rapportons nos résultats par le tableau III-8 suivant :

**TABLEAU XX : Influence du débit d'alcool sur le taux de conversion**

<b>Taux de conversion</b> <b>Débit d'alcool</b> <b>(ml/min)</b>	<b>0,20</b>	<b>0,30</b>	<b>0,40</b>	<b>0,45</b>
150	23,50	20,42	14,96	12,31
200	43,98	39,28	28,52	25,00
250	70,00	67,00	60,00	54,00
300	89,00	85,00	70,00	72,00

Le taux de conversion en acétone augmente quand le débit d'alcool diminue c'est à dire quand le temps de contact augmente et ce quelque soit la température de réaction.

Cependant, la meilleure conversion est obtenue à la température la plus élevée soit 300°C.

Dans un deuxième temps, nous avons fixé la température de réaction à 300°C et pour chacun des catalyseurs, nous faisons varier le débit d'alcool.

Nous donnons nos résultats dans le tableau XXI suivant :

**TABLEAU XXI : Influence du débit d'alcool sur le taux de conversion**

			Taux de conversion				
			0,20	0,30	0,40	0,45	
Débit d'alcool (ml/min)							
	A	cu - cr	1:1	63,06	56,31	41,00	37,50
	B	cu - cr	2:1	78,32	72,45	62,90	56,85
	C	cu - cr	9:1	89,00	85,00	77,00	72,00

Nous voyons que les meilleurs résultats sont obtenus pour le catalyseur le plus riche en cuivre et pour la plus faible valeur du débit d'alcool.

Réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique.

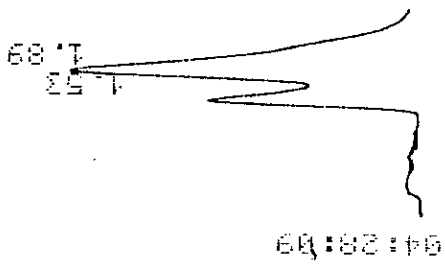
Chromatogrammes obtenus dans le cas de  
l'échantillon C au: G (9:1)

Variation du taux de conversion en Acétone en  
fonction de la température du bain. pour une  
température de réaction de  $210^{\circ}\text{C}$ .

Réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique  
 Chromatogrammes obtenus pour l'échantillon C a: a (9:1)  
 Température de réaction 210°C - Température du bain 20 - 80°C

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 10	INDEX 10
PERK#	RRRZ	RT	RRR BC
1	24.613	1.53	3421 02
2	75.387	1.89	10478 03
TOTRL	100.	13899	

04:28:09 CH="R" PS

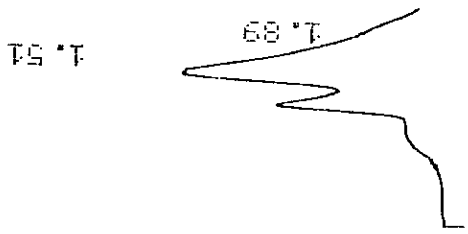


Bouteille n° 1  
 Température du bain: 30°C

CHANNEL R INJECT

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 11	INDEX 11
PERK#	RRRZ	RT	RRR BC
1	27.581	1.51	3075 02
2	72.419	1.89	8074 03
TOTRL	100.	11149	

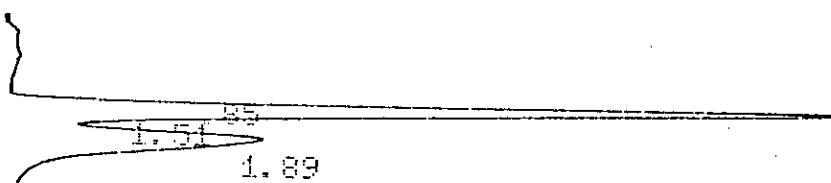
04:31:18 CH="R" PS



Bouteille n° 1  
 Température du bain: 20°C

Température du bain: 40°C

Bartotteur n° 1



06:49:23

CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	36	INDEX	36
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		2.628		0.85		452	02
2		62.789		1.51		10799	02
3		34.583		1.89		5948	03
TOTAL		100.				17199	

Température du bain 50°C.

Barboteur n° = 1.

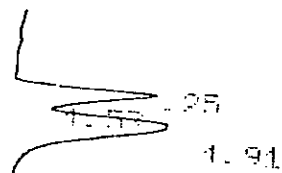
1.53  
1.89

04:11:09 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	6	INDEX	6
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		15.243	1.53	22172	02		
2		84.757	1.89	123282	03		
TOTAL		100.		145454			

Température du bain 50°C

Barboteur n° = 2



05:25:01 CH= "A" PS=

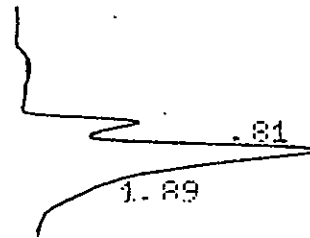
FILE	1.	METHOD	0.	RUN	23	INDEX	23
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		7.07	0.25	483	02		
2		33.124	1.53	2263	02		
3		59.807	1.91	4086	03		
TOTAL		100.		6832			

CHANNEL A INJECT

04:34:56

Température du bain 60°C

Barboteur n° 1



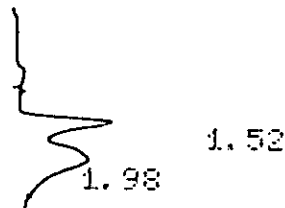
04:34:56

CH= "A" P

FILE	1.	METHOD	Ø.	RUN	12	INDEX	12
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		2.462		0.81		290	02
2		97.538		1.89		11488	03
TOTAL		100.				11778	

Température du bain 60°C

Barboteur n° 2.



07:04:34

CH= "A" P

FILE	1.	METHOD	Ø.	RUN	40	INDEX	40
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		43.826		1.52		1292	02
2		56.174		1.98		1656	03
TOTAL		100.				2948	



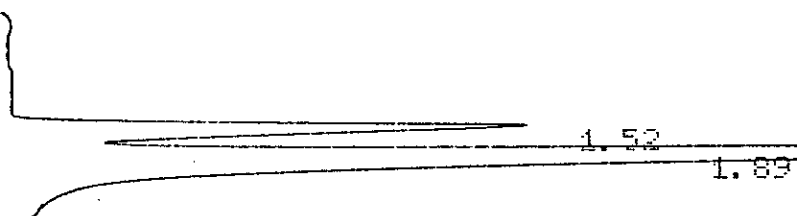
CHANNEL A

INJECT

05:38:38

Température du bain 70°C

Barboteur n° 1



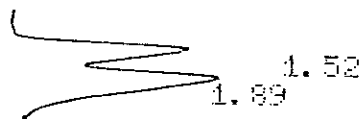
05:38:38

CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	26	INDEX	26
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		21.144		1.52		7006	02
2		78.856		1.89		26129	03
TOTAL		100.				33135	

Température du bain 70°C

Barboteur n° 2.



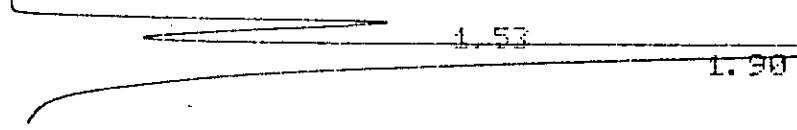
04:42:25

CH= "A" PS=

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	14	INDEX	14
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		37.286		1.52		3097	02
2		62.714		1.89		5209	03
TOTAL		100.				8306	

Température du bain: 80°

Barboteur n° 1

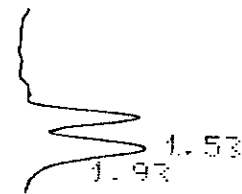


R5:45:36 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RUN	INDEX
1.	0.	27	27
PEAK#	AREA%	RT	AREA
1	17.663	1.53	5626 A2
2	82.337	1.9	26226 A3
TOTAL	100.		31852

Température du bain: 80°

Barboteur n° 2.



