

10/89

وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR



1EX

## ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT Du Génie Chimique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### S U J E T

Décomposition

catalytique de l'éthanol

Proposé par :  
Pr: S.E. CHITOUR

Etudié par :  
M. HAMAÏDI

Dirigé par :  
Pr: S.E. CHITOUR

PROMOTION :  
Juin . 1989



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique



Membres du Jury .

Président : M<sup>r</sup>. Pr. R. BELABBES.  
Examineurs : M<sup>r</sup>. Pr. S. E. CHITOUR  
M<sup>me</sup>. S. CHARCHARI  
M<sup>me</sup>. A. MEFTI

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier profondément monsieur le professeur S.E. CHITOUR pour son aide et ses conseils qui ont été pour moi d'une très grande importance, ainsi que monsieur AHMED ZAÏD pour l'aide inestimable qu'il m'a apporté.

Mes remerciements vont également à monsieur le professeur R. BELABBES pour avoir accepté de présider ce jury, et mesdames S. CHARCHARI et A. MEFTI pour leur participation à l'examen de ce présent travail.

Il est également un devoir de remercier l'équipe de recherche, du laboratoire de chimie des surfaces de BAB EZZOUAR, sous la direction de monsieur KESSAÏSSIA, de même que monsieur BETTAHAR et madame CHERIFI, enseignants à l'institut de chimie de cette même université.

Enfin, mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à effectuer ce présent travail.

## DEDICACES

A la mémoire de M<sup>me</sup> N. KERBACHI

A mes parents

A ma sœur

A mes frères

A mes nièces et neveux

A tous ceux qui me sont chers

Ministère de l'enseignement supérieur  
école nationale polytechnique  
Département du génie chimique  
Promoteur : Pr. S.E. CHITOUR  
élève ingénieur : M. HAMAÏDI

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
دائرة الهندسة الكيميائية

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع: تفكك تحفيزي للكحول الإيثيلي  
الملخص: يتلخص هذا العمل في إنجاز مفاعل أنبوبي لإجراء تحاليل  
للبنطونيت الجزائرية واستخلاص خصائصها التحفيزية تجاه تفاعل  
تفكك الكحول الإيثيلي.  
وقد استخدمنا لهذا الغرض محضرا من البنطونيت الطبيعية وآخر من  
بنطونيت عولجت بحمض الكلور.

Sujet: Décomposition catalytique de l'éthanol.  
Résumé: Le présent travail consiste à la réalisation d'un réacteur  
tubulaire pour tester la bentonite Algérienne et déterminer  
ses caractères catalytiques vis-à-vis de la réaction de  
décomposition de l'alcool éthylique.  
Nous avons utilisé pour cela un catalyseur à base de  
bentonite naturelle et un autre à base de bentonite  
traitée à l'acide HCl.

Subject: Catalytic decomposition of ethanol  
Abstract: The aim of this study was the design of a tubular  
reactor. Décomposition of ethanol was then achieved  
in this reactor using algerian bentonite as a catalyst  
the characteristics of wich were évaluated comparisons  
of natural bentonite and HCl treated bentonite were  
shown in this study.

## Plan de travail

### II Introduction

#### A - Adsorption

##### I - Définition

##### II - types d'adsorption

##### II-1 - Adsorption physique

##### II-2 - Adsorption chimique

##### II-2-1 - Lois de la chimisorption

1

#### B - La catalyse hétérogène

##### I - Généralités sur la catalyse.

##### II - Définition de la catalyse hétérogène

##### III - Principes directeurs de la catalyse

##### III-1 - Activité catalytique

##### III-2 - Sélectivité du catalyseur

##### III-3 - Aire spécifique d'un catalyseur

##### IV - Description de l'acte catalytique

##### IV-1 - Diffusion des réactifs et des produits

##### IV-2 - Adsorption des réactifs

##### IV-3 - Réaction chimique

##### IV-4 - Désorption des produits

#### C - Décomposition catalytique des alcools

##### I - Généralités

##### II - La deshydratation

##### II-1 - Catalyseurs de deshydratation

##### II-2 - Mécanisme de deshydratation



III - La deshydrogénation  
III-1- Généralités.

D - La bentonite

- I - Historique et utilisation
- II - Caractéristiques et structure
  - II-1- Caractéristique
  - II-2- Structure
- III - Activation de la bentonite
  - III-1- Activation thermique
  - III-2- Activation acide

Partie expérimentale

A - Préparation du catalyseur et détermination de ses caractéristiques

- I - Origine et propriétés de la bentonite
- II - Préparation
  - II-1- échantillon sans traitement
  - II-2- échantillon avec traitement
- III - Caractéristiques
  - III-1- Surface spécifique
  - III-2- Les densités et volume poreux.

B - Montage expérimentale

- I - Description des éléments principaux
- II - Mode opératoire
- III - Analyse des produits
- IV - Choix de la V.V.H.

- C - Résultats , Calculs et interprétation
- I - Catalyseurs à base de bentonite non traitée
  - II - Méthode de Calcul
  - III - Interprétation
  - IV - Catalyseur à base de bentonite traitée à l'acide
  - V - Interprétation

D - Conclusion

Bibliographie

## Introduction

Les réactions de décomposition catalytique de l'éthanol ont été étudiées par divers auteurs en utilisant différents catalyseurs ; ce qui est donc demandé pour ce présent travail entre dans le cadre des recherches menées sur la bentonite Algérienne et la détermination de ses caractères catalytiques et autres pour essayer de la substituer à d'autres agents de l'industrie chimique qui reviennent à grand prix et nécessitant, pour certains, des procédés d'élaboration très complexes.

Ce travail a tout d'abord consisté à réaliser un four tubulaire avec des moyens et matériel existants au département du Génie chimique .

Il a été, après cela, question de procéder au test de la bentonite et à un essai d'évaluation de sa capacité catalytique vis à vis de la réaction de décomposition de l'alcool éthylique .

*P*ARTIE *T*HEORIQUE

## A - Adsorption

### I - Définition

On appelle adsorption, la fixation des molécules d'une phase A. (généralement fluide) sur la surface du "catalyseur" phase B. (généralement solide)

### II - Types d'adsorption

L'étude expérimentale de nombreux cas a permis de définir deux types d'adsorption dont la distinction l'une de l'autre est due à la différence entre les types de forces c'est à dire de liaisons qui retiennent les molécules adsorbées à la surface du corps adsorbant. Ces deux types sont l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption)

#### II-1. Adsorption physique

Elle se manifeste à basse température et met en jeu des forces de liaisons faibles du type des associations de Van der Waals, elle est donc peu énergétique et parfaitement réversible. Elle est assimilée à une condensation du gaz à la surface de l'adsorbant, et l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée est rapidement établi. La répartition des charges électroniques du gaz adsorbé sera très peu modifiée, il est donc peu probable que cette adsorption présente un grand intérêt pour la catalyse.

L'examen de plusieurs résultats publiés par divers chercheurs a permis à BRUNAUER, DEMING et TELLER (1) de reconnaître qu'aux températures inférieures à la température critique du gaz, les isothermes se divisent en cinq groupes de I à V

#### II-2. Adsorption chimique

Elle met en jeu des énergies de liaisons importantes, elle donne lieu à une liaison chimique due à la présence de valences libres

à la surface du catalyseur, ceci modifie la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée et celle-ci peut se prêter facilement à la réaction.

On conçoit que cette adsorption puisse être le phénomène qui constitue l'étape intermédiaire de la catalyse hétérogène.

L'isotherme de chimisorption rappelle l'isotherme de type-I. de la physisorption

### II-2-1- Lois de la chimisorption

La théorie de Langmuir constitue et reste une loi de base de la chimisorption, elle est basée sur les hypothèses suivantes :

- Il ne se forme qu'une seule couche
- La surface est uniforme - tous les sites sont identiques.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées

Au cours de la chimisorption, l'énergie de la molécule qui s'adsorbe varie, cette variation est représentée par la courbe 1 - figure-1 -

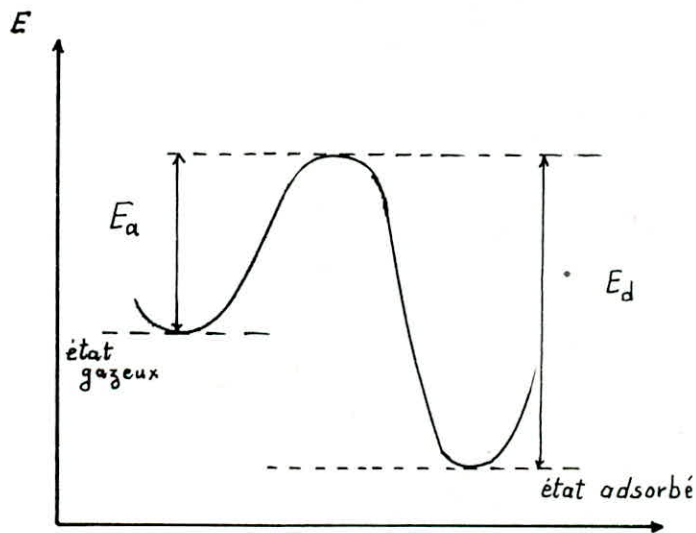


fig - 1 -  
variation de l'énergie d'une molécule  
au cours de l'adsorption

$E_a$  : énergie d'activation d'adsorption

$E_d$  : Energie d'activation de désorption

$\Delta H$  : Chaleur dégagée au cours du phénomène de chimisorption

Si on note par  $\theta$  la fraction de surface déjà recouverte par une couche monomoléculaire, on peut écrire :

$$v_a = a \cdot P \cdot (1 - \theta)$$

$v_a$  = vitesse d'adsorption

$a$  = facteur d'activation

La vitesse d'adsorption  $v$  est proportionnelle au nombre de molécules incidentes donc à  $P$ , et à la surface disponible donc  $(1 - \theta)$ .

Quant à la vitesse de désorption, elle est proportionnelle au nombre de molécules fixées, donc à la surface recouverte  $\theta$

$$v_d = b \cdot \theta$$

A l'équilibre, on a l'égalité

$$v_a = v_d$$

et on aboutit à l'équation de Langmuir :

$$\theta = \frac{\lambda P}{1 + \lambda P} \quad \text{avec } \lambda = a/b$$

Les facteurs 'a' et 'b' sont fonction de l'énergie d'activation d'adsorption et de désorption respectivement.

Une extension de l'équation de Langmuir à un mélange de gaz peut se faire, en prenant le cas de deux gaz 'A' et 'B' et en supposant que les sites d'adsorption sont concurrentiels pour les deux gaz, on obtient :

$$\theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B}$$

l'expression généralisée à un mélange de gaz sera :

$$\theta_i = \frac{\lambda_i P_i}{1 + \sum \lambda_i P_i}$$

La théorie de Langmuir interesse le cas de l'adsorption par couches monomoléculaires. Cette théorie a été étendue à l'adsorption des gaz en couches multimoléculaires par BRUNAUER, EMMETT et TELLER(2). Cette nouvelle théorie fait intervenir des considérations énergétiques. Nous n'allons pas exposer cette théorie, mais nous donnons la forme générale de l'équation.

$$V = V_m \frac{c P}{(P_0 - P) [1 + (c-1) P/P_0]}$$

$V_m$  : Volume de gaz adsorbé si toute la surface était recouverte par une couche monomoléculaire

$P_0$  : Pression de saturation à la température de l'expérience

$c$  : Constante



## B - Catalyse hétérogène

### I - Généralités sur la catalyse

Les phénomènes catalytiques, sans porter ce nom, ont été connus depuis bien longtemps, en effet, nombreuses observations ont été faites, tel que l'hydrolyse de l'amidon par les acides signalée par Parmentier (1781), la décomposition spontanée de l'eau oxygénée par addition de poudre métallique observée par le baron Thénard (1813)... En 1835, BERZELIUS désigne toutes ces transformations, provoquées par des corps qui restent inaltérés, par le nom de "phénomènes catalytiques" et donne le nom de "catalyseurs" à ces corps. Ce n'est qu'en 1888 qu'une définition plus rigoureuse a été apportée par OSTWALD, selon lui ; "Un catalyseur est une substance qui, sans figurer dans le produit final de la réaction, en modifie la vitesse" (3)

Lewis ( ) de sa part, définit un catalyseur par les propriétés suivantes :

- La composition chimique de l'agent catalytique n'est pas apparemment changée au cours de la réaction
- Une faible quantité de substance suffit pour transformer de grandes quantités de matière
- Le catalyseur ne change pas le stade final de l'équilibre

#### Définition actuelle du catalyseur

Un catalyseur est une substance minérale ou organique qui accélère l'établissement d'un équilibre chimique en augmentant la vitesse des réactions dans un sens ou dans l'autre. Le catalyseur doit avoir la capacité d'agir même à l'état de traces sans qu'il ne soit altéré en fin de réaction.

Par là, sont exclus du nom "catalyseur", les accélérateurs de réactions qui demandent un apport d'énergie extérieure ou qui sont introduits à

une concentration égale à celle des réactifs.

Nous pouvons ajouter qu'un catalyseur ne peut rendre réalisable une réaction chimique thermodynamiquement impossible dans les conditions de travail utilisés.

Il y a également lieu de signaler l'existence de deux groupes de catalyse

- la catalyse homogène : Un système réactionnel est homogène quand il ne comporte qu'une seule phase pendant toute la durée de son évolution
- la catalyse hétérogène : On qualifie d'hétérogène un système dans lequel, en présence d'une phase liquide ou gazeuse, un des réactifs, ou le catalyseur forme une phase solide.

