

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

21/89

وزارة التعليم العالي
Ministère de l'Enseignement Supérieur

1EX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : GENIE - CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
«O»
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etudes

Sujet

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION
DE DESHYDROGENATION DE L'ISOPROPANOL
SUR CATALYSEUR MIXTE (Cu - Cr)

Proposé par:

M: S. HADDOUM

Etudié par:

S. K. REBBAS

Dirigé par :

S. HADDOUM

Promotion : 1988 - 1989

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

«O»

وزارة التعليم العالي
Ministère de l'Enseignement Supérieur

«O»

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

«O»

Département : **GENIE - CHIMIQUE**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etudes

Sujet

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION
DE DESHYDROGENATION DE L'ISOPROPANOL
SUR CATALYSEUR MIXTE (Cu - Cr)

Proposé par:

S. HADDOUM

Etudié par:

S. K. REBBAS

Dirigé par :

S. HADDOUM

Promotion : 1988 - 1989

Membres du Jury

- Président : M^R R. BELABBES Professeur à l'E.N.P.
- Examineurs : M^{me} N. MESBOUA maître de conférence à l'E.N.P.
- M^{me} S. HADDOUM maître assistante à l'E.N.P.
- M^R T. AHMED ZAÏD maître assistant à l'E.N.P.

Avant propos



Le travail qui fait l'objet de ce projet de fin d'étude a

été réalisé au laboratoire du département génie-chimique de l'école nationale polytechnique sous la direction de madame S. HADDOUM maître assistante au département génie-chimique, qu'elle trouve ici l'expression de mes remerciements.

Que monsieur S.E. CHITOUR, professeur à l'EN.P., me permette de lui présenter l'expression de mes sincères remerciements et ma respectueuse gratitude pour les conseils et encouragements qu'il m'a prodigué.

J'exprime également mon profond respect et mes sincères remerciements à monsieur R. BELABBES, professeur à l'EN.P. pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury

Mes plus vifs remerciements vont à madame N. MESBOUA, maître de conférence, et à monsieur T. AHMED-ZAÏD maître assistant à l'EN.P. pour avoir voulu participer au jury

Dédicaces

- A la mémoire de madame N. KERBACHI
- A mes parents
- A Fares
- A mes sœurs , mes beaux frères
et ma nièce Nassima
- A mes frères
- A mes cousines Samia et Fadila
- A tous mes amis(ies)

Je dédie ce modeste travail

Ministère de l'enseignement supérieur
Ecole nationale polytechnique
Département : génie - chimique
Promotrice : S. HADDOUM
Elevé ingénieur : S.K. REBBAS

وزارة التعليم العالي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
دائرة الهندسة الكيميائية

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع : تفاعل ازالة الهيدروجين للبروبانول-2 على محفز Cr-Cu
المختص : تتعلق هذه الدراسة بتحضير محفز الاكسيد المزوج (كروم - نحاس) (90-10) ،
ثم تجربة هذا المحفز في تفاعل ازالة الهيدروجين من البروبانول-2 ، ودراسة
تأثير الشروط العملية على نسبة التحويل للتفاعل .

Sujet : Réaction de deshydrogénation du propanol-2 sur catalyseur (Cr-Cu)

Résumé : Cette étude a porté sur la préparation d'un catalyseur mixte à base de cuivre et de chrome (Cr-Cu) dans le rapport volumique (90-10). Le catalyseur a été testé dans la réaction de deshydrogénation de l'isopropanol en acetone tout en étudiant l'influence des conditions opératoires sur le taux de conversion de la réaction

Abstract : Deshydrogenation of propanol-2 on Cr-Cu catalysts

This project consist in preparation of mixed oxide catalyst with the following formulation (Cr-Cu) (10-90). This catalyst have been tested in the deshydrogenation of the propanol-2 in pointing out the influence of the operating condition on the conversion rate of the reaction

Table des matieres

Introduction

CH - I - Catalyse et catalyseurs

I - Catalyse

II - Catalyseurs

II - 1 - Définition

II - 2 - Classification des catalyseurs

II - 2 - 1 - Les catalyseurs métalliques

II - 2 - 2 - Les oxydes métalliques

II - 3 - Types de réactions catalysées

II - 4 - Principales propriétés d'un catalyseur

CH - II - Deshydrogenation catalytique des alcools

I - Généralités

II - Deshydrogenation des alcools primaires

III - Deshydrogenation des alcools secondaires

III - 1 - Deshydrogenation de l'isopropanol

III - 2 - Etude cinétique de la deshydrogenation
du propanol : mécanisme réactionnel.