R5:48:43 CH= "A" PS=

FILE	METHOD	RUN	INDEX
1.	0.	28	28
PEAK#	AREA%	RT	AREA
1	42.448	1.53	2436 A2
2	57.552	1.93	2896 A3
TOTAL	100.		5332

## CHAPITRE -VII-

### DESHYDROGENATION DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE REALISEE DANS UN REACTEUR CHROMATOGRAPHIQUE.

#### VII- A- Généralités

Un réacteur chromatographique est un dispositif dans lequel est réalisé le couplage entre la réaction chimique et la séparation chromatographique dans le but d'améliorer la production d'un produit principal ou intermédiaire.

Pouvant travailler en analytique ou en préparative, le réacteur chromatographique trouve un domaine d'application très large. En effet, dans sa première application, ses performances ont été mesurées au moyen de la conversion du réactif dans le cas de réactions équilibrées de décomposition ou d'estérification chimique pour les réactions compétitives.

Les premières réactions mises en oeuvre dans le réacteur chromatographique sont la deshydrogénation du butane, comme du cyclohexane par **MATSEN ET COLL** [42]

Ces derniers ont montré l'effet de la séparation sur la conversion du cyclohexane en benzène et hydrogène.

D'autres travaux permettront de déterminer les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse qui leur sont associées ainsi que les valeurs des constantes thermodynamiques. Cette détermination s'effectue en analysant quantitativement les chromatogrammes de réaction.

## **VII - B Appareillage**

L'appareil utilisé pour cette étude est un chromatographe en phase gazeuse " Perkin - Elmer F21 " qui permet de travailler aussi bien en analytique qu'en préparative.

Le détecteur est à ionisation de flamme.

Celui-ci est très sensible et permet aisément la détection de l'alcool et/ou de l'acétone et non de l'eau.

La colonne chromatographique utilisée et permettant la séparation de l'acétone et de l'alcool isopropylique, est une colonne en acier inox de 2 mètres de longueur et de diamètre intérieur 6 mm remplie de phase stationnaire (15% P.E.G 20 M sur chromosorb W, aw, DMCS, 80-100 mesh). La température d'utilisation limite de cette colonne étant de 150°C.

la précolonne, en acier inox de 15cm de longueur et de 6 mm de diamètre intérieur et autour de laquelle est enroulée une résistance chauffante " thermocoax " est placée entre la chambre d'injection et la colonne chromatographique. Nous pouvons aussi faire varier séparément les paramètres catalytiques et les conditions de séparation des produits de réaction.

## **VII - C Détermination des conditions opératoires optimales.**

Avant de procéder à la réalisation de la réaction de déshydrogénation catalytique de l'alcool isopropylique en acétone, dans le réacteur chromatographique, nous nous sommes proposés de trouver les meilleures conditions chromatographiques possibles pour la séparation du mélange des deux constituants.

Pour cela, plusieurs mélanges ont été injectés en faisant varier la pression du gaz vecteur (azote de 0,2 à 0,7 bar) et la température du four (de 100 à 140°C).

Nous avons constaté que la meilleure séparation est obtenue pour une pression de gaz vecteur de 0,6 bar et une température de colonne de 120°C pour une injection de 4 µl.

Nous avons aussi profité des résultats des analyses pour tracer la courbe dite de Van Deemter rendant compte de la meilleure efficacité de la colonne et par conséquent de la meilleure pression à laquelle il faut travailler afin que le nombre de plateaux théoriques soit élevé.

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau <sup>XXI</sup> et la figure <sup>VI - 1</sup> montre l'évolution de HEPT (hauteur équivalente à un plateau théorique) en fonction de la pression de gaz vecteur pour le propanol -2.

La HEPT est donnée par  $H = L/n$  où L représente la longueur de la colonne et n le nombre de plateaux théoriques.

$$n = 5,54 \left( \frac{T_r}{\sigma} \right)^2$$

$T_r$  étant le temps de rétention

$\sigma$ , la largeur du pic à mi-hauteur

**TABLEAU : Variation de la HEPT en fonction de la pression du gaz vecteur**  
<sup>XXI</sup>

PN <sub>2</sub> ( bar )	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7
Tr (min)	62	50	35	30	25
$\sigma$	21	16	06	0,45	04
$n = 5,54 (tr / \sigma)^2$	48,4	54,1	188,5	246,2	216,4
$H = L / n$	41,4	37	10,6	8,1	9,2

#### Etablissement de la courbe d'étalonnage

Afin de pouvoir suivre l'évolution de notre réaction dans le réacteur chromatographique et dans le but d'appliquer la méthode de mesure des hauteurs des pics comme outil d'analyse, nous avons établi une courbe d'étalonnage en injectant des mélanges connus alcool-acétone.