## II - Définition de la catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est observée lorsque le catalyseur forme une phase distincte de la phase réactionnelle (réactifs). Dans la majorité des cas, le catalyseur est solide, et c'est par contact de ce solide que se transforment les réactifs. La réaction chimique a lieu à la surface de contact solide - fluide, et n'est pas observée dans la phase qui contient les réactants

La catalyse hétérogène est donc l'étude des réactions provoquées par action sur les molécules du champ de forces du solide dont la portée est limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes constituant le solide

Différentes théories ont été élaborées pour expliquer le phénomène de catalyse, parmi elles, la théorie électronique qui a permis d'expliquer une grande partie des réactions catalytiques. Elle est basée sur l'importance de l'hétérogénéité de surface et le comportement des électrons des couches extérieures

## III - Principes directeurs de la catalyse

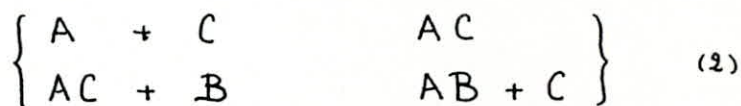
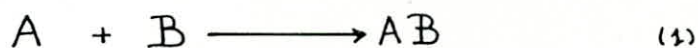
Pour expliquer clairement l'acte de catalyse, il est important

de comprendre pourquoi un solide peut avoir telle ou telle action, et pour cela, il convient de connaître ses propriétés fondamentales et la nature des liaisons catalyseur - réactifs.

### III - 1 - Activité catalytique

On définit l'activité catalytique comme l'accroissement relatif de la vitesse de réaction. Suivant les conditions on exprime cette activité soit en terme d'énergie d'activation, soit par la différence des vitesses de réaction avec et sans catalyseur, soit à l'aide du rendement en produits.

Nous pouvons prendre un exemple de réaction simple :



A et B sont les réactifs

C est le site actif du catalyseur

la réaction (1) se fait en absence de catalyseur

la réaction (2) se fait en présence de catalyseur

Nous remarquons la formation d'un complexe intermédiaire entre le réactif A et le catalyseur. Cette formation a pu être mise en évidence dans plusieurs cas de réactions catalysées.

l'activité catalytique 'A' peut être exprimée par la relation

$$A = RT \frac{\ln V_c}{\ln V}$$

$V_c$  = vitesse de réaction catalysée

$V$  = vitesse de réaction non catalysée

Nous pouvons également avoir l'expression

$$A = 100 \cdot \frac{R}{Q}$$

R = rendement du produit final

Q = quantité de catalyseur utilisée

Plus l'activité du catalyseur est grande, plus basse est la température à laquelle est menée la réaction; La température minimale à laquelle le processus commence à se dérouler à une vitesse suffisante est dite température d'amorçage.

### III-2 - Sélectivité du catalyseur

Si une réaction chimique peut évoluer dans plusieurs directions thermodynamiquement possibles, la présence d'un catalyseur peut orienter cette réaction préférentiellement dans une seule des directions. C'est cet effet d'orientation qui caractérise la sélectivité du catalyseur.

### III-3 - Aire spécifique d'un catalyseur

La surface spécifique est par définition la surface en mètre carré par gramme de catalyseur. Pour un solide géométriquement défini, l'aire spécifique est calculée par la mesure des dimensions extérieures, mais ceci suppose que le solide ne possède pas de pores. En réalité la surface des parois de pores peut largement dépasser la surface géométriquement apparente.

### IV - Description de l'acte catalytique

Tel qu'il a été dit, la théorie électronique permet l'explication de diverses réactions catalysées, il est donc nécessaire d'expliquer ce mécanisme qui se situe à l'interface catalyseur-réactifs.

Nous rappelons que dans une réaction catalysée, la thermodynamique c'est à dire l'équilibre chimique n'est pas modifié, mais les ordres de réactions, l'énergie d'activation et le mécanisme réactionnel sont modifiés.

L'acte catalytique en catalyse hétérogène peut être décrit par les étapes suivantes :

- 1 - Diffusion des espèces réagissantes vers la surface du grain et des pores du catalyseur
- 2 - Adsorption des réactifs sur la surface
- 3 - Réaction chimique
- 4 - Désorption du produit
- 5 - Diffusion du produit à partir de la surface catalytique vers la phase gazeuse

#### IV - 1 - Diffusion des réactifs et des produits

Le déplacement des réactifs pour atteindre la surface du catalyseur, comme celui des produits qui devraient s'en éloigner est régi par les lois de la diffusion

La force motrice de diffusion est due à la différence de concentration existant entre la phase fluide et la phase solide.

À la surface du catalyseur, la concentration des réactifs est faible un courant de diffusion des réactifs vers la surface peut donc s'établir. Pour évaluer ce flux, on considère deux étapes de diffusion

##### 1 - Diffusion externe "transfert extragranulaire"

Elle concerne le milieu fluide entourant le grain de catalyseur, en effet, une couche laminaire de molécules (réactifs, produits formés....), appelée film limite, entoure le grain de catalyseur. Cette couche oppose une certaine résistance au passage du réactif vers la surface, ce qui crée la force motrice de diffusion. Selon la loi de Fick, le flux du réactif à travers cette couche est proportionnel à la différence de concentration :

$$C_f - C_s$$

$C_f$  : concentration du réactif en phase fluide homogène

$C_s$  : concentration du réactif à la surface externe du catalyseur

##### 2 - Diffusion interne "transfert intragranulaire"

Elle est plus importante que la première vu qu'elle a

lieu dans les pores du catalyseur et permet d'atteindre les surfaces internes, elle peut se dérouler suivant différents mécanismes

- diffusion moléculaire
- diffusion de Knudsen lorsque le diamètre des pores est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules
- diffusion en phase adsorbée pour certains réactifs mis en oeuvre au voisinage de leur point de liquéfaction

Si on note par  $C$  la concentration à l'intérieur du solide poreux, le flux du réactif au sein du grain sera proportionnel à la différence

$$C_s - C$$

#### IV - 2 - Adsorption des réactifs

A la surface du catalyseur, les réactifs sont adsorbés, ce qui donne naissance à des espèces chimiques plus réactives. L'adsorption des réactifs est d'abord de nature physique où les forces mises en jeu sont du type de Van der Waals. Le seul point d'intérêt que cette adsorption présente, est la réduction considérable de l'énergie d'activation de l'adsorption chimique subéquente.

Le second type est l'adsorption chimique, celle-ci conduit à la formation de liaisons covalentes ou électrovalentes entre la surface du solide et la molécule adsorbée. Deux types de chimisorption, mettant en cause la nature de la molécule adsorbée, sont définies :

##### 1 - Adsorption dissociative

Concernant les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés, il y a rupture de la molécule pour former des radicaux ou ions ayant des valences libres qui vont s'associer aux valences libres du catalyseur.

##### 2 - Adsorption associative

Concerne les molécules insaturées, ces dernières

peuvent s'adsorber par ouverture de la double ou triple liaison et formation de deux liaisons covalentes avec le catalyseur.

L'adsorption chimique est limitée à la formation d'une couche monomoléculaire et elle est très spécifique; Sur une surface donnée les molécules diverses ne seront pas adsorbées qualitativement et quantitativement de la même manière.

#### V-3- La réaction chimique

Après leur adsorption, les réactifs forment avec la surface solide, des complexes chimiques qui, à une température suffisante s'activent et réagissent entre eux pour régénérer le catalyseur et donner le produit final de la réaction.

L'interaction des particules adsorbées se déroule suivant des mécanismes complexes difficiles à approcher vu qu'on connaît mal la nature du complexe formé après l'adsorption.

#### V-4- Désorption des produits.

Il est à noter que cette étape constitue le processus inverse de l'adsorption. Si les produits de réaction sont adsorbés par le catalyseur, ils auront ainsi l'effet d'un poison: l'accès des réactifs à la surface du catalyseur sera difficile et peut même être impossible.

## C - Décomposition catalytique des alcools

### I - Généralités

Par définition la fonction alcool est caractérisée par la présence d'un groupement hydroxyle " $-OH$ "; l'atome d'oxygène est électronégatif, par là, la rupture de la liaison " $O-H$ " ou de la liaison " $C-OH$ " est très probable, on peut donc prévoir, pour la décomposition des alcools, les deux réactions suivantes :

- La déshydrogénation qui est la perte de deux atomes d'hydrogène
- La déshydratation qui est la perte d'une molécule d'eau. cette réaction est beaucoup plus facile pour un alcool tertiaire ou secondaire que pour un alcool primaire.

### II - La déshydratation

La déshydratation est l'une des plus anciennes réactions catalytiques étudiées, dans le cas des alcools, elle engendre des éthers oxydes lorsque une molécule d'eau est enlevée à deux molécules d'alcool, et des carbures éthyleniques lorsque une molécule d'eau est enlevée à une seule molécule d'alcool. On notera que l'obtention des éthers est facilement réalisée pour les alcools primaires, très difficile pour les alcools secondaires et impossible pour les alcools tertiaires.

Particulièrement, la déshydratation de l'alcool éthylique pour obtenir de l'éthylène a été étudiée par plusieurs auteurs en utilisant divers catalyseurs. Les conditions opératoires typiques sont  $250^{\circ}C$  à  $350^{\circ}C$  et pression atmosphérique (4). Divers expériences ont été réalisées et différents catalyseurs ont été employés

- Noir animal : Il déshydrate l'éthanol à une température de  $350^{\circ}C$  en donnant de l'éthylène avec formation simultanée de méthane et de méthanol dont la destruction



partielle donne de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone

- Les oxydes métalliques anhydres : L'activité catalytique des oxydes vis à vis des alcools a été étudiée d'une manière très approfondie par SABATIER et MAILHE ; Ces oxydes ont été classés comme suit :

Catalyseurs de deshydratation comme l'alumine, l'oxyde bleu de tungstène et la thorine

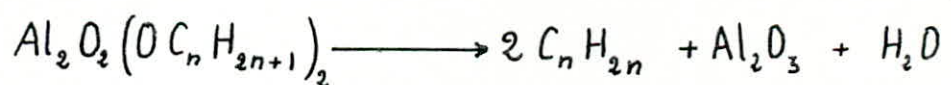
Catalyseurs mixtes possédant partiellement les deux propriétés deshydratante et deshydrogénante comme la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de molybdène et l'oxyde de zinc

Catalyseurs de deshydrogénation tel que l'oxyde de manganèse, l'oxyde de cadmium et l'oxyde stanneux (5)

- Les silicates d'Aluminium : BOUVEAULT (5), par emploi de boulettes d'argile séchées à 300°C par un courant d'air, a effectué facilement la deshydratation intégrale en carbures éthyléniques des alcools : éthylrique, propylique et isobutylique

## II - 2 - Mécanisme de deshydratation

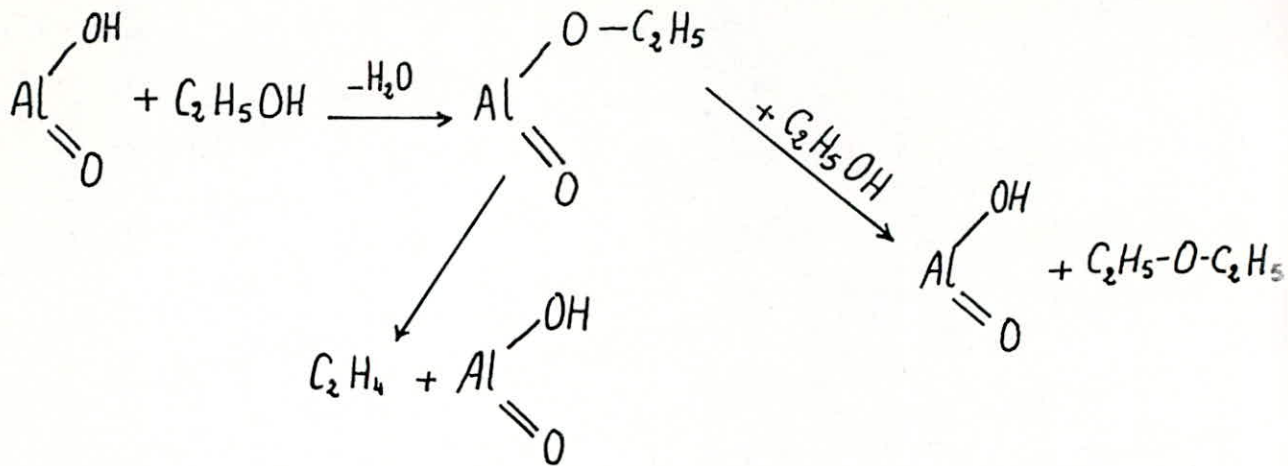
Les deux auteurs SABATIER et MAILHE (6) ont expliqué la deshydratation des alcools sur l'alumine par formation d'aluminate qui se décompose pour donner le carbure éthylénique, l'eau et l'alumine



BOSWEL et DILWORTH (5) attribuent l'activité catalytique de l'alumine à l'existence à sa surface d'un film d'eau dissocié en ions "H<sup>+</sup>" et "OH<sup>-</sup>" qui interviennent simultanément.

IPATIEFF (6) a montré que l'éther et l'éthylène sont tous deux des produits de deshydratation de l'éthanol. Sur un catalyseur d'alumine, il propose la formation du complexe intermédiaire de

surface suivant :

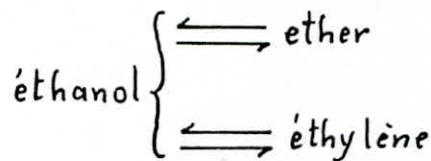


et il décrit la réaction comme se produisant selon trois possibilités

1 - réaction consécutive



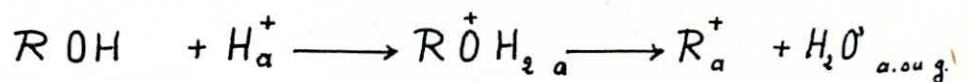
2 - réaction parallèle



3 - réaction simultanée



En 1948, BREMNER (6) a suggéré le mécanisme suivant :

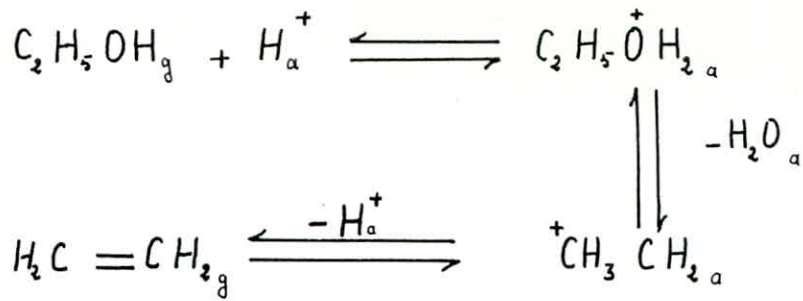


a = adsorbé

g = gazeux

L'ion carbonium adsorbé est formé par donation d'un proton par le catalyseur à la molécule d'alcool

Dans le cas de la déshydratation de l'éthanol en éthylène, on aura le schéma suivant



### III - La déshydrogénation

#### III - 1 - Généralités

L'autre réaction de décomposition des alcools est la déshydrogénation. Les catalyseurs appropriés à cette réaction l'orientent vers la formation d'aldehydes et de cétones, et pour exemple, on peut citer :

- Le nickel : Il agit très violemment vis à vis des alcools et la déshydrogénation des alcools primaires et secondaires est accompagnée d'une destruction plus ou moins importante de l'aldehyde ou de la cétone selon la température de travail
- Le platine : Il agit de la même manière que le nickel mais à température plus élevée (7)

D'autres catalyseurs ont été utilisés pour la déshydrogénation tel que l'oxyde de cadmium, l'oxyde stanneux....