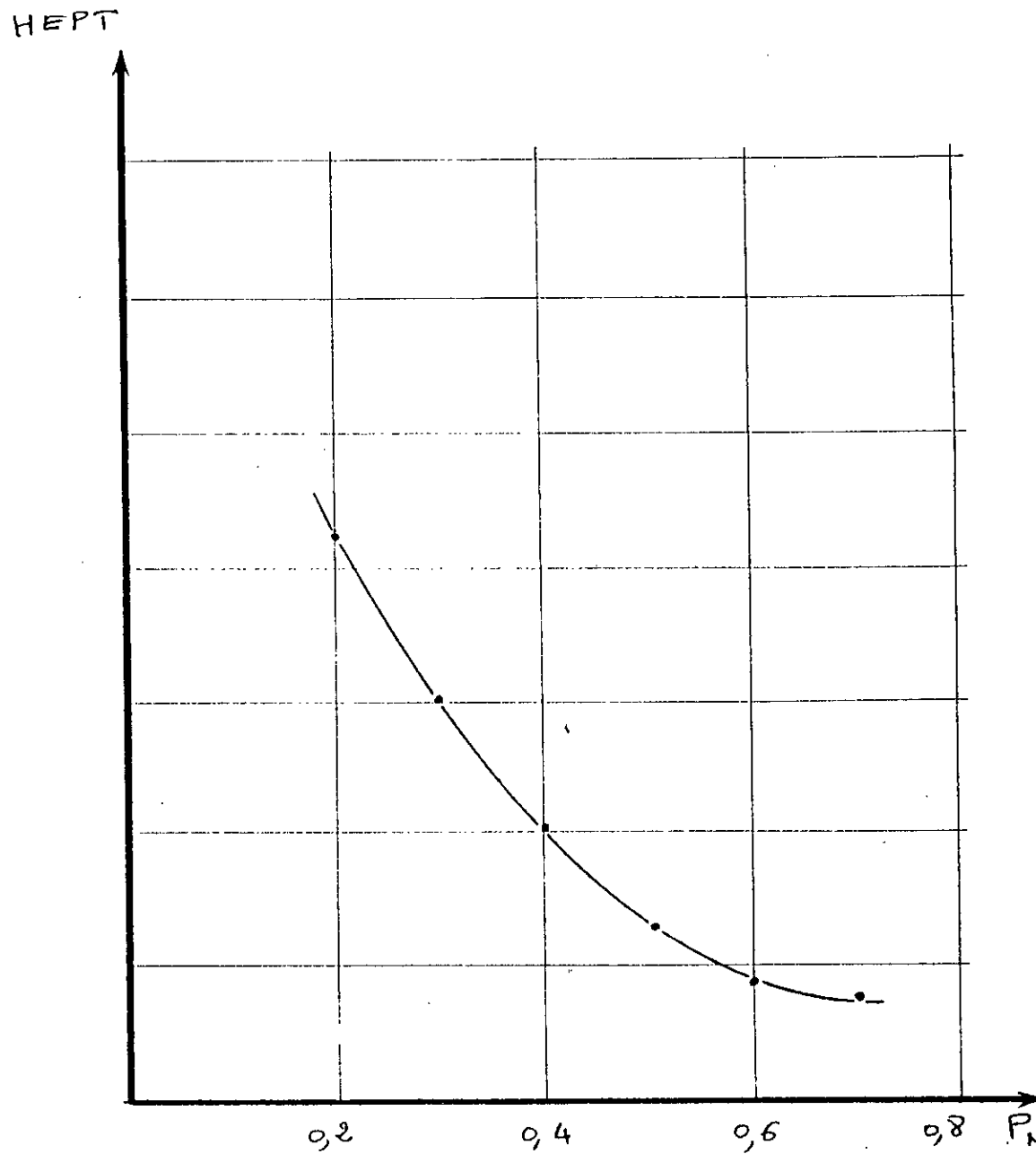


Figure VII - 1 : Evolution de la HEPT en fonction de la pression du gaz vecteur.

Pour cela nous avons injecté 4  $\mu$ l de mélanges : 10, 20, 30, 40, 50, et 80% volumique en acétone . Les résultats obtenus sont portés sur le tableau h1 et h2 représentant respectivement les hauteurs des pics d'acétone et de propanol-2 en mm.

La courbe d'étalonnage donnant le rapport h1/h2 en fonction du pourcentage volumique en acétone est donnée par la figure n°= VII - 2 .

**TABLEAU** Variation du pourcentage volumique en acétone en fonction de rapport  $h_1/h_2$   
XXIII

% volumique en acétone injecté	10	20	30	50	60	80
h1 (mm)	20	30	35	54	59	71
h2 (mm)	62,5	62	56	41,5	38,5	21,5
h1 / h2	0,32	0,48	0,62	1,30	1,53	3,30

### Conclusions :

1°) Nous avons essayé d'approcher les conditions optimales pour la séparation chromatographique du mélange de deux constituants. Nous avons constaté que la meilleure séparation est obtenue pour les conditions de température et de pression du gaz vecteur égal respectivement à :  $T_C = 120^\circ \text{C}$  et  $P_{N_2} = 0,6 \text{ bar}$  .

Nous fixerons donc ces conditions pour l'étude de la réacteur de déshydrogénation de l'alcool isopropylique.

2°) Le tracé de la courbe de Van Deemter pour le propanol 2 montre que le maximum de plateaux théoriques est obtenu pour la pression d'azote de 0,6 bar.

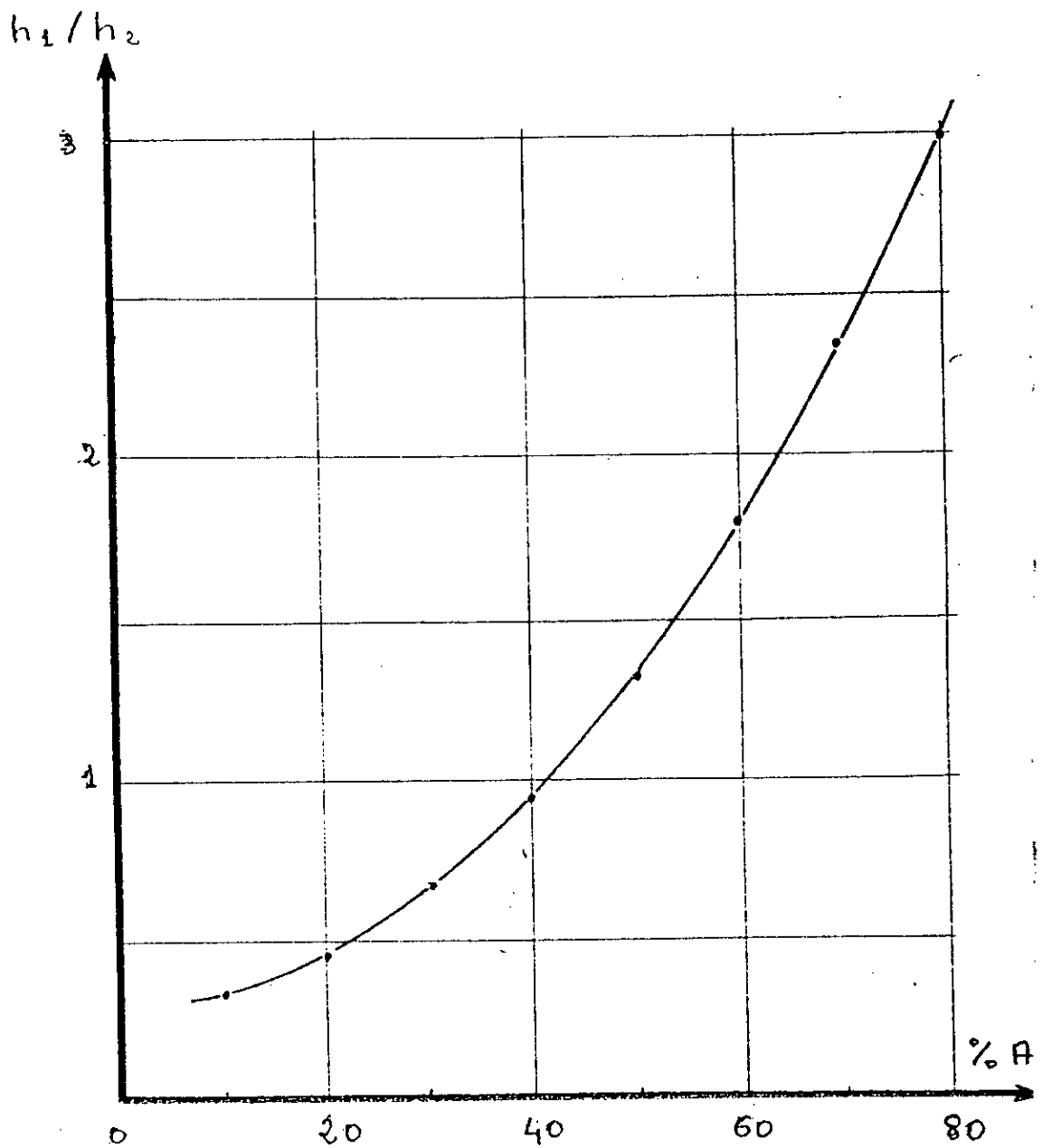


Figure VII-2 Courbe d'étalonnage.

$h_1/h_2$  en fonction du pourcentage volumique en acétone injecté.



3°) La courbe d'étalonnage obtenu va nous permettre par simple mesure de hauteurs des pics d'acétone et de propanol 2, de connaître le pourcentage volumique en acétone formé après réaction.

#### **VII - D MODE OPERATOIRE**

Les conditions chromatographique de séparation étant définies et fixées ( $T_c = 120^\circ \text{C}$ ,  $P_N = 0,6 \text{ bar}$ ), nous allons pouvoir suivre la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique en acétone. Notre but est de faire varier les paramètres catalytiques pouvant influencer sur le taux de conversion de la réaction c'est à dire :

- volume de réactif injecté
- la masse du catalyseur ou hauteur du lit catalytique,
- la température de réaction ou température de la précolonne,
- le débit du gaz vecteur ou temps de contact du réactif

Les catalyseurs utilisées sont broyées puis tamisées, la fraction (80 - 100 mesh) est récupérée. La granulométrie est choisiten fonction de celle de la phase stationnaire, de façon à éviter les pertes de charge qui pourraient diminuer l'efficacité de la colonne.

Le catalyseur est pesé puis introduit dans la précolonne.

Celle-ci est ensuite raccordé à la colonne chromatographique.

Nous faisons subir au solide un conditionnement par passage d'un faible courant le gaz vecteur à la température maximale à laquelle la réaction sera étudiée ( $T = 350^\circ \text{C}$ ) et cela pendant deux heures.

Résultats et discussions

Nous avons travaillé avec les échantillons C et  $\Gamma$  soit Cu : Cr1:1 et Cu: Cr9 : 1. pour chacun de ces catalyseurs, nous avons fait varier la masse de solide de 0,25 à 1 g.

La hauteur du lit catalytique correspondante à chacune de ces masses est calculée à partir des dimensions de la précolonne et de la masse volumique apparente du solide.

$h$  : hauteur du lit catalytique

$m$  : masse du solide

$D$  : diamètre intérieur de la précolonne

$\rho_a$  : masse volumique apparente du catalyseur

Les résultats sont portés sur le tableau ci-dessous

Masse du catalyseur (g)	0,25	0,50	0,80	1,00
Hauteur du lit catalytique (cm)	1,16	2,33	3,74	4,67

Pour chacune des masses utilisées, nous avons également fait varier la température de l'enceinte catalytique dans l'intervalle [ 120 - 350° ) Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux respectivement pour les catalyseurs C et  $\Gamma$

Pour chacune des masses de catalyseur, nous avons injecté différents volumes de réactifs (alcool isopropylique) :

4,6 et 8 ml et ce aux différentes températures de la précolonne.

Nous avons constaté que le volume de réactif injecté n'avait aucune influence sur le pourcentage volumique en acétone formé.

Tableau Deshydrogénation de l'alcool isopropylique dans un réacteur chromatographique

Pourcentage en acétone formé en fonction de la température de la colonne catalytique

a- cas de l'échantillon c (Cu : Cr9:1)

Masse de catalyseur c (g)	Température de la précolonne ou réacteur					
	100	150	200	250	300	350
0,25	2,50	3,57	5,08	10,21	19,98	35,07
0,50	6,16	9,88	13,91	21,13	32,50	44,79
0,80	2,53	12,66	19,95	23,89	43,19	62,67
1,00	12,51	19,14	27,68	38,12	53,08	69,86

b - cas de l'échantillon B (Cu:Cr 1:1)

Masse de catalyseur D (g)	Température de la précolonne ou réacteur					
	100	150	200	250	300	350
0,25	2,17	2,17	2,58	2,69	3,48	4,35
0,50	3,19	4,78	6,52	9,56	18,69	38,60
0,80	5,03	6,09	9,19	16,08	23,83	45,63
1,00	10,92	16,52	24,34	33,42	43,04	55,22

Les figures montrent l'évolution du pourcentage volumique en acétone formé en fonction de la température et pour différentes masses de catalyseur.

L'ensemble de ces résultats montre que le pourcentage en acétone formé est d'autant plus important que le catalyseur est riche en cuivre . De plus, une élévation de la température de réaction et une augmentation de la hauteur du lit catalytique favorisent la conversion en acétone. Cependant, nous préconisons de ne pas dépasser la température de 300° C. En effet, au delà de cette température, le transfert de chaleur par conducteur de la précolonne à la colonne chromatographique devient important et influe énormément sur les conditions de

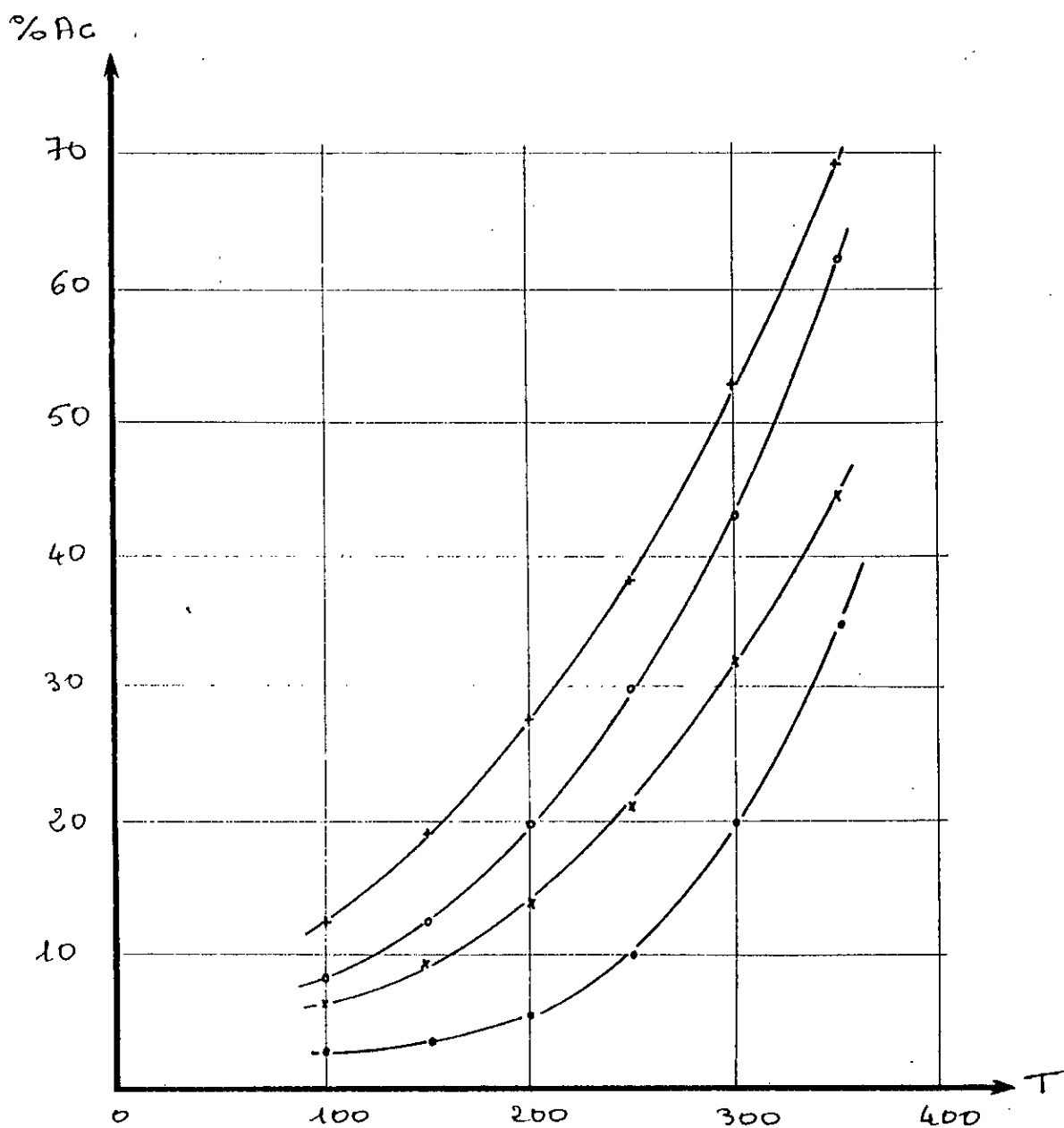


Figure VII - 3 Cas de piéchantillon C  
 Cu:Cr (9:1).  
 %Ac en fonction de la température de  
 la colonne catalytique.