Pour les alcools primaires saturés aliphatiques, SABATIER conseille l'utilisation de métaux divisés tel que le cuivre, le cobalt, ... (3)

Dans le cas des alcools non saturés, le problème se complique du fait de l'existence des doubles liaisons mais il semblerait que la fonction alcool est attaquée avant la double liaison.

Pour les alcools secondaires, la déshydrogénation est plus facile vu que la stabilité du groupement "OH" (fixé sur un carbone secondaire) est toujours moins forte que sur un carbone primaire.

Si l'alcool secondaire est insaturé, l'hydrogène perdu par déshydrogénation va se fixer sur la double liaison et on obtient une cétone saturée

## D - La bentonite

### I - Historique et utilisation

Cette argile a été découverte pour la première fois dans la localité de montmorillon à Vienne, le terme "montmorillonite" lui a été donné par DAMOUR et SALVETAT en 1847. Le nom bentonite dérive du nom de Ford BENTON ( )

La bentonite a connu une utilisation assez étendue dans divers domaines :

- Liants de sable dans le génie civil et siderurgie
- Catalyseur de cracking, reforming, et boue de forage en industrie du petrole
- Décolorant dans l'industrie de matières grasses

### II - Caractéristiques et structure

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, elle présente une teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. Elle est douée d'un pouvoir gonflant important (5 à 30 fois son volume initial). Son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires est la propriété la plus importante

La composition chimique de la bentonite diffère d'une variété à une autre, vu leur teneur en impuretés Fe, Ca, Mg .....

En général, les oxydes de silice et d'aluminium et leur rapport moléculaire représentent l'indice caractéristique de la montmorillonite

Se basant sur les fréquences d'adsorption du rayonnement infra-rouge, on distingue cinq localisation d'eau:

- eau d'interposition : Elle est retenue par simple entrainement mécanique et peut s'extraire par chauffage à 100°C
- eau liée : retenue par action de surface ou par des ions du réseau cristallin
- eau zéolitique : liée à des composés cristallisés présentant

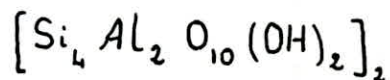
- des lacunes des réseaux de dimensions suffisantes pour loger des molécules d'eau. Ces corps constituent les hydrates non stoechiométriques dans lesquels les molécules d'eau sont distribuées de façon variable à travers un réseau permanent
- eau de cristallisation : Elle constitue l'eau des hydrates stoechiométriques, les molécules d'eau participent à la structure du cristal
  - eau de constitution : Ce sont des groupements "OH" intégrés dans la structure cristalline et liés à la composition chimique du composé (8).

## II-2 - Structure

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite, c'est un minéral argileux caractérisé par des feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau.

Selon STEVENS (9), la montmorillonite est un minéral argileux dioctaédrique et deux de ses sites sur trois sont occupés par des ions  $Al^{3+}$  ou un autre métal trivalent

Une autre hypothèse classique de HOFFMAN, ENDELL et WILM (9) donne la formule brute de la maille de montmorillonite comme étant



Le cristal est constitué par une couche médiane d'octaèdres situées entre deux couches externes de tétraèdres

Les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'Aluminium central par des liaisons de coordinance "fig - 4 - et - 5 -"

Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence

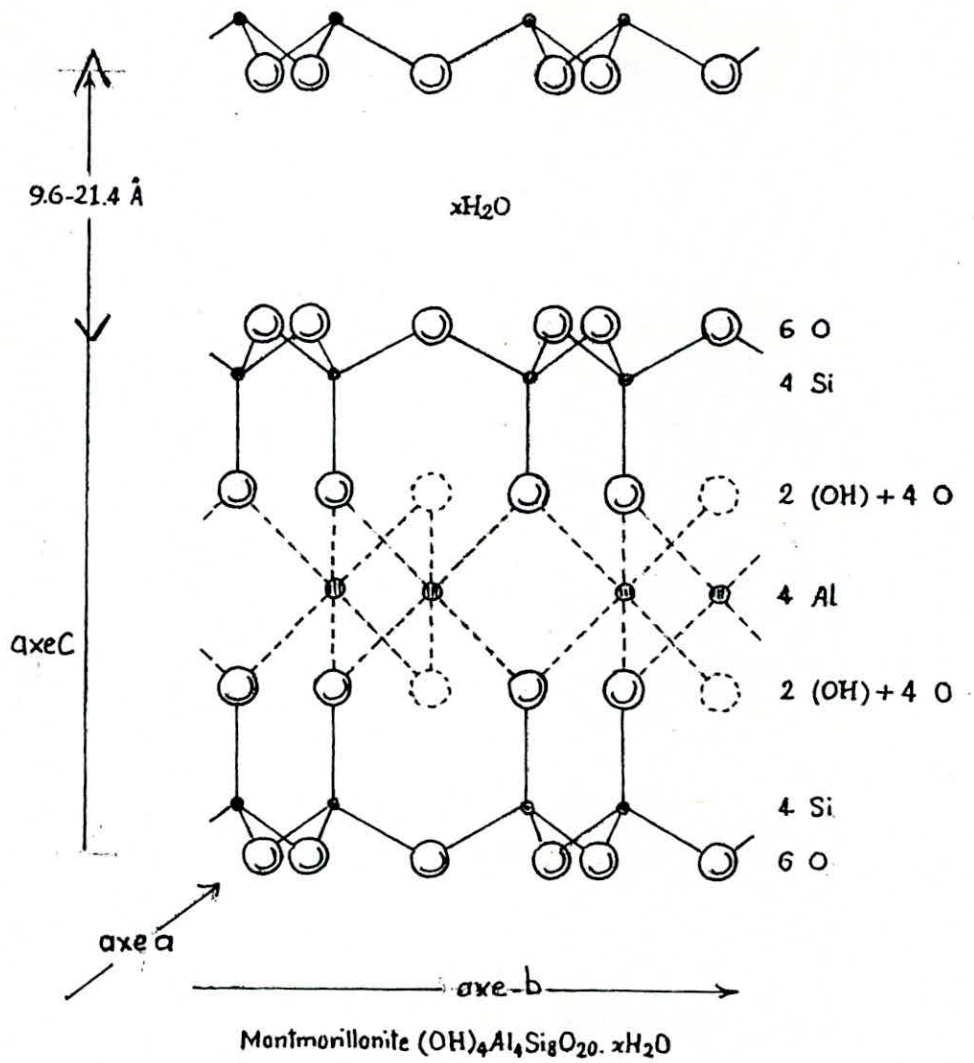
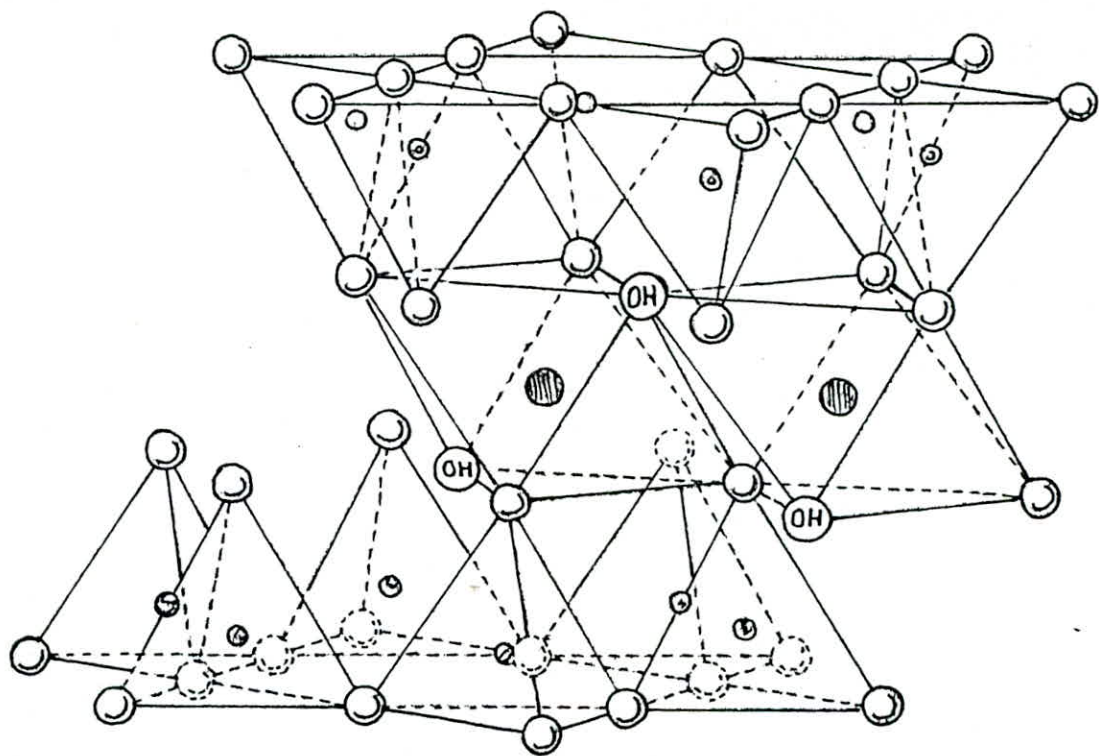
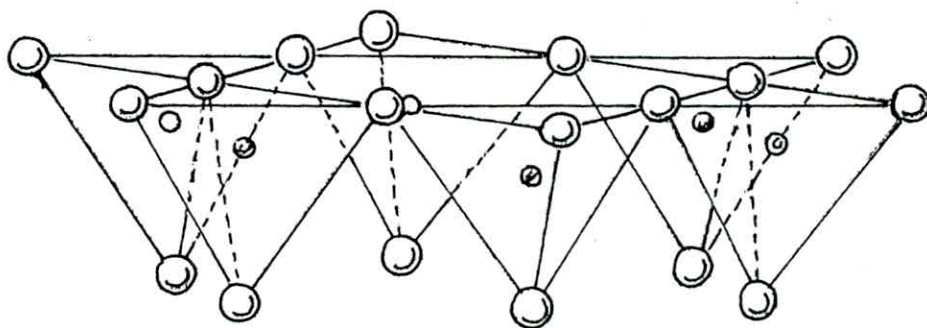


Figure. 4 : Représentation schématique de la structure de la montmorillonite



Exchangeable cations  
xH<sub>2</sub>O

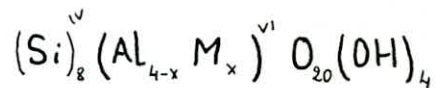


- Oxygen      (OH) Hydroxyl      (shaded circle) Aluminum, iron, magnesium  
 ● and ⊙ Silicon, occasionally aluminum

Figure 5: Diagramme schématique de la montmorillonite

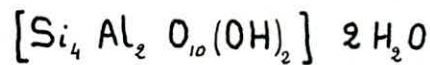


l'aluminium Al peut parfois être remplacé par  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ,  
 La formule de la montmorillonite s'écrit :



x est le nombre de cations compensateurs : (0,5 ÷ 0,25)

Une autre hypothèse de structure est encore admise, c'est celle de EDELMAN - FAVEJEE ( ) qui donne pour formule de la maille :



### III - Activation de la bentonite

À l'état brut, la bentonite présente une faible capacité adsorptionnelle et pour son amélioration, un traitement physique ou chimique est effectué

#### III-1 - Activation thermique

L'élimination de l'eau fixée entre les feuillets de montmorillonite se fait par chauffage à 105 °C. Une élévation de la température d'activation permet la destruction partielle de certaines impuretés tel que les carbonates de calcium (vers 900 °C) qui se décomposent en chaux et gaz carbonique.

Cette décomposition entraîne une transformation des pores ainsi qu'une fusion et contraction des particules des matériaux ce qui provoque une variation de la capacité d'adsorption liée à la variation et transformation subie par la surface.

#### III-2 - Activation acide

Au début de l'attaque acide une dissolution uniforme du réseau est observée, c'est à dire que la dissolution d'un atome de silicium s'accompagne de celle d'un atome d'aluminium. Après saturation de la solution en silicium, l'aluminium continue à se

dissoudre jusqu'à effondrement du réseau.

L'activation acide de la bentonite provoque une croissance du volume monomoléculaire interne passant par un maximum pour une concentration d'acide donnée, ensuite ce volume décroît tout en conservant une valeur supérieure à celle de la bentonite naturelle.

Nous avons donc une augmentation de la surface spécifique, et il a été également constaté que les pores de faibles diamètres s'élargissent.

La composition chimique de la bentonite est modifiée par l'attaque acide où on constate l'enlèvement des ions Na, K et Ca (8)

*P*ARTIE *E*XPÉRIMENTALE

## Introduction : Objectif du travail

L'objectif principal de ce travail est la mise au point d'un montage expérimental, et plus particulièrement d'un four qui servirait de réacteur pour des réactions de décomposition catalytiques ;

Il est ensuite demandé d'effectuer un essai sur ce four, et qui concerne la décomposition de l'alcool éthylique.

Le catalyseur à utiliser est à base d'une bentonite Algérienne et ceci pour essayer d'évaluer ses capacités catalytiques notamment vis à vis de la déshydratation, et déterminer l'influence que peut avoir le traitement acide de la bentonite.

## A - Préparation des catalyseurs et détermination de leurs caractéristiques

### I - Origine et propriétés de la bentonite

La bentonite utilisée provient du gisement DAR EMBARE à MAGHNA. Ces argiles résultent de l'activité des processus exogènes sur les gravelites particulièrement sur leur partie supérieure. L'analyse chimique de cette bentonite faite au laboratoire a donné les résultats suivants : (8)

Elements	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P
%	62,33	18,25	4,04	0,57	4,18	0,38	1,5	1,5	±

La teneur en sable de cette argile est de 2,8%.

La diffraction de rayons X a donné les compositions suivantes :

montmorillonite	: 95%	} éléments non argileux
Quartz	: 5%	
Dolomite	: traces	

### II - Préparation

Avant de procéder à la préparation du catalyseur, l'échantillon d'argile choisi a été broyé, ceci après l'avoir séché à l'étuve pour une durée de 4 heures et à une température de 110°C. La partie retenue après tamisage est celle présentant une granulométrie inférieure à 450 µm.

Deux échantillons de catalyseurs ont été préparés.

#### II-1. Echantillon sans traitement

Le catalyseur est préparé à partir d'une bentonite brute. A une masse  $m_0$  de bentonite, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à obtenir une pâte homogène qu'on fait passer à travers une

passoire et qu'on laisse sécher ensuite à l'étuve à 110°C pour une durée de 8 heures

Le catalyseur est ensuite réduit en batonnets de 3 à 4 mm de longueur et d'environ 2 mm de diamètre.

### II-2 - Echantillon traité à l'acide

On prépare une solution d'acide HCL 10% massique. A une masse  $m = 150$  g de bentonite, et en prenant un rapport masse d'acide / masse de bentonite égale à 0,5

$$\ll \frac{\text{masse acide}}{\text{masse bentonite}} = 0,5 \gg$$

on ajoute 750 ml de la solution acide.

Le contact acide - bentonite à froid dure 72 heures en maintenant une agitation permanente.

On filtre le mélange et on lave le gâteau plusieurs fois à l'eau distillée. La pâte finale est ensuite transformée en batonnets d'environ 2 mm de diamètre et 3 à 4 mm de longueur puis mise au four pour une durée de 4 heures à une température de 500°C

### III - Caractéristiques des catalyseurs

Les différentes caractéristiques à déterminer sont les suivantes :

- La surface spécifique
- Les densités structurales et apparentes

#### III-1 - Surface spécifique

Les surfaces spécifiques des deux échantillons ont été mesurées par la méthode du DUBININ en utilisant comme adsorbat le CO<sub>2</sub>

Il est à noter que le dioxyde de carbone s'adsorbe en couche monomoléculaire sur les parois des micropores.

L'équation de base de la théorie du potentiel dont dérive l'équation du DUBININ s'écrit :

$$\text{Log } V = \text{Log } V_0 - \frac{B T^2}{\beta^2} \text{Log} \left( \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (1)$$

$V$  = volume de gaz à l'état adsorbé par gramme d'adsorbant sous la pression relative " $P/P_0$ " à la température " $T$ "

$V_0$  = volume maximal des micropores de l'adsorbant accessible à la phase adsorbée

$\beta$  = facteur d'affinité de l'adsorbant

$B$  = constante structurale de l'adsorbant

$P_0$  = Pression de vapeur de l'adsorbant à la température  $T$ .

L'équation (1) peut s'écrire sous la forme

$$\text{Log } V = \text{Log } V_0 - D \left( RT \text{Log} \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (2)$$

avec :

$$D = \frac{B}{\beta^2 R^2}$$

$R$  = Constante des gaz parfaits

La relation existant entre la surface des micropores " $S_{CO_2}$ " et leur volume " $V_0$ " s'écrit :

$$S_{CO_2} = \frac{V_0 \cdot d}{M} N^{\circ} \delta \quad (3)$$

$\delta$  = Aire d'encombrement superficiel d'une molécule de  $CO_2$   
( $\delta \approx 0,18 \text{ nm}^2$ )

$N^{\circ}$  = Nombre d'Avogadro

$d$  = masse volumique du  $CO_2$  en phase adsorbée ( $d \approx 1,038 \text{ g/cm}^3$ )

Les résultats obtenus sont donnés par les tableaux I. et II.

Les notations "ST" et "AT" désignent respectivement :

"bentonite sans traitement"

"bentonite avec traitement"

La figure - a - donne la représentation graphique de "Log V" en fonction de  $(R.T. \text{Log } P_0/P)^2$

Les résultats de mesure de surface montrent que la surface spécifique de la bentonite est faible et que le traitement acide a permis l'augmentation de la valeur de celle-ci de façon appréciable.

### III - 2 - Les densités et volume poreux

#### III - 2 - 1 - Densité structurale

C'est la densité vraie du catalyseur, elle est déterminée par la méthode de picnometrie en phase liquide. Dans un picnomètre de volume V, on place un poids W de l'échantillon auquel on aura ajouté du toluène ou du benzène. On dégaze l'échantillon puis on pèse. La densité structurale est donnée par :

$$\rho_s = \frac{\text{Poids de l'échantillon}}{\text{volume réel de l'échantillon}} \quad \begin{matrix} W \\ V_r \end{matrix}$$

$V_r = \text{volume du picnomètre} - \text{volume du liquide}$

$$V_{liq} = \frac{\text{masse du liquide}}{\text{masse volumique du liquide}}$$

#### III - 2 - 2 - Densité apparente

Pour sa détermination, on utilise la méthode de picnometrie au mercure.

Un échantillon de catalyseur de masse W est placé dans un picnomètre de volume V ; On met le tout dans un dessiccateur et on fait le vide.

Rapidement on ajoute du mercure et on pèse le tout. La densité apparente sera donnée par :



$$\rho_a = \frac{\text{masse de l'échantillon}}{\text{volume du picnomètre} - \text{volume de mercure}} = \frac{W}{V - V_{Hg}}$$

$$V_{Hg} = \frac{\text{masse de mercure}}{\text{masse volumique de mercure}}$$

### III-2-3 - Volume poreux total

Le volume poreux total est déterminé à partir des densités structurale et apparente, il est donné par la formule :

$$V_{p.t.} = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s}$$

### III-2-4 - Résultats

Les résultats obtenus pour les deux échantillon de catalyseur sont donné par le tableau suivant

	densité structurale g/cm <sup>3</sup>	densité apparente g/cm <sup>3</sup>	Volume poreux total cm <sup>3</sup> /g
Bentonite sans traitement	2,125	0,837	0,724
Bentonite avec traitement	2,049	0,728	0,885

# Tableau - I -

## SURFACE AREA DATA AND COMPUTATION SHEET

Sample Identification S-T1 Date 21-02-23

Station \_\_\_\_\_ Flask No. \_\_\_\_\_ Outgas Temp. 155 °C Outgas Time 16.4 Min

$W_1$  \_\_\_\_\_ g  $H_1$  200.47 mm Hg  $X_1$  \_\_\_\_\_ ml  $P_s$  30.192 mm Hg  
 $W_2$  \_\_\_\_\_ g  $H_2$  126.47 mm Hg  $X_2$  \_\_\_\_\_ ml  $\alpha$  0.9998 (mm Hg)<sup>-1</sup>  
 $W_s$  4.8818 g  $T_s$  273 °K  $V_d$  22.75 ml  $S$  1.82 Å<sup>2</sup>

$T_i = \frac{307.2 + T_s}{2} = \frac{307.2 + 273}{2} = 290.1$  °K

$V_s = \frac{T_s}{H_2} \left[ \frac{V_d (H_1 - H_2)}{307.2} - \frac{3.65 H_2}{T_i} \right] = \frac{273}{126.47} \left[ \frac{22.75 (200.47 - 126.47)}{307.2} - \frac{3.65 \times 126.47}{290.1} \right] = 97.691$  ml

$A = \frac{0.031169 (V_d + X)}{W_s} = \frac{0.031169 (22.75 + 97.691)}{4.8818} = 0.6889$

$B = \frac{0.3593 V_s}{T_s W_s} + \frac{1.311}{T_i W_s} = \frac{0.3593 \times 97.691}{273 \times 4.8818} + \frac{1.311}{290.1 \times 4.8818} = 0.0266$

$C = \frac{0.3593 V_s \alpha}{W_s T_s} = \frac{0.3593 \times 97.691 \times 0.9998}{4.8818 \times 273} = 6.17 \times 10^{-3}$

$S_{CO_2} = \frac{0.2687 S}{(\text{slope} + \text{intercept})} = \frac{0.2687 \times 1.82}{(0.6889 + 0.0266)} = 30$  Å<sup>2</sup>/gm

$\alpha = 0.9998$

X	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>0</sub>	D P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub>	E P <sub>2</sub> P <sub>0</sub>	F P <sub>2</sub> <sup>2</sup> P <sub>0</sub>	G AxD	H B.E	J Cx F	V <sub>0</sub> /W <sub>s</sub> G-H-J	V Σ V <sub>0</sub> /W <sub>s</sub>	x P <sub>2</sub> /P <sub>1</sub>	y x/V(1-x)
	210.17	35.20	76.0	174.94	35.83	7264.1	3.4711	2.8571	0.0044	1.1316	1.1316		
	326.35	143.23	35.23	70.85	64.35	15080.1	2.1396	1.7000	0.0033	0.4213	1.6529		
	340.30	173.63	143.48	46.61	44.21	15171.5	1.1076	1.1759	0.0030	0.2221	1.8750		
	260.20	220.10	133.63	34.10	38.41	13005.1	1.038	0.5621	0.0033	0.1524	2.0274		

# Tableau - II

## SURFACE AREA DATA AND COMPUTATION SHEET

Sample Identification A-T Date 20-03-89

Station \_\_\_\_\_ Flask No \_\_\_\_\_ Outgas Temp. 60 °C Outgas Time 165 Min

$W_1$  \_\_\_\_\_ g  $H_1$  206.75 mm Hg  $\lambda_1$  \_\_\_\_\_ ml  $P_s$  21.192 mm Hg  
 $W_2$  \_\_\_\_\_ g  $H_2$  15.75 mm Hg  $\lambda_2$  \_\_\_\_\_ ml  $\alpha$  0.9998 (mm Hg)<sup>-1</sup>  
 $W_3$  1.218 g  $T_s$  290.2 °K  $V_d$  3.65 ml  $S$  1.2 Å<sup>2</sup>

$T_1 = \frac{307.2 + T_s}{2} = \frac{307.2 + 290.2}{2} = 298.7 \text{ °K}$

$V_s = \frac{V_d}{H_2} \left[ \frac{V_d (H_1 - H_2)}{307.2} - \frac{3.65 H_2}{T_1} \right] = \frac{3.65}{298.7} = 0.0122 \text{ ml}$

$A = \frac{0.001169 (V_d + X)}{W_s} = \frac{0.001169 (3.65 + 1.218)}{1.218} = 0.0013$

$u = \frac{0.3593 V_s}{T_1 W_s} + \frac{1.311}{T_1 W_s} = \frac{0.3593 \times 0.0122}{298.7 \times 1.218} + \frac{1.311}{298.7 \times 1.218} = 0.0003$

$C = \frac{0.3593 V_s \alpha}{W_s T_1} = \frac{0.3593 \times 0.0122 \times 0.9998}{1.218 \times 298.7} = 6.12 \times 10^{-3}$

$S_{CO_2} = \frac{0.2667 S}{(\text{slope} + \text{intercept})} = \frac{0.2667 \times 0.0003}{0.0003} = 50 \text{ m}^2/\text{gm}$   
 $\alpha = 0.9998$

X	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	C	D	E	F	G	H	J	V <sub>d</sub> /W <sub>s</sub>	V	x	y
				P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub> <sup>2</sup> P <sub>1</sub>	A/D	DXI	CxF	G-H-J	Σ V <sub>d</sub> /W <sub>s</sub>		
	210.00	31.47	0.02	178.53	6634.7	20372.2	30495.2	2.00	0.0001	1.215	1.215		
	220.00	31.47	0.02	188.53	6634.7	20372.2	30495.2	2.00	0.0001	1.215	1.215		
	235.43	31.47	0.02	203.96	6634.7	20372.2	30495.2	2.00	0.0001	1.215	1.215		
	260.14	31.47	0.02	228.67	6634.7	20372.2	30495.2	2.00	0.0001	1.215	1.215		