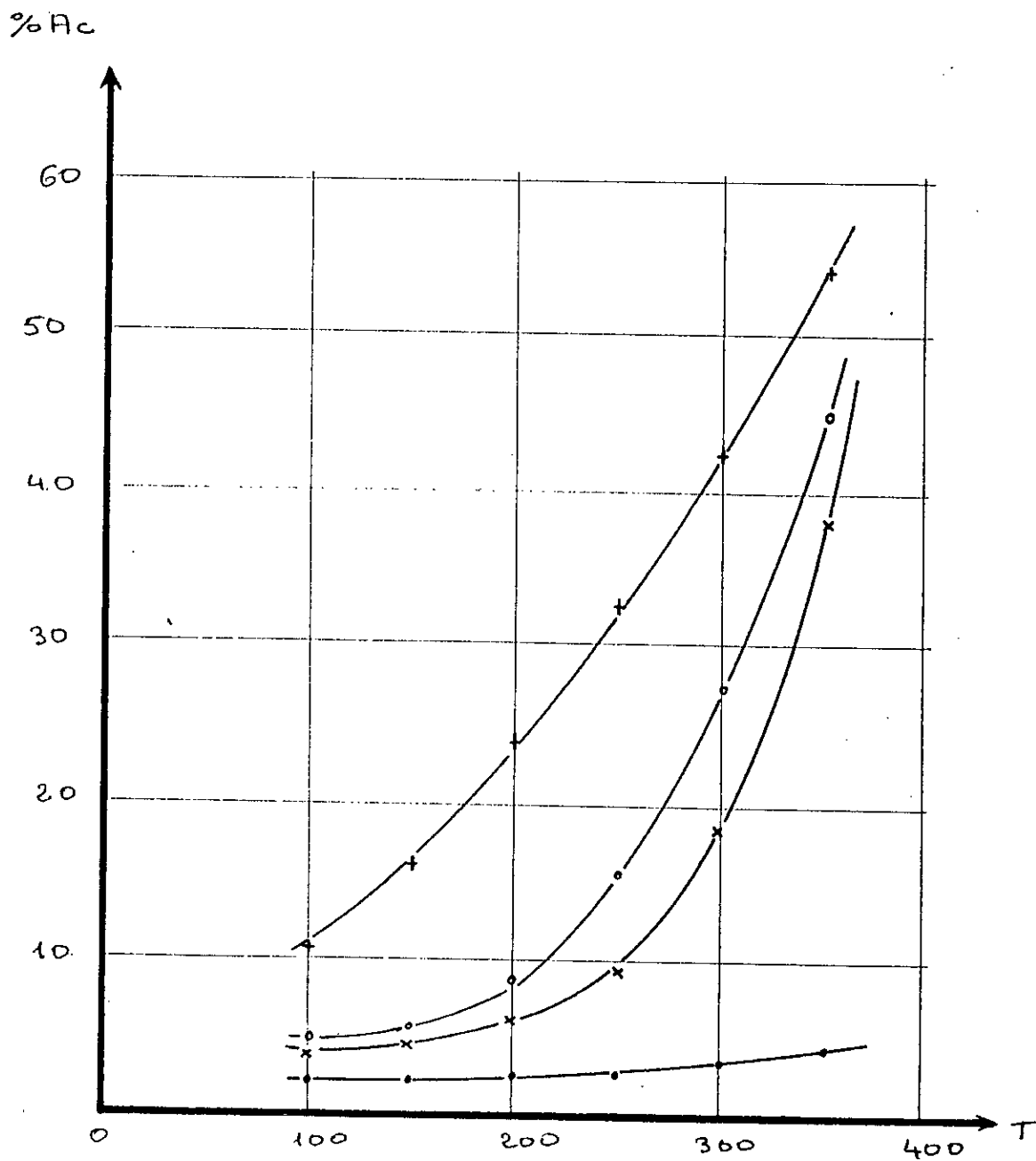


Figure VII-4 Cas de l'échantillon A.  
 $\text{Cu} : \text{O} (1 : 1)$ .

%Ac en fonction de la température  
 de la colonne catalytique.

séparation du mélange des deux constituants, et de ce fait, le taux de conversion ne peut plus être évalué.

Par ailleurs, nous avons essayé d'améliorer le taux de conversion en augmentant le temps du contact du réactif avec la masse catalytique et ce, en diminuant la pression du gaz vecteur tout en travaillant dans un domaine de pression qui ne s'éloignerait pas trop de celui pour lequel nous avons une efficacité maximale de la colonne soit  $P_{N_2} = 0,6$  bar (minimum de la courbe de van Deemter).

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

- masse de catalyseur            1,00g
- température de la précolonne 350°C
- pression d'azote                0,4 - 0,5 bar

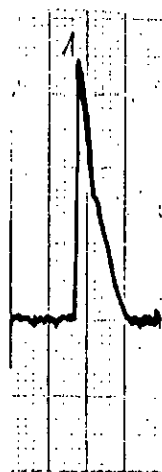
Les chromatogrammes obtenus montrent l'existence d'un seul pic correspondant à l'acétone formé.

Cependant, nous ne saurions affirmer que l'alcool isopropylique s'est totalement transformé, du fait de l'existence d'une traînée accompagnant le pic obtenu, puisqu'à ces pressions, la séparation du mélange des deux constituants n'est plus idéale.

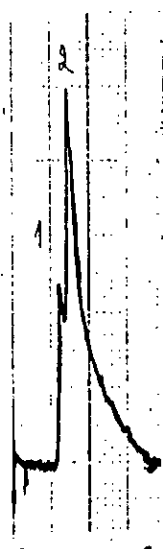
Pour une pression de  $P_{N_2} = 0,7$  bar et une température de 350°C, nous constatons que la conversion est inférieure relativement aux résultats obtenus lorsque nous avons travaillé à une pression de 0,6 bar. Ceci confirme que l'augmentation de pression, par conséquent, une diminution de temps de contact du réactif avec la masse catalytique, ne favorise pas la conversion du propanol - 2 en acétone. (Figure VII - 5).



$P = 0,4 \text{ bar}$



$P = 0,5 \text{ bar}$



$P = 0,7 \text{ bar}$

Figure VII-5 : chromatogrammes obtenus pour une température de précolonne de  $350^{\circ}\text{C}$  et des pressions d'azote de 0,4 ; 0,5 et 0,7 bar.

Réaction de deshydrogénation de l'alcool  
isopropylique sur réacteur chromatographique

Chromatogrammes obtenus dans le cas de  
l'échantillon C. Cu: Cr (9:1)

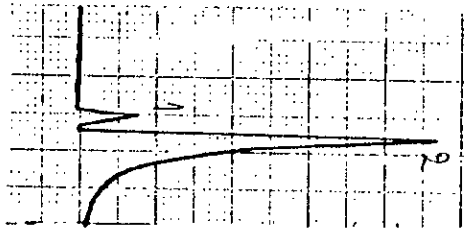
Variation du pourcentage d'acétone formé en fonction  
de la température de la colonne catalytique, pour  
différentes masses de catalyseur.



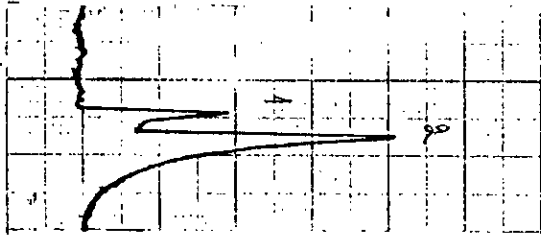
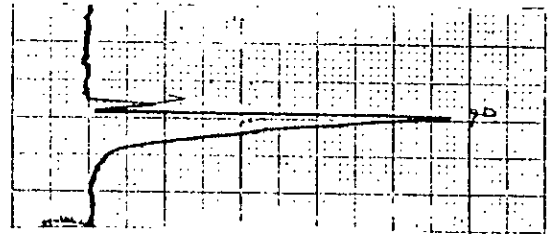
Echantillon C: Cu:Cr (9:1).

masse de catalyseur 0,50g.