$$\log V = \text{ct} \left[ \left( RT \log \frac{P_2}{P_3} \right)^2 \right]$$

(a) = bentonite avec traitement  
 (b) = bentonite sans traitement

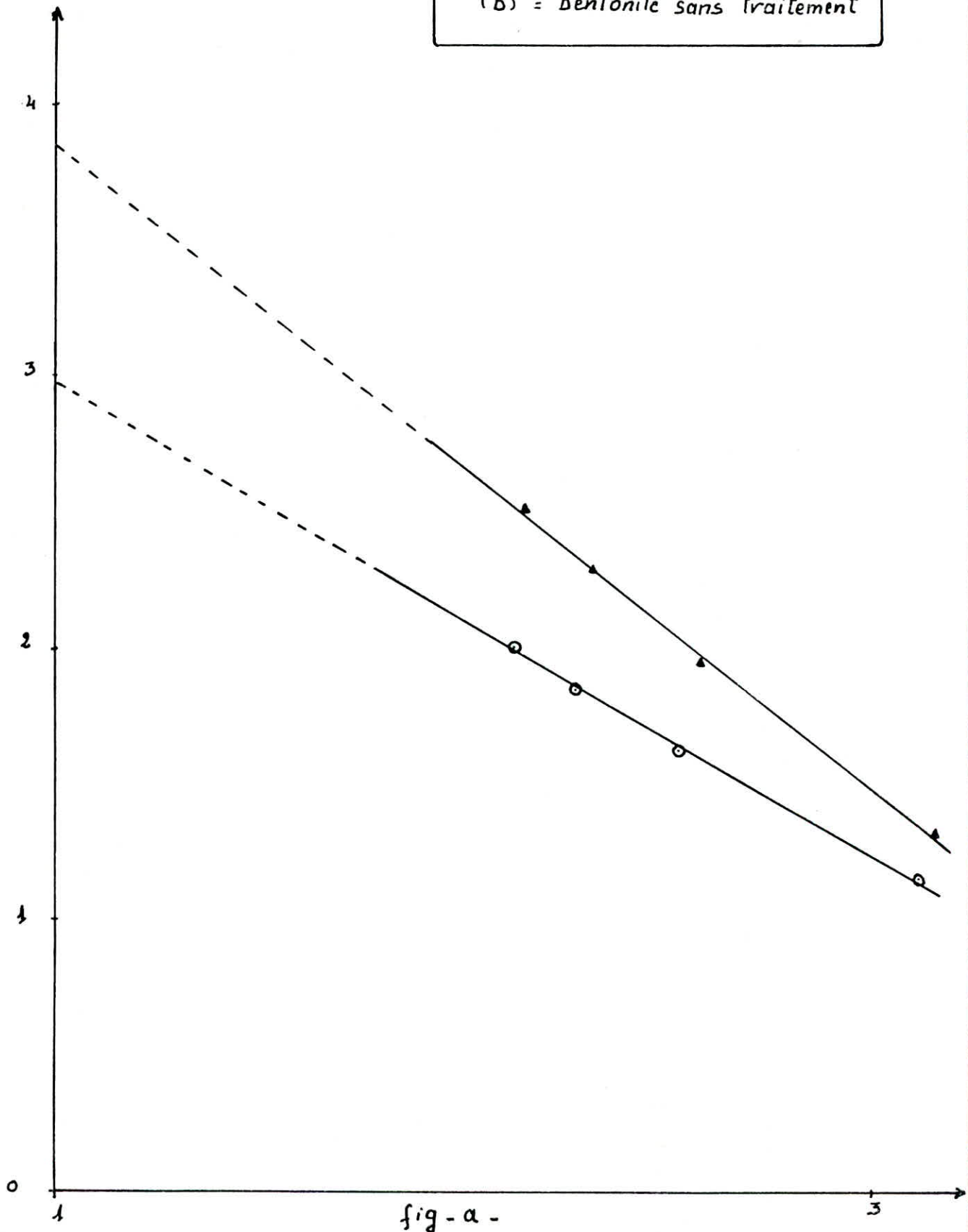


fig - a -

## B - Montage expérimental

### I - Description des éléments principaux de l'appareillage

#### I-1. Le réacteur

C'est l'élément principal du montage, il est constitué d'un tube en réfractaire sur lequel est enroulé une résistance électrique permettant le chauffage. L'enroulement est réalisé en spires espacées d'environ 3 mm l'une de l'autre, sur deux tronçons de fil amiante

Un calorifugeage à la laine de verre a été effectué sur toute longueur chauffante du tube

Les caractéristiques du four sont les suivantes

longueur totale du tube	:	508 mm
longueur chauffée	:	400 mm
Diamètre intérieur	:	18 mm
Diamètre extérieur	:	22 mm

Le profil de température à travers le four et le schéma de l'installation sont donnés par les figures - b:1 - et - b:2 -

#### I-2. La pompe

Nous avons utilisé une pompe doseuse dont le débit est contrôlé manuellement à l'aide de valves.

#### I-3. Les pièges pour gaz et liquides

Le produit liquide est recueilli dans un ballon à deux cols, placé dans un bain de glace, pour permettre la condensation des vapeurs.

Les gaz non condensables sont recueillis dans un flacon de Mariotte. Un système de Boy permet le recueillement des gaz et le maintien d'une pression atmosphérique.

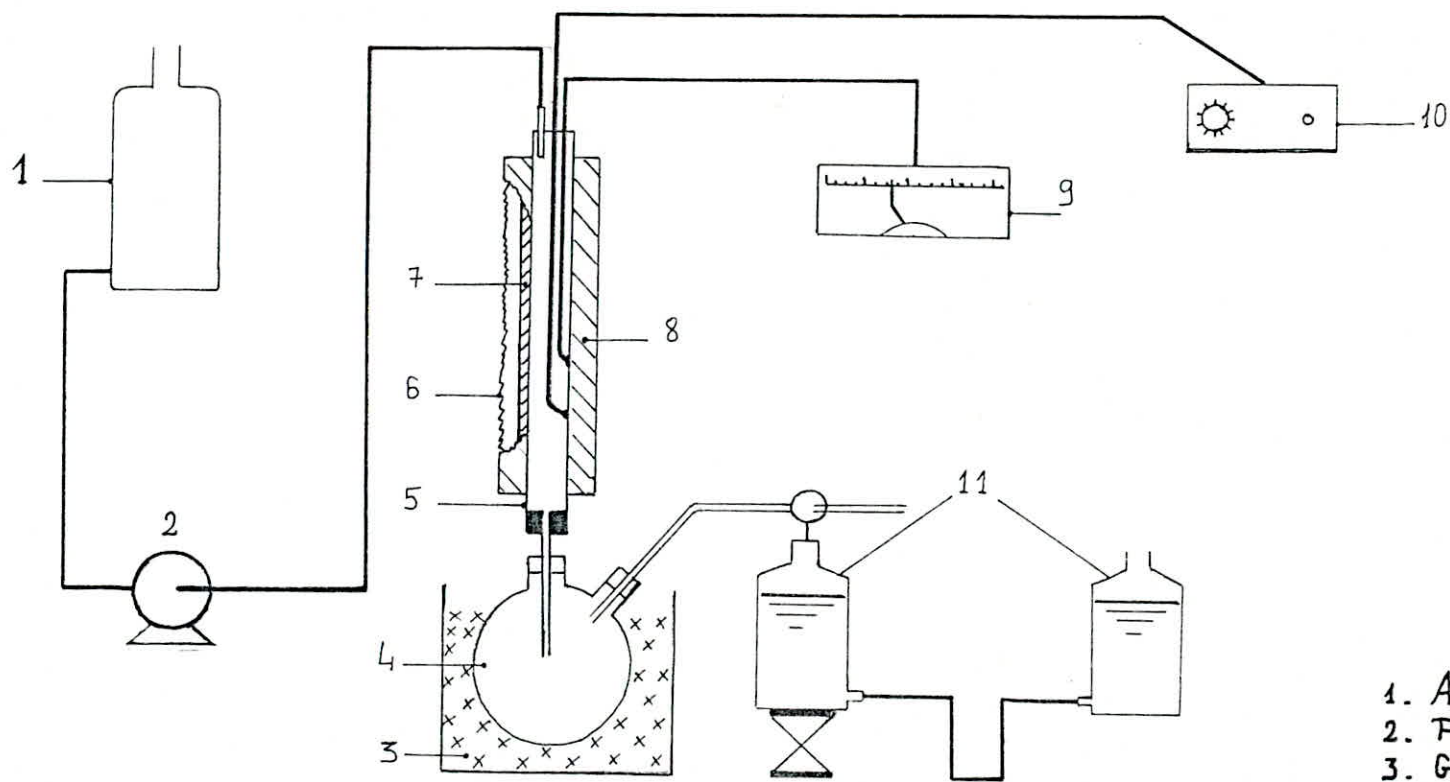
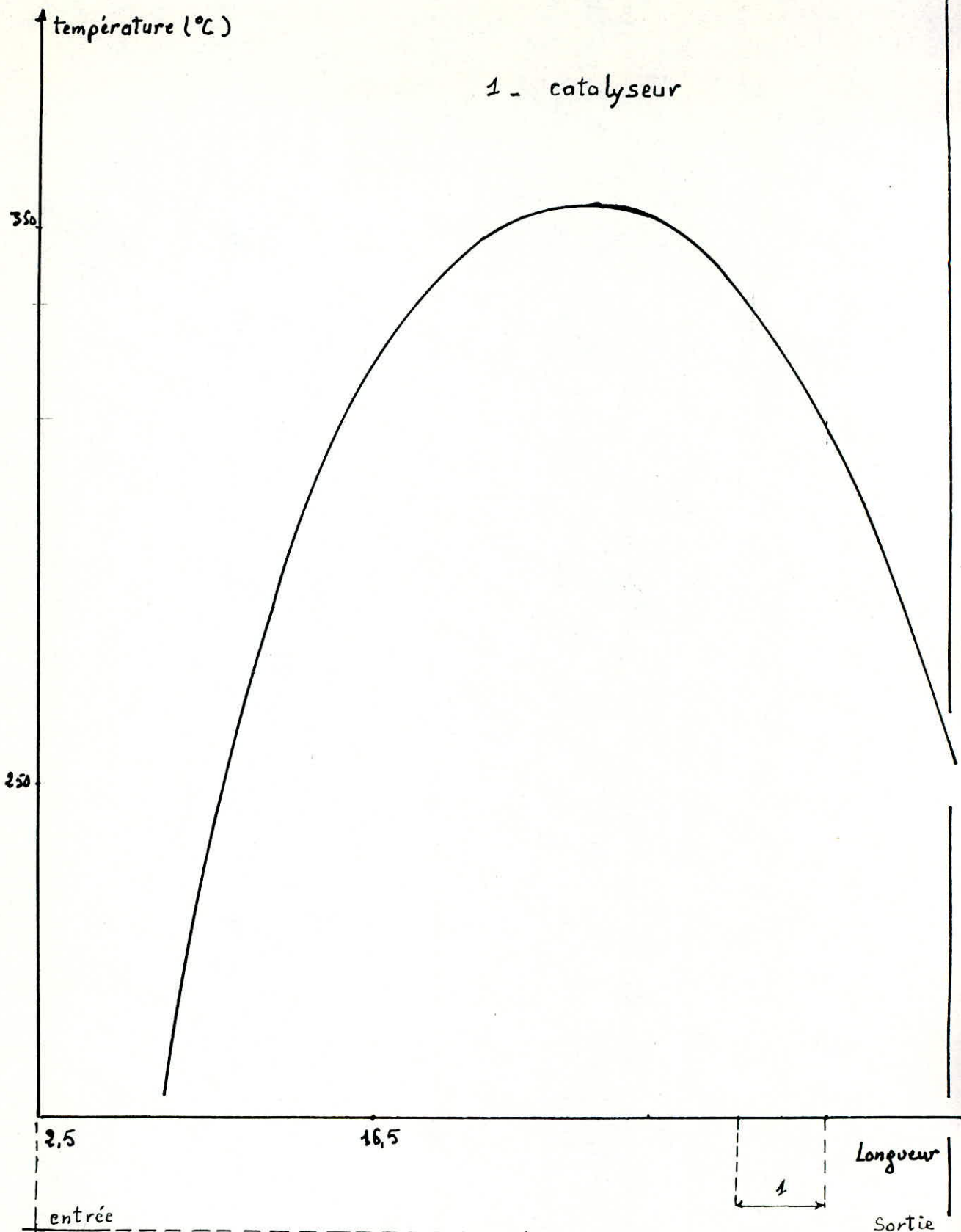


fig. b: 1

Schéma de l'installation

1. Alimentation
2. Pompe
3. Glace
4. Ballon pour recueillement des liquides
5. Tube en réfractaire
6. résistance de chauffage
7. fil amiante
8. laine de verre (calorifuge)
9. thermocouple
10. régulateur de température
11. flacons de Mariotte



Profil de température du four

fig - b : 2 -

## II - Mode opératoire

Pour chaque manipulation, nous avons adopté le schéma opératoire suivant :

Une charge  $m_0$  de catalyseur est introduite dans le réacteur entre deux lits de phase inerte figure - c -

On fait chauffer le four jusqu'à atteindre la température désirée et on essaiera de la maintenir à cette même valeur.

On actionne la pompe d'alimentation après avoir réglé la valeur du débit désiré

La charge passe dans le réacteur et traverse le lit catalytique où a lieu la réaction chimique.

Les produits de la réaction sont recueillis et les débits de liquide et de gaz sont mesurés .

les gaz recueillis sont à pression atmosphérique.

### II-1- Les paramètres opératoires

Les différents paramètres à varier durant les essais sont les suivants :

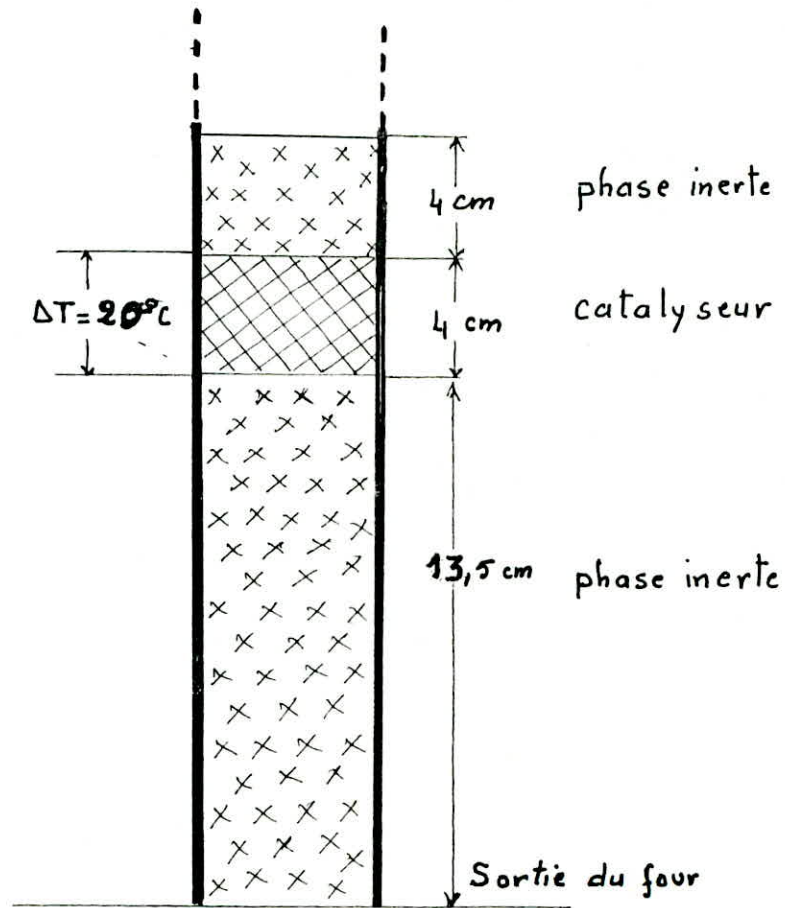
#### II-1-1- La température

On a choisi de travailler à trois "3" différentes qui sont :  
280 °C ; 320 °C ; 350 °C

Cet intervalle de température a été choisi de manière à favoriser la réaction de déshydratation qui a lieu, en présence de catalyseurs appropriés, entre 250 °C et 350 °C .

La régulation de la température n'est pas très précise vu qu'on a utilisé un variateur de tension qui ne permet pas d'avoir une valeur précise de température mais seulement de maintenir un intervalle de température dont l'écart est d'environ 15 °C autour de la valeur réellement désirée.





Disposition du catalyseur à l'intérieur du four

fig-c-

## II-1-2- Le débit

Le débit est contrôlé par le choix de la position de la valve, les valeurs de débit utilisées sont au nombre de quatre :

$$10,62 \cdot 10^{-3} \text{ l/h} \quad : \quad 21,24 \cdot 10^{-3} \text{ l/h} \quad : \quad 32,40 \cdot 10^{-3} \text{ l/h} \\ 46,8 \cdot 10^{-3} \text{ l/h} .$$

Ces valeurs de débit peuvent être maintenues constantes pour toute la durée de la manipulation.

## II-2- Charge utilisée

Le réactif de départ est l'alcool éthylique dont les caractéristiques sont :

$$\text{température d'ébullition } [^{\circ}\text{C}] \quad : \quad 78^{\circ}\text{C}$$

$$\text{masse volumique } [\text{g}/\text{cm}^3] \quad : \quad 0,798$$

$$\text{Pureté } [\%] \quad : \quad 99,8$$

La valeur de la pureté de l'éthanol est donnée par le fournisseur, la vérification a été faite par chromatographie

## III - Analyse des produits

La méthode d'analyse utilisée est la chromatographie en phase gazeuse, sur un appareil de marque PERKIN ELMER auquel est couplé un intégrateur de type PYE UNICAM  
Le détecteur est à conductivité thermique "catharomètre"

### III-1- Analyse des gaz

Les gaz sont analysés en utilisant une colonne présentant les caractéristiques suivantes :

$$\text{nature du matériau} \quad : \quad \text{Acier inox}$$

$$\text{diamètre intérieur} \quad : \quad 3 \text{ mm}$$

$$\text{longueur} \quad : \quad 2,4 \text{ m}$$

$$\text{phase stationnaire} \quad : \quad \text{Chromosorb-102 "80 ÷ 100 mesh"}$$

Les conditions de températures utilisées sont :

température de colonne	:	80 °C
température du détecteur	:	300 °C
température de la chambre d'injection	:	200 °C

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

### III - 2 - Analyse des liquides

Les produits liquides sont analysés sur une colonne dont la phase stationnaire est le polyéthylène glycol "P.E.G"

Les conditions de température prises sont :

température de colonne	:	100 °C
température du détecteur	:	300 °C
température de la chambre d'injection	:	200 °C

### IV - Choix de la V.V.H

La V.V.H. caractérise essentiellement le temps de séjour du réactif dans le réacteur ; elle est définie par :

$$V.V.H. = \frac{\text{Débit d'entrée de la charge}}{\text{volume de catalyseur}}$$

Le choix de la V.V.H. se base sur le choix du volume de catalyseur et les débits de la charge.

Vu le profil de température à travers le four donné par la figure, la hauteur de catalyseur a été fixée à 4 cm.

Le débit minimal de la charge est limité à  $10,62 \cdot 10^{-3}$  l/h.

C - Résultats, Calculs et interprétations.

I - Catalyseur à base de bentonite non traitée

Les résultats pour cette première série sont résumés dans les tableaux qui suivent :

Tableau -III-

V.V.H. =  $0,35 \text{ h}^{-1}$

température °C	débit volumique du liquide sortant $\ell/h$	% surfacique de l'éthanol dans le produit liquide
280	$9,00 \cdot 10^{-3}$	67,2
320	$6,55 \cdot 10^{-3}$	51,0
360	$6,33 \cdot 10^{-3}$	70,9

V.V.H. =  $0,85$

température °C	débit volumique du liquide sortant $\ell/h$	% surfacique de l'éthanol dans le produit liquide
280	$12,75 \cdot 10^{-3}$	70,3
320	$13,32 \cdot 10^{-3}$	58,7
360	$12,20 \cdot 10^{-3}$	45,6

V.V.H. =  $2,6 \text{ h}^{-1}$

température °C	débit volumique du liquide sortant $\ell/h$	% surfacique de l'éthanol dans le produit liquide
280	$28,26 \cdot 10^{-3}$	90,6
320	$27,36 \cdot 10^{-3}$	93,0
360	$23,50 \cdot 10^{-3}$	92,1

"suite tableau III -

V.V.H. 4.6

temperature °C	débit volumique du liquide sortant l/h	% surfacique de l'élkand dans le produit liquide
320	$48,44 \cdot 10^{-3}$	93,8
360	$42,84 \cdot 10^{-3}$	92,6

Tableau - IV -

taux de conversion (%)		V.V.H. h <sup>-1</sup>			
		0,35	0,85	2,6	4,6
Température °C	280	44,02	55,6	17,69	/
	320	67,92	62,6	20,90	7,04
	360	55,5	71,3	29,80	16,80

Les figures - A : 1, 2, 3, 4 - montrent les chromatogrammes obtenus pour l'analyse des gaz et liquides.

Une seconde expérience a été réalisée avec la bentonite non traitée, elle consiste à suivre le taux de conversion de l'alcool en fonction du temps.

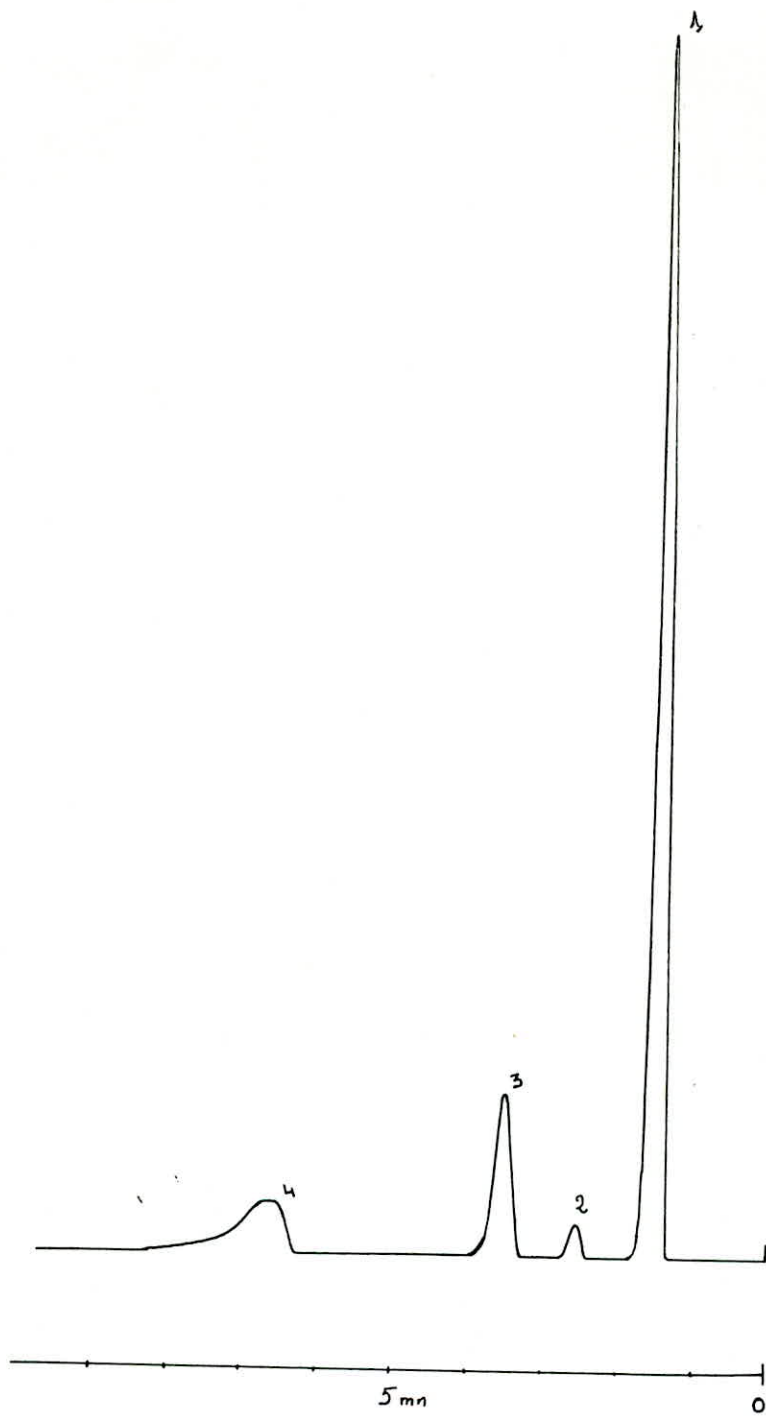
les résultats obtenus sont donnés par le tableau suivant

temps (mn)	5	10	15	20	30
% surfacique d'éthanol dans le produit	60,60	40,05	48,96	26,16	26,12
taux de conversion	54,5	69,96	63,43	80,38	80,41

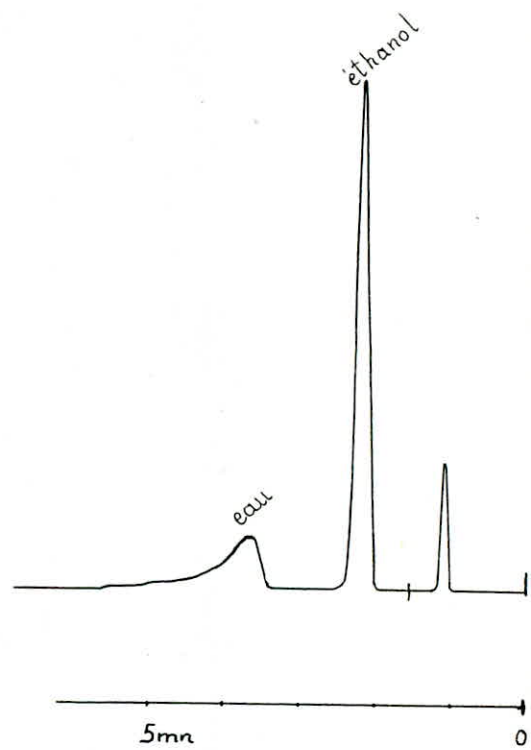
Les conditions choisies pour cette expérience sont :