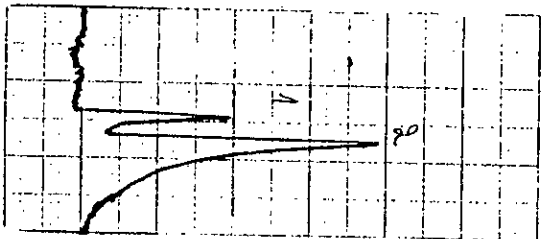
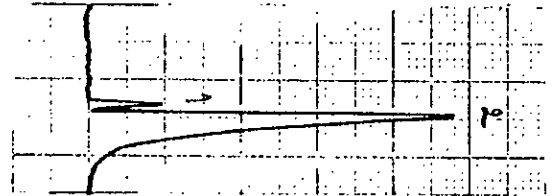
masse de catalyseur 0,25g.



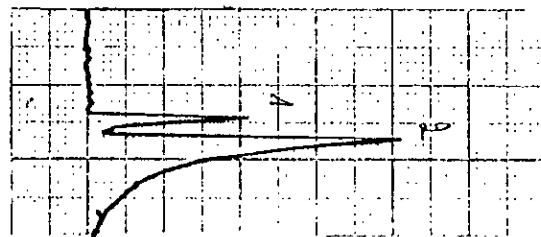
135°C



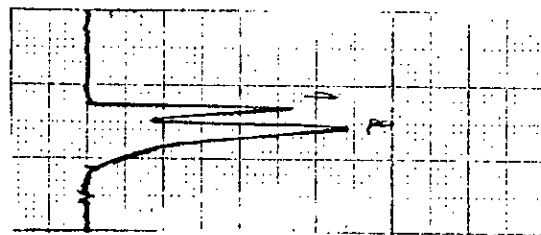
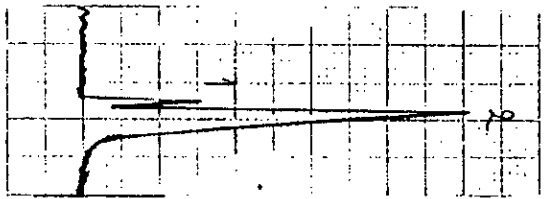
185°C



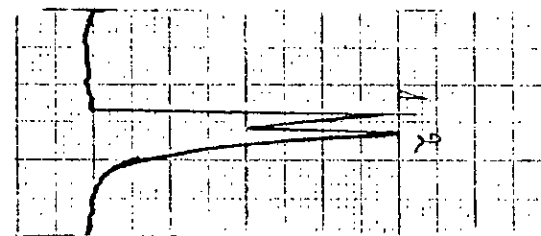
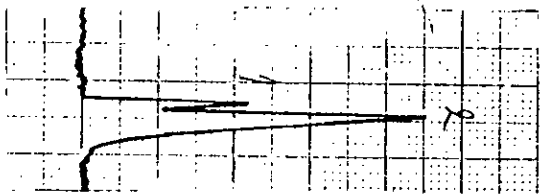
230°C



300°C



320°C

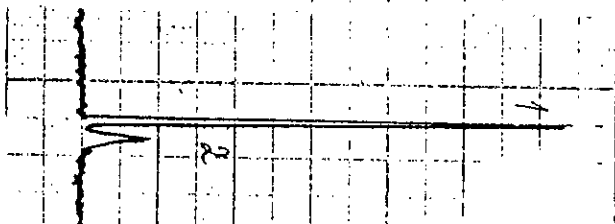
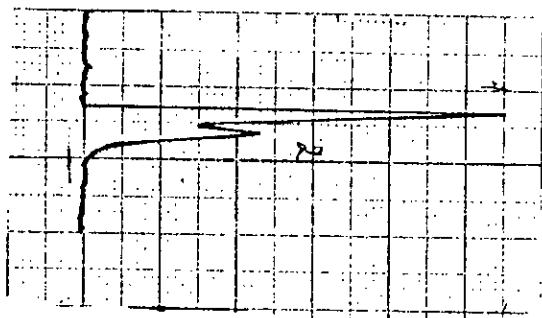
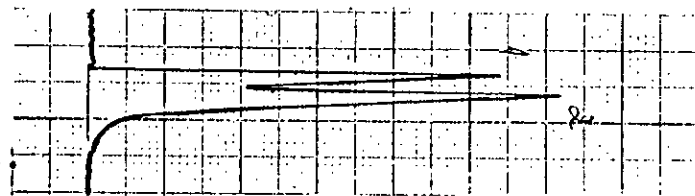
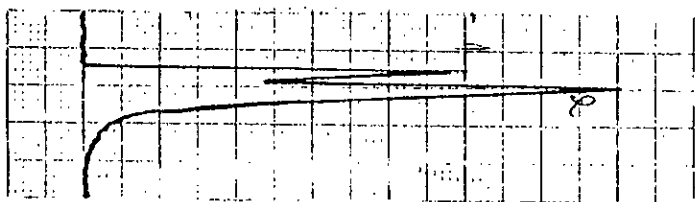
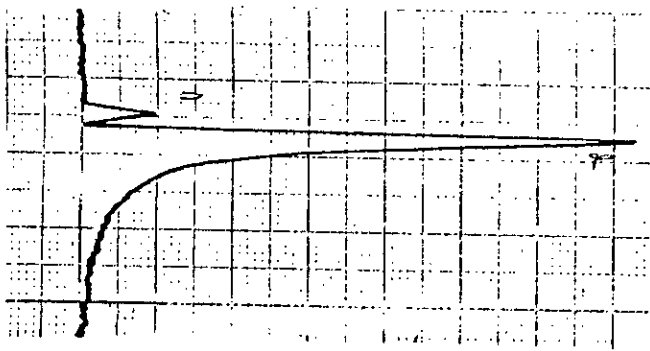