$$T = 360^{\circ}\text{C}$$

$$V.V.H. = 0,85 \text{ h}^{-1}$$



Analyse des gaz

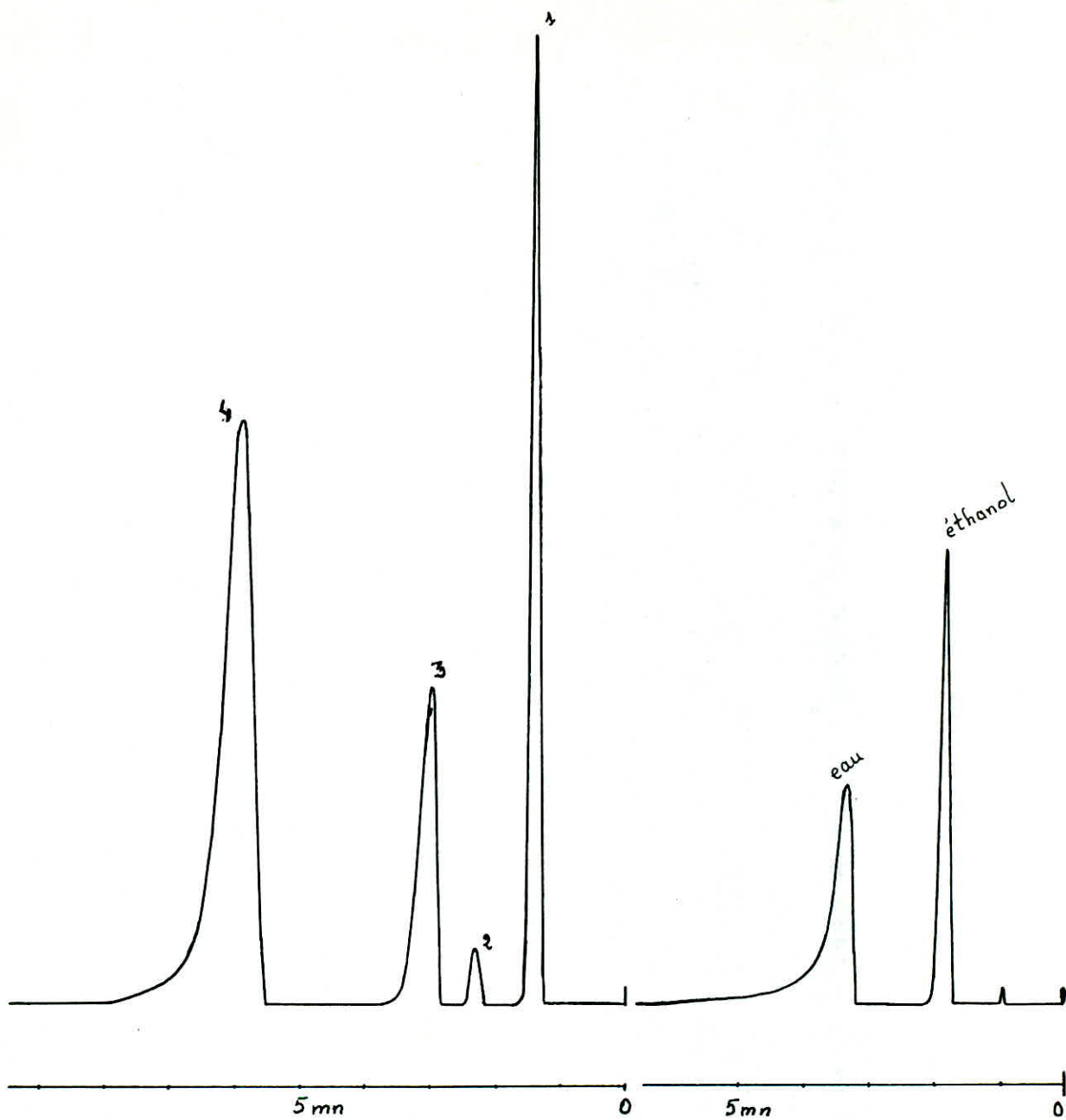


Analyse des liquides

température 280°C

V.V.H. = 0,35 h<sup>-1</sup>

fig - A: 1 -



Analyse des gaz

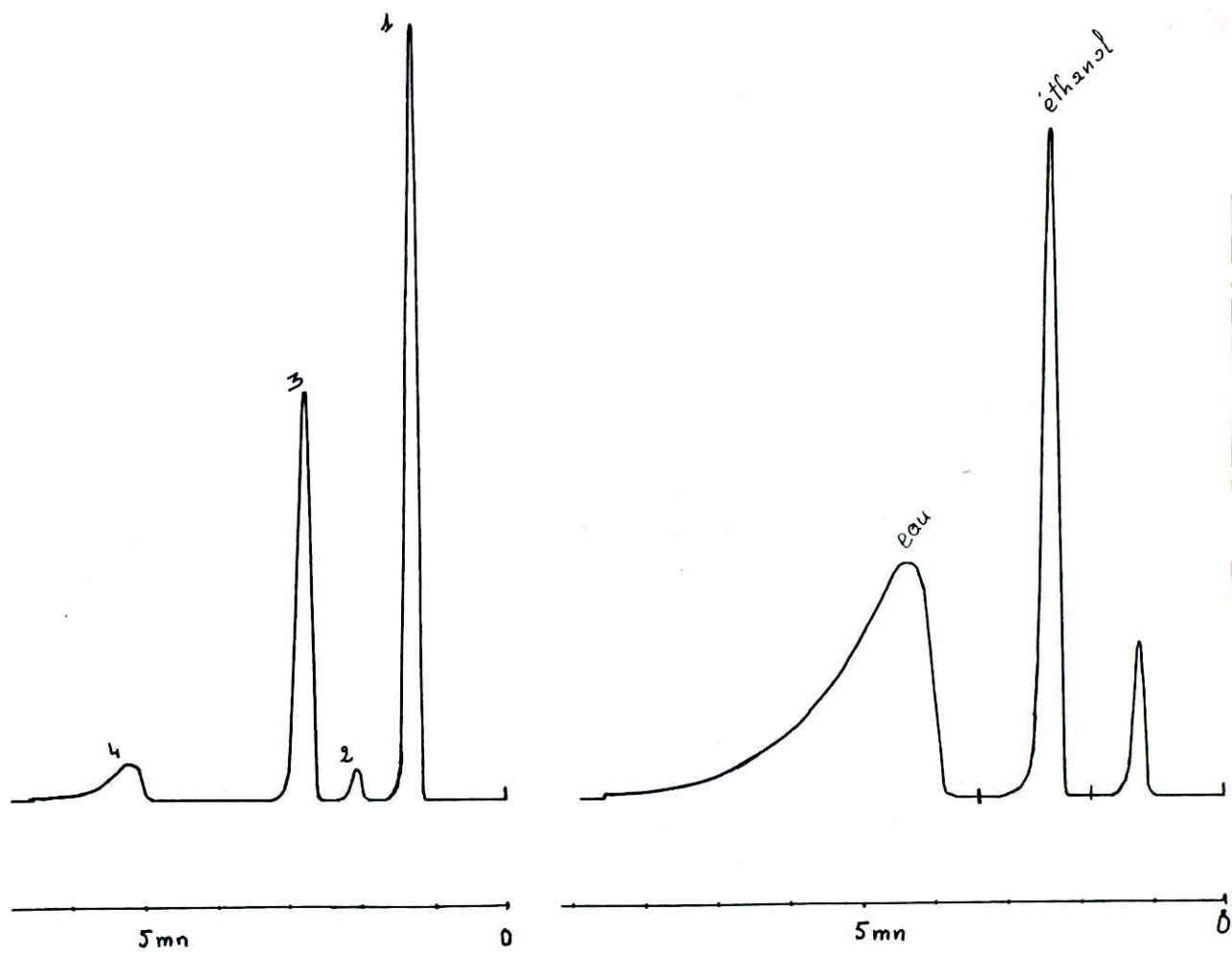
Analyse des liquides

température 360 °C

V.V.H. = 0,85 h<sup>-1</sup>

fig - A : 2 -





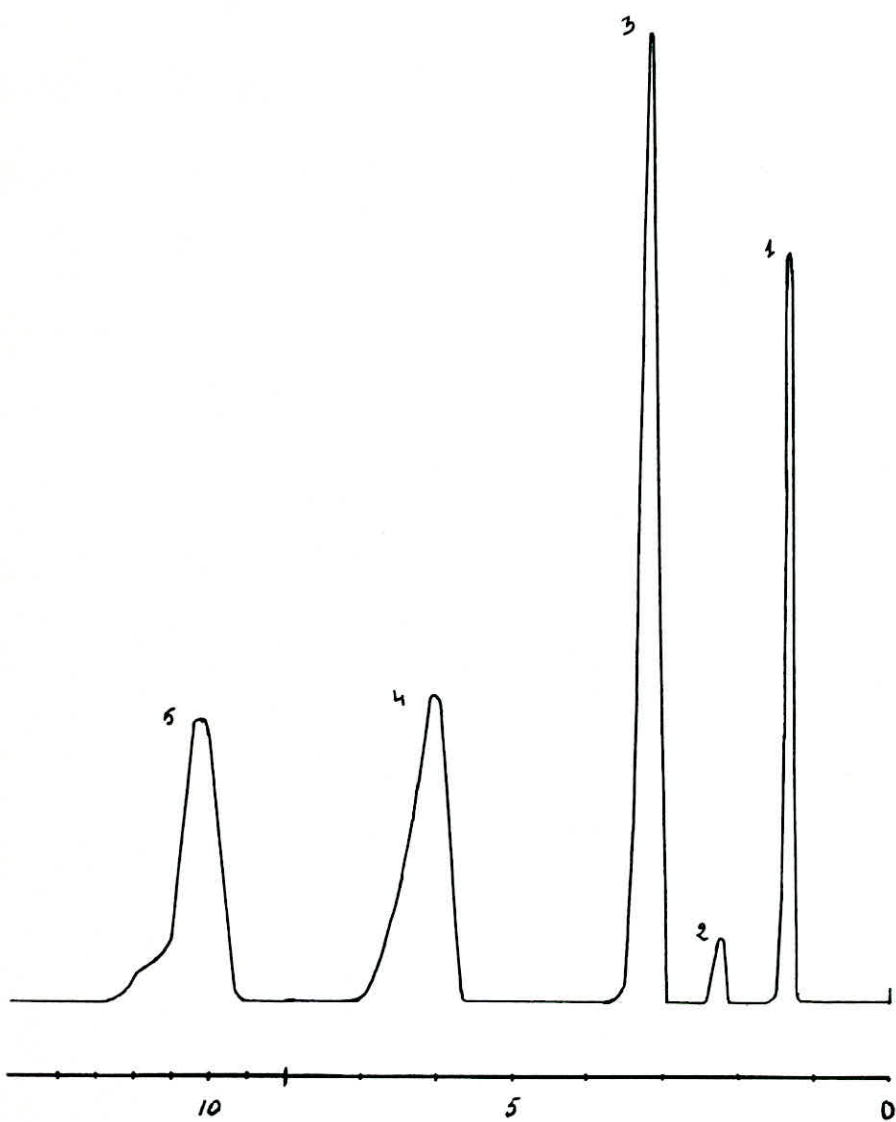
Analyse des gaz

Analyse des liquides

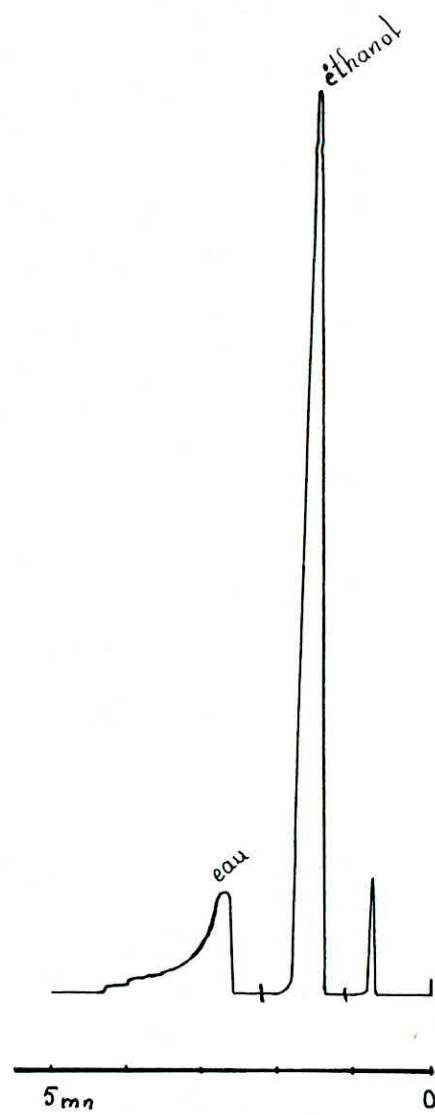
température 360 °C

V.V.H. = 2,6 h<sup>-1</sup>

fig - A : 3 -



Analyse des gaz



Analyse des liquides

température 360 °C

V.V.H. = 4,6 h<sup>-1</sup>

fig - A : 4 -

## II - Méthode de calcul

Vu le manque d'étalons nous permettant l'identification de tous les corps (liquides et gazeux), nous avons accentué notre étude sur les produits liquides vu que pour ces derniers, l'eau et l'éthanol ont pu être identifiés. Ces deux corps ne trouvent en proportions importante que celle du 3<sup>e</sup> liquide non identifié. Pour le calcul du taux de conversion, nous avons supposé que les facteurs de réponse des différents corps au détecteur sont approximativement identiques ce qui nous permet d'assimiler le pourcentage surfacique donné par l'intégrateur, à un pourcentage massique.

Le taux de conversion de l'éthanol, noté  $\alpha_{eth}$ , peut alors s'écrire

$$\alpha_{eth} = 100 - \% (S) \cdot \frac{m_s}{m_e}$$

$\% (S)$  = pourcentage surfacique

$m_s$  = débit massique du liquide sortant

$m_e$  = débit massique de la charge

## III - Interprétation

Les courbes d'isothermes tracées fig-d- montrent la variation du taux de conversion en fonction de la V.V.H.; Par l'augmentation de la V.V.H., les rendements devaient diminuer vu que le temps de séjour diminue, ce qui est observé sur les courbes d'isothermes à partir de la valeur de V.V.H. égale à  $0,85 \text{ h}^{-1}$ ; Cependant, pour les point à  $V.V.H. = 0,35 \text{ h}^{-1}$ , nous observons des valeurs de taux de conversions faibles, ceci pourrait provenir d'une éventuelle recombinaison des produits de la réaction pour redonner l'éthanol de départ. Il y a lieu de remarquer que le taux de conversion augmente avec

Isothermes  
taux de conversion = fct[V.V.H.]

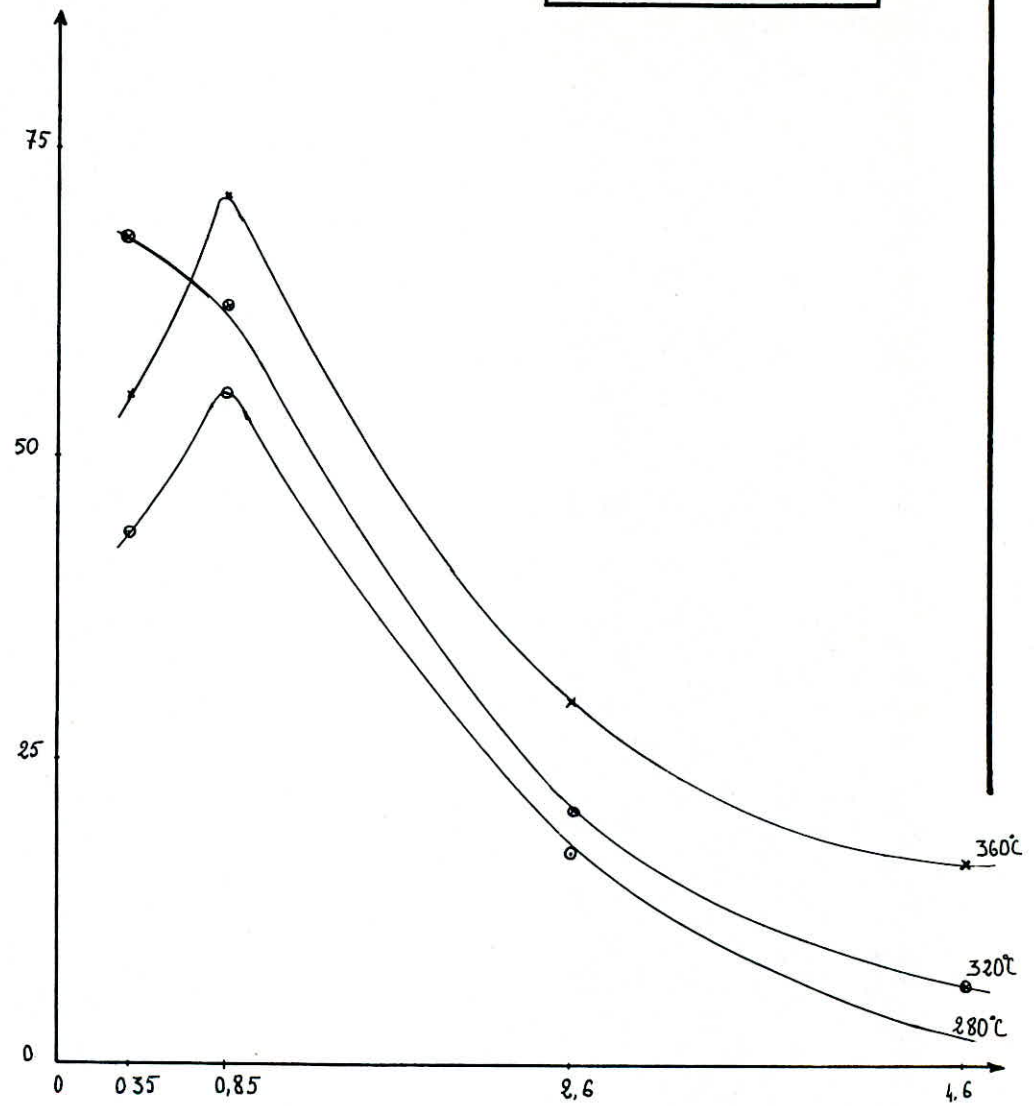


fig - d -

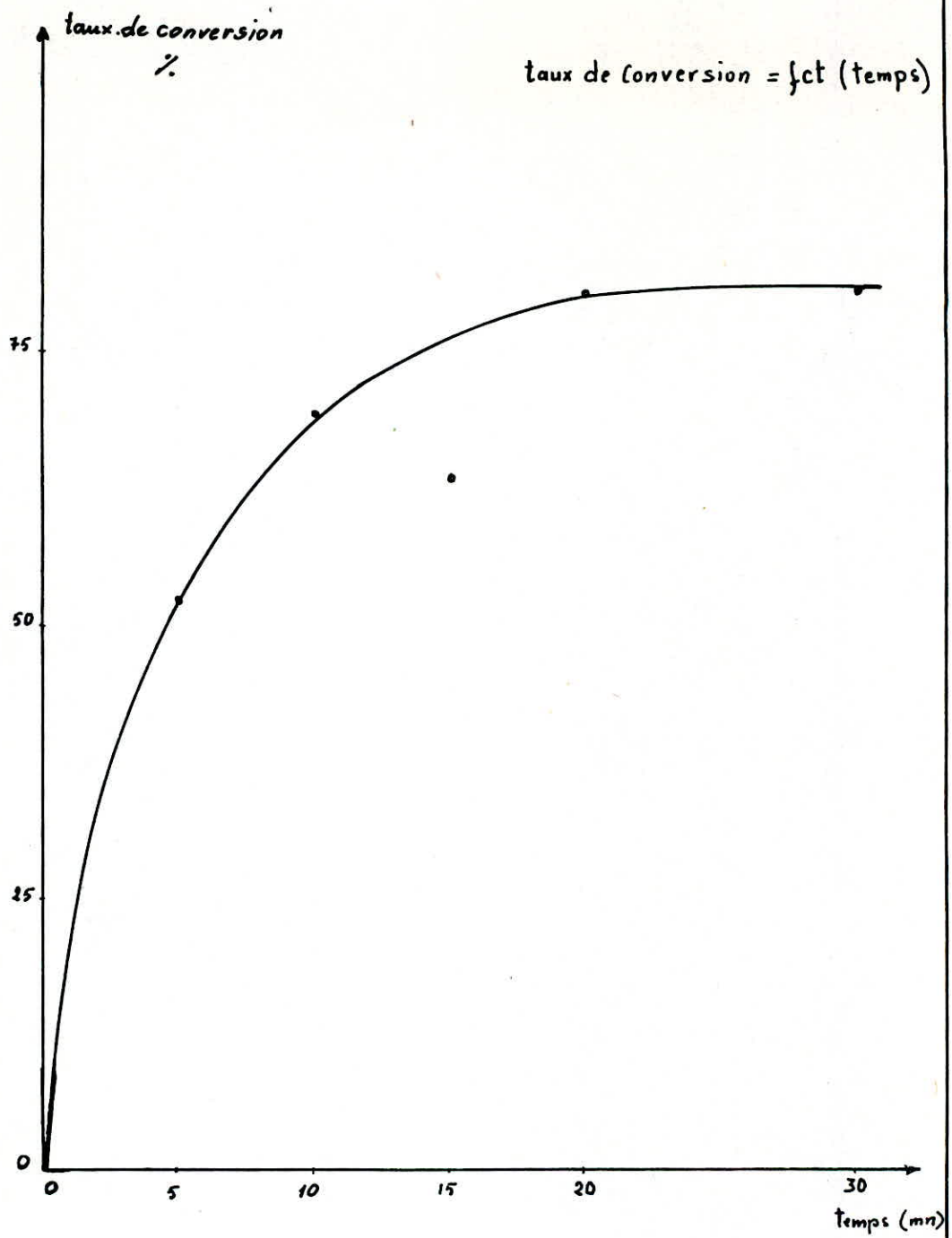


fig - e -

la température, le point à V.V.H. = 0,35 et  $T = 320^{\circ}\text{C}$  est peut être dû à une erreur de manipulation

La figure - e - donne l'évolution du taux de conversion en fonction du temps, le taux de conversion qui croît rapidement dès les premières minutes pour atteindre un palier entre 20 mn et 30 mn.

Le point à 15 mn peut provenir d'une erreur d'expérience vu qu'il est situé en dehors de la courbe.

#### IV - Catalyseur à base de bentonite traitée à l'acide

Les expériences réalisées dans ce cas, ont pour objectif de déterminer l'influence du traitement acide sur l'activité de la bentonite, pour cela seules les conditions optimales pour le cas de la bentonite brute ont été réalisées.

les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableaux qui suit.

Tableau - V -

Température =  $360^{\circ}\text{C}$

V.V.H. ( $\text{h}^{-1}$ )	débit volumique du liquide sortant $\text{l/h}$	% surfacique de l'éthanol ds. le liquide	taux de conversion
0,35	4,75	40,0	81,6
0,85	6,05	31,9	89,9
2,6	19,80	61,8	58,6

## V - Interpretation

La figure - f - nous donne l'évolution du taux de conversion en fonction de la V.V.H. ; l'isotherme tracée pour le catalyseur traité à l'acide est de la même forme que celles des expériences menées à différentes V.V.H. pour la bentonite non traitée, mais nous remarquons une élévation du taux de conversion.

Cette augmentation peut s'expliquer par le fait que le traitement acide a permis la fixation d'ions  $H^+$  sur la bentonite, et tel qu'il a été décrit par BREMNER (6), le mécanisme de deshydratation des alcool fait intervenir des ions  $H^+$  fournis par le catalyseur à la molécule d'alcool et formation de l'ion carbonium.

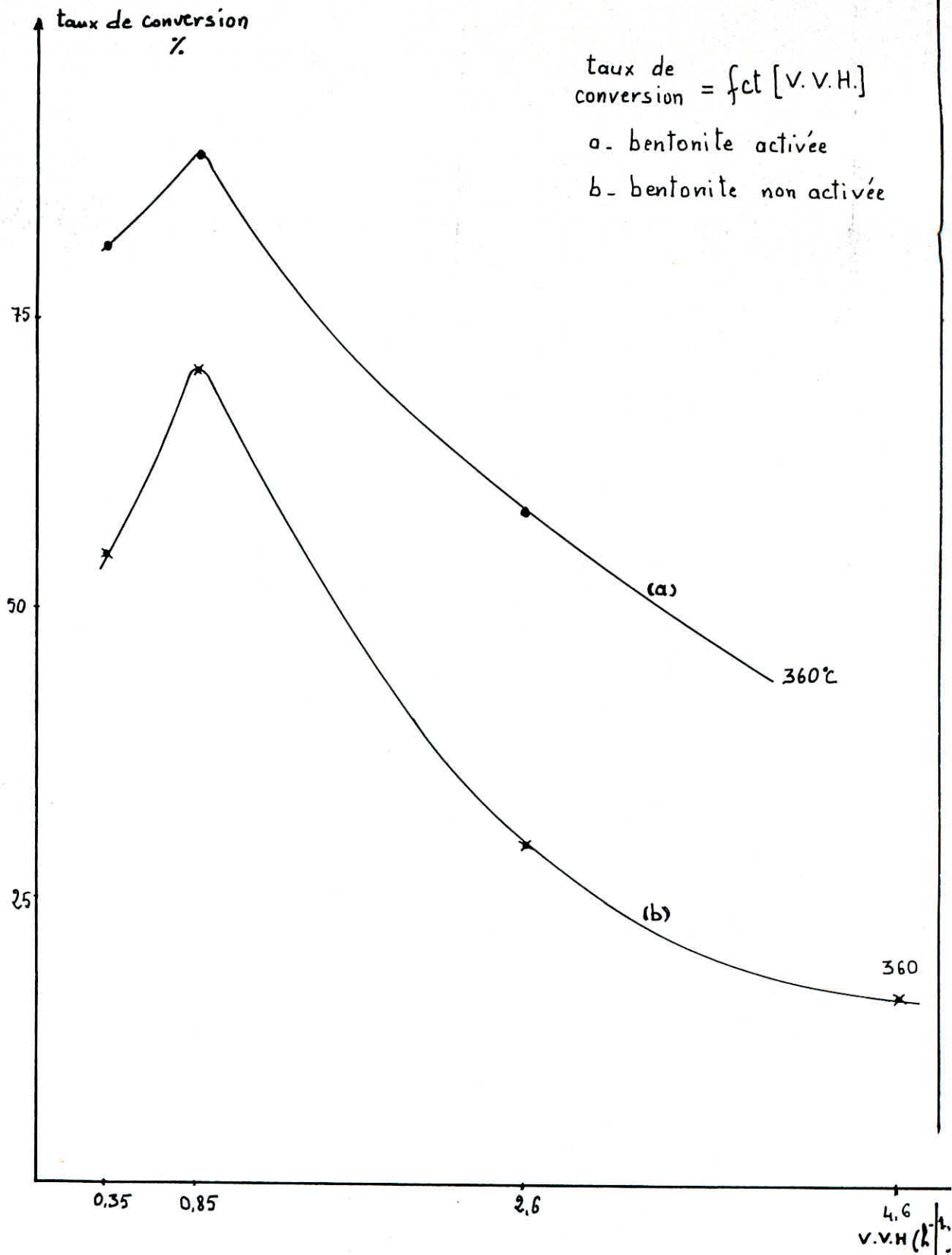


fig - f -



## D - Conclusion

Nous avons réalisé une série d'expériences avec une bentonite naturelle et nous nous sommes intéressés à l'évaluation du taux de conversion de l'éthanol, le second test effectué pour la bentonite consiste à étudier l'influence du traitement acide sur le taux de conversion.

Nous tenons à signaler que le test sans catalyseur n'a pas été réalisé,

Les résultats obtenus pour les deux types de catalyseurs présentent des valeurs élevées du taux de conversion, ceci peut être attribué au fait d'avoir assimilé les pourcentages surfaciques à des pourcentages massiques sans tenir compte des facteurs de réponse au détecteur des différents corps qui ont été considérés comme identiques.

Les performances du four réalisé ne peuvent donc pas être évaluées de manière précise et rigoureuse, mais nous pouvons dire que les résultats peuvent être acceptables

Pour l'évolution des paramètres opératoires, nous remarquons que les taux de conversion diminuent avec l'augmentation de la V.V.H., ce qui paraît logique étant donné que les grandes valeurs de V.V.H. désignent de faibles temps de séjour ce qui ne permet pas aux réactifs de rester plus longtemps en contact pour pouvoir réagir entre eux.

Par contre, nous remarquons que l'augmentation de température pour une V.V.H. donnée favorise la réaction.

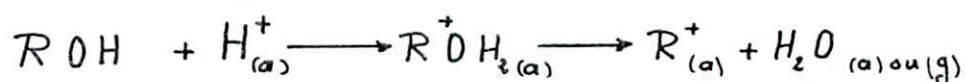
D'après les tableaux de valeurs recueillis, nous remarquons la diminution du débit volumique du produit liquide, ce qui laisse penser que l'augmentation de la température favorise la formation de produits légers (hydrocarbures gazeux) qui peut

être dû à un cracking.

Il est également à signaler que les expériences réalisées ont été menées pour un temps moyen de 15 mn; Le palier donnant l'activité maximale du catalyseur n'est pas encore atteint pour cette valeur de 15 mn, mais les résultats restent comparables.

L'expérience réalisée avec le catalyseur de bentonite traitée à l'acide montre l'augmentation du taux de conversion par rapport à celui obtenu pour la bentonite naturelle aux mêmes conditions de travail.

Cette constatation nous laisse apparemment soutenir l'hypothèse ou théorie de BREMNER (6) sur la deshydratation des alcools dont le mécanisme suggéré est le suivant :



L'hypothèse de BODSWELL et DILWORTH (5) qui attribuent l'activité de l'alumine à l'existence à sa surface d'un film d'eau dissocié en ions "H<sup>+</sup>" et "OH<sup>-</sup>" intervenant simultanément peut être une explication valable pour décrire l'activité catalytique de la bentonite pour la réaction de décomposition des alcools. Ceci aurait pu être vérifié si nous avions travaillé avec différents catalyseurs traités à différentes concentrations d'acide.

## Bibliographie

- (1) - S.E. CHITOUR ; Chimie des surfaces, introduction à la catalyse  
O.P.U 1981 2<sup>nd</sup> édition
- (2) - GERMAIN ; Catalyse hétérogène  
éd. Dunod 1954
- (3) - P. BRUN ; Catalyse et catalyseurs en chimie organique  
ed. Masson 1970
- (4) - K. TAMARU ; Dynamic heterogeneous catalysis  
Academic press 1978
- (5) - GRIGNARD ; Précis de chimie organique  
éd. Masson 1958
- (6) - EMMETT ; Catalysis fundamental principles  
Reinold publishing corporation 1955
- (7) - EMMETT ; Catalysis then and now  
Franklin publishing company 1965
- (8) - BENDJAMA ; Etude des bentonites Algériennes .  
E.N.P . G. chimique . (Thèse magistère) 1981
- (9) - DEMRI ;  
E.N.P. G. chimique . (Thèse magistère) 19
- (10) - CLAUDEL ; Catalyse au laboratoire et dans l'industrie  
ed. Masson 1967
- (11) - LE PAGE ; Catalyse de contact  
ed. Technip 1985
- (12) - J.S. SMITH ; Chemical engineering kinetic  
ed. Mc. Graw Hill 1984
- (13) - HOUGEN - WATSON ; Chemical process principles  
ed. John Wiley 1964
- (14) - DELMON ; Introduction à la catalyse hétérogène  
ed. Technip

- (15) - L. THOMAS ; Catalytic process and proven catalysts  
Academic press 1970
- (16) - S. CAILLERE ; Minéralogie des argiles  
ed. Masson 1963
- (17) - I. P. MUKHLYONOV ; A practical course in chemical technology  
ed. MIR 1982
- (18) - Journal of catalysis ; 49 , 174-188 1977  
Academic press