350°C

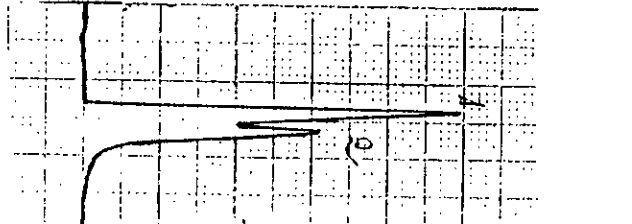
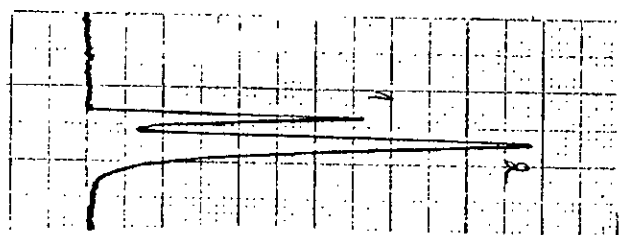
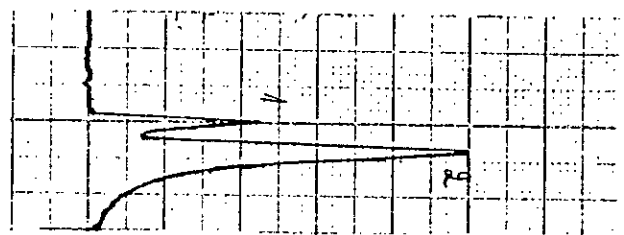
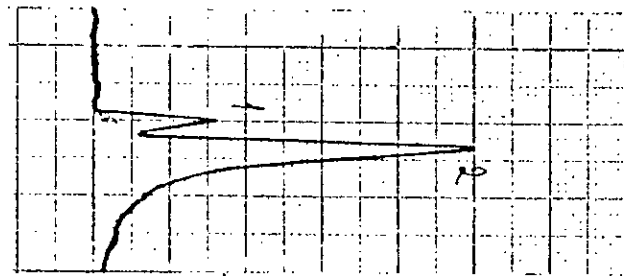
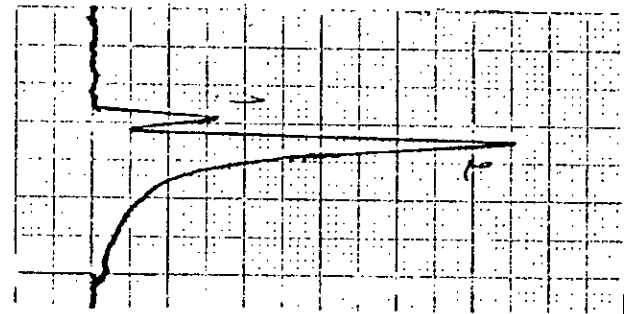
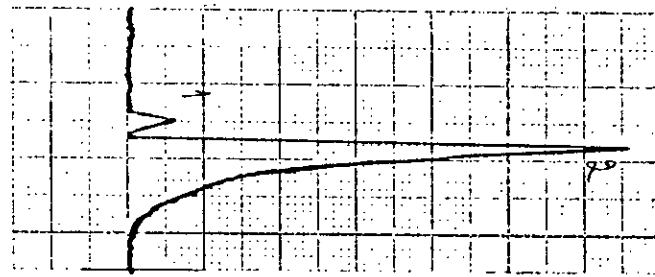


Température de la précolonne catalytique.

Echantillon C  
masse de catalyseur 1,00 g.



Ai:O<sub>2</sub> (9:1)  
masse de catalyseur 0,80 g.



- 1 - Gay vekeur (azde).
- 2 - Manometendeur.
- 3 - Injecteur
- 4 - colonne catalytique
- 5 - colonne chromatographique
- 6 - Detecteur
- 7 - Enregistreur.
- 8 - resistances chauffan et la précolonne
- 9 - Autotransformateur
- 10 - Four.

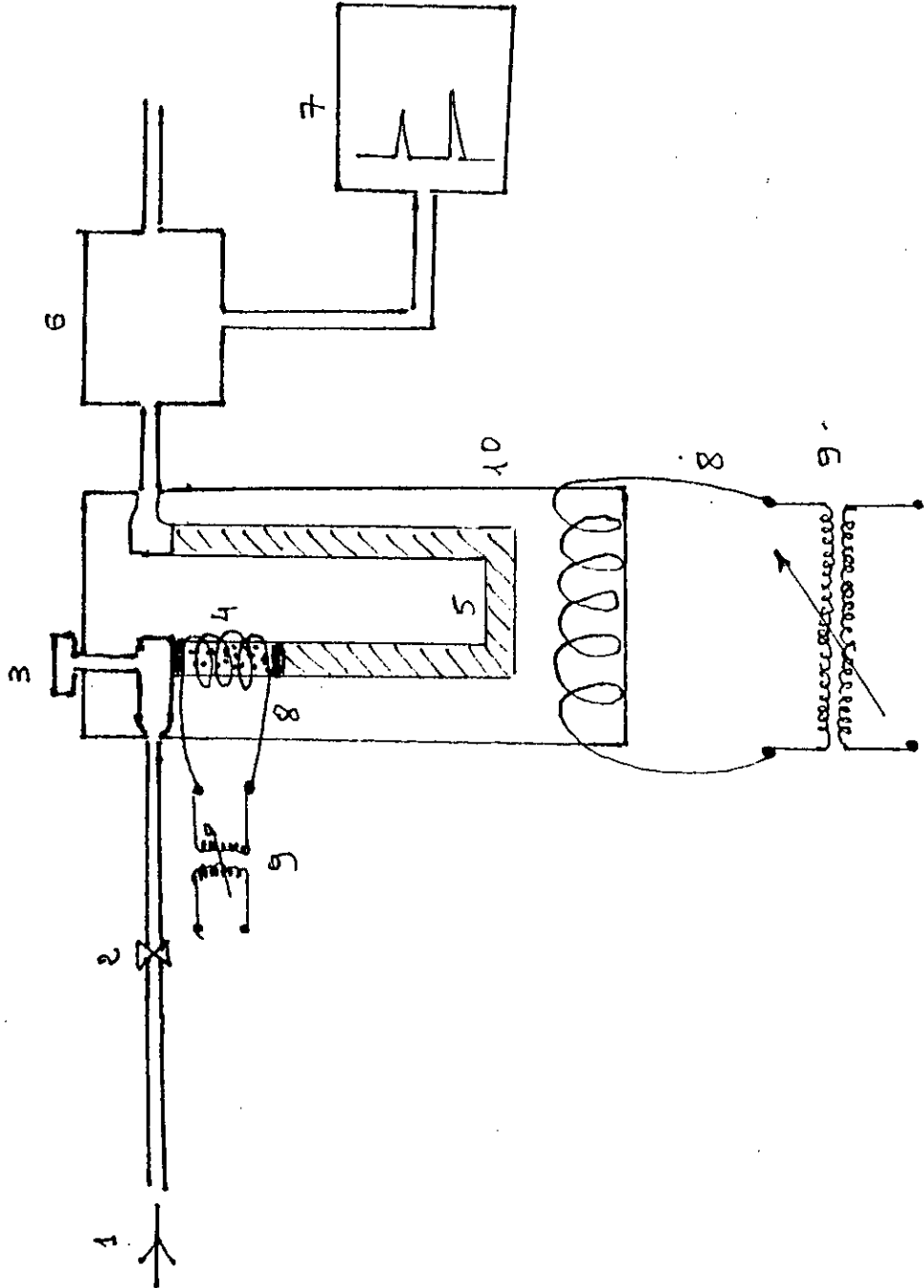


Figure VII - 6 Schema de principe du chromatographe avec le système de chauffage du four et de la précolonne.

## CONCLUSION GÉNÉRALE.

Nous avons essayé, au cours de ce travail, d'effectuer une approche expérimentale du processus de conversion catalytique de l'alcool isopropylique en acétone.

Vu l'intérêt porté aux catalyseurs mixtes à base de cuivre et de chrome, nous avons préparé par le procédé de coprécipitation sept échantillons extrudés de composition variant de 0 à 100 % en cuivre et chrome.

Ces échantillons ont été soumis à caractérisation par différentes méthodes d'analyse telles que l'analyse thermique, la spectroscopie infra-rouge, la mesure de surface spécifique et d'acidité, analyse aux R.X avant être testés dans des réactions d'oxydation et de déshydrogénation de l'alcool isopropylique.

Notre but étant de déterminer le meilleur catalyseur compte-tenu des conditions opératoires optimales, nous avons fait varier tous les paramètres pouvant influencer sur la réaction tels que la température de réaction, la masse de catalyseur ou hauteur du lit catalytique, les débits d'alcool et d'air.

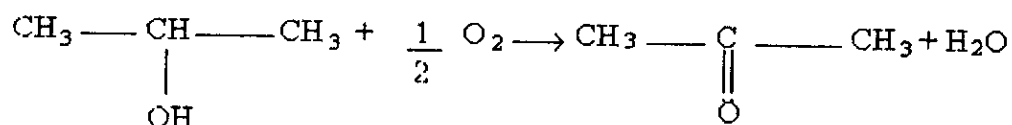
Nous avons pu constater, d'après les résultats obtenus que la conversion maximale de l'alcool en acétone est atteinte en travaillant avec le catalyseur le plus riche en cuivre et ce, pour les deux types de réactions, ceci pourrait s'expliquer par le fait que le cuivre est un fort réducteur et que ses sites réducteurs sont très actifs ; ce qui donne au catalyseur une grande activité.

Cependant, la température de réaction est différente dans les deux cas. En effet, la déshydrogénation est favorisée par une augmentation de température, alors que dans la

réaction d'oxydation, l'élévation de température au delà d'une certaine valeur fait apparaitre des réactions secondaires.

Toujours dans le cadre de la réaction d'oxydation, le meilleur taux de conversion est obtenu pour une température du bain de 50 °C.

En effet, en présence d'air, le catalyseur permet en particulier la transformation de l'isopropanol en acétone suivant l'équation globale.



Si on cherche à se placer au voisinage de la stoechiométrie vis à vis de cette réaction, on a :

1 volume d'alcool pour 0,5 volume d'oxygène.

Si on suppose que dans l'air, le 1/5 est formé par l'oxygène alors pour 1 volume d'alcool il faudra 2,5 volumes d'air, soit un mélange de 3,5 volumes (air + alcool).

Il vient donc :

3,5 volumes (air + alcool) correspondent à 100 % d'alcool.

1 volume d'air correspondrait à  $\frac{100}{3,5}$  c'est à dire à 28,6 % d'alcool.

Habituellement, dans les réactions d'oxydation de l'alcool isopropylique par l'air, on réalise des mélanges à 25 % d'alcool et 75 % d'air.

En se référant à la courbe d'étalonnage :

Tension de vapeur en fonction de la température, on voit que la température de 50°C est la seule qui nous permet de nous placer au voisinage de la stoechiométrie.

## BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] B.CLAUDEL  
La catalyse au laboratoire et dans l'industrie Ed. Mason 1967.
- [ 2 ] J.P MOUKHLENOV, D.A KOUZNETZOV A.J AVERBUCH , J.E  
FOURMER.  
Technologie Chimique Générale  
Ed. MOSCOU 1969.
- [ 3 ] S.E CHITOUR  
Chimie des surfaces, introduction à la catalyse.  
Ed. O.P.U 1981.
- [ 4 ] INFORMATIONS CHIMIE.  
153,121,1976  
154,159,1976  
163,137,1977
- [ 5 ] P.P FORT and M. GRAULIER.  
Actualité Chmique 2,7, 1973.
- [ 6 ] C.F CULLIS  
I.E.C 59 N° 12, 18, 1967.
- [ 7 ] C.R SABATIER  
142, 1354, 1902.
- [ 8 ] J. RH WOORHOVE, J.CH SLUIVER  
J. Catalysis 23 ; 228 , 236 , 243 , 1971.
- [ 9 ] S.S MEDVEDEV  
TRIDY KHIM . Ind . IN KARPOVA 3,94, 1924

- [ 10 ] S.S MEDVEDEV  
Tridy Khim. Ind. In KARPOVA 3,94, 1924
- [ 11 ] J.R. CAMBELL  
J.Soc Chim.Ind. 48,935,1929.
- [ 12 ] K.NEWMANN, H WANG, Z.ANGEW  
J.Soc Chim.Ind. 46,57, 1933.
- [ 13 ] K.A ACCOMOZO, K NOBE  
Chem.Eng.Prog.Symp. 45,71,1963.
- [ 14 ] B.J WOOD , H. WISE , R.YOLLES.  
J.Catalysis 15,359, 1969.
- [ 15 ] YA.B GUROKHOVATSKII , I.I VOVYANKO  
Kinetika i Kataliz 7 n° 1, 76 , 1968.
- [ 16 ] W.A LAZIER , I.V VAGHEN  
J.Am Chem.Soc 54,3080,1932.
- [ 17 ] J.DUREN , J.HABER  
J.Catalyses 2,161,1963
- [ 18 ] G.K. BORESKOV  
Kinetika i Kataliz 14, n° 1 , 7 - 24 , 1973
- [ 19 ] V.V POPOVSKI , G.K BOBESKOV ,  
Z.DZEVENTSKI , V.S MUZYKANKOV  
Kinetika i Kataliz 12,979,1971.
- [ 20 ] V.V POPOVSKI , G.K BORESKOV ,  
V.A SAZONOV  
Proceedings of the fourth international congress on catalysis 1 , 343 , 1970.

- [ 21 ] T.V ANDRUSHKEVAH , G.K BORESKOV  
V.V POPOVSKI , V.A SAZONOV  
Kinetika i Kataliz 9,595, 1968
- [ 22 ] L.N. KUBINA , G.I STERLOGOVA  
Zhim Fiz, Khim 46, 2020, 1952
- [ 23 ] J.R MONNIER , M.J HANBAHAN  
J.Catalysis 88,532 , 1984.
- [ 24 ] R.G. HERMAN, K. KLIER , G.K SIMMONS , J.B BULKO , B.B FINK  
J.Catalysis 56, 407 , 1979.
- [ 25 ] Proceeding 7 th International congress on catalysis TOKYO 1980.
- [ 26 ] F.DOMKA , W. ZHIERCZAK  
Influence du processus de la formation du chromite de fer sur ses propriétés catalytiques  
n° 9 - 10 , 1979.
- [ 27 ] J.R MONNIER , G.APAR , M.J HANRAHAN  
J.CATAL. 88,523, 1984.
- [ 28 ] G.K BORESKOV , B.I POPOV.  
The catalytic properties of the ascides of group IV transition éléments in the oxidation of méthanol.  
9, 796-803 , 1968
- [ 29 ] G.K BORESKOV , B.I POPOV  
Kinetika i Kataliz 9,796-803 , 1968
- [ 30 ] ROBERTS CASERIO  
Chimie organique moderne 1977.
- [ 31 ] A.CHAUVEL , G. LEFEBVRE , L. CASTEX  
Procedes de petrochimie - Caractéritiques techniques et économiques.  
Ed.Techniq.1971.



- [ 32 ] J.C VOLTA  
Etude de la texture et des propriétés catalytiques d'oxydes de cuivre divisé.  
Thèse de Doctorat 1973.
- [ 33 ] O.V KARLOV  
Catalysis By Nom Métales.  
Academic press London 1970.
- [ 34 ] O.SAMUKAGA , T. AKAHARU  
Ads and décomposition of isopr. Alc.over ZnO  
76, 19 - 29 , 1980
- [ 36 ] P.PLEIFER, W.OTFERMANN, H.WERNER .  
J.Prakt.Chem , 159,313,1942
- [ 37 ] J.BJERRUM  
Metal Ammine formation aquecres solution .  
P.Hause and sans.  
Copenhagen, 1941.
- [ 38 ] M.CULVIN , K.W WILSON.  
J.Am Khem.Soc. 67,2003,1945.
- [ 39 ] I.M. YURLEVA G.K BORES KOV  
A Study of the catalytic properties of chromites Kimetic and catalysis 9,1291 -  
1296, 1968.
- [ 40 ] A.KING  
J.Chem.Soc. 1489, 1937
- [ 41 ] R.L MADAN  
Ph.D Thesis Macrut Unuv. 1974

- [ 42 ] J.M MATSEN , J.V MARDING, E.MAREE,  
J.Of Phy.Chim. 69,521,1969.
- [ 43 ] B.D UNGER, R.G RINKER, E.C FUND  
15,225,1976.
- [ 44 ] M.SARDIN , J.VILLERMAUX.  
Nouveau journal de chimie Vol 4, 1975.