CH - III - Partie expérimentale

I - Préparation des catalyseurs

I - 1 - Préparation du catalyseur à base de
cuivre et de chrome

II - Operation test

II - 1 - Appareillage utilisé

II - 2 - Mode opératoire

II - 3 - Analyse des produits de la réaction

II - 3 - 1 - Conditions opératoires

II - 3 - 2 - Conditions optimales de séparation

CH - IV - Résultats et interprétation

I - Caractéristiques du catalyseur

I - 1 - Aire spécifique

I - 2 - Densités

I - 3 - Spectroscopie infra-rouge

II - Essais préliminaires

II - 1 - Réaction en absence de catalyseur

III - Operation test

III - 1 - Influence de la masse catalytique

III - 2 - Influence du débit

III - 3 - Influence de la température

III - 4 - Evolution de la réaction au cours
du temps

III - 5 - Détermination de l'énergie
d'activation

CH - V - Conclusion

Introduction

Les réactions de deshydrogénation revêtent en chimie organique une importance capitale, elles interviennent dans de très nombreux procédés industriels d'intérêt économique primordial (1)

Généralement, les réactions conduites en phase gazeuse font toutes intervenir un catalyseur, qui permet d'obtenir des vitesses de réaction appréciables à des températures peu élevées, et d'augmenter le taux de conversion en limitant les réactions secondaires.

Le but de notre travail consiste à préparer un catalyseur mixte (Cr - Cu) et de le tester dans la réaction de deshydrogénation de l'alcool isopropylique.

CHAPITRE .I. Catalyse et catalyseurs

I - Catalyse

La catalyse traduit une interaction chimique intermédiaire entre les réactifs et le catalyseur qui fournit ainsi un nouveau chemin réactionnel par lequel les réactifs finissent par se transformer en produits de la réaction. Ce chemin réactionnel modifié par la présence du catalyseur est souvent plus complexe que celui suivi par les réactifs en l'absence de catalyseur, mais les hauteurs de barrières d'énergie de ces étapes sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaires d'une même réaction globale non catalysée.

On distingue deux grands types de catalyse :

- La catalyse homogène : Qui est caractérisée par le fait que le catalyseur est présent dans la phase où s'effectue la réaction
- La catalyse hétérogène : Qui est beaucoup plus utilisée, dans ce cas, le catalyseur appartient à une phase distincte de celle où se produit la réaction.

La catalyse hétérogène correspond surtout au cas particulier où le catalyseur mis en œuvre est un solide, constituant ainsi une phase distincte du milieu réactionnel gazeux, liquide ou mixte.

La granulométrie du catalyseur peut varier de quelques dizaines de microns au centimètre.

Pour être transformées, les molécules doivent entrer en contact avec le catalyseur, d'où le nom de catalyse de contact souvent donné à la catalyse hétérogène. Le processus catalytique implique alors les trois étapes schématisées sur la figure n°1 :

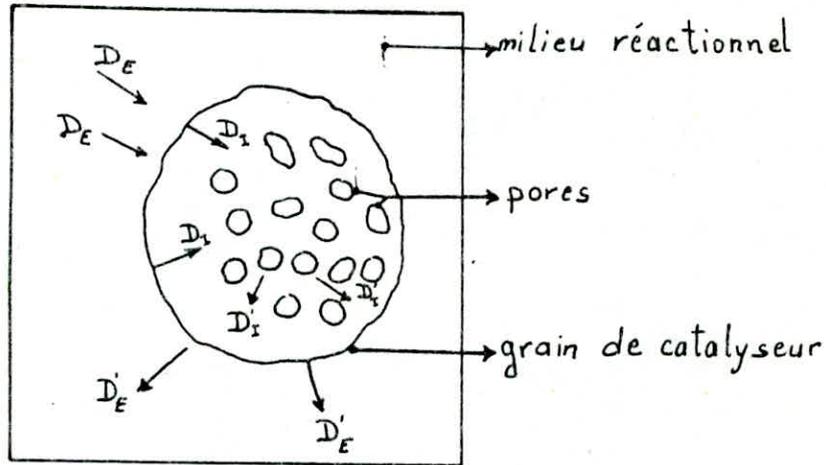
- 1 - Diffusion des réactifs présents dans le milieu réactionnel vers la surface du catalyseur
- 2 - Réaction catalytique en surface du catalyseur
- 3 - Diffusion des produits de la réaction depuis la surface du catalyseur vers le milieu réactionnel.

Selon la théorie de Langmuir-Hinshelwood, la réaction catalytique a lieu à la surface du catalyseur en phase dite « adsorbée », et on distingue généralement trois étapes pour la réaction catalytique elle-même « fig-2. »

- 1 - Adsorption chimique des réactifs.
- 2 - Réaction superficielle (souvent en plusieurs étapes)
- 3 - Désorption des produits de la réaction

Ces trois étapes peuvent être équilibrées. L'adsorption et la désorption le sont généralement, mais ne constituent pas l'étape lente de la réaction catalytique ; on considère en effet que les équilibres

Processus catalytique



Processus de diffusion externe et interne au grain de catalyseur, précédant ou suivant la réaction de surface

D_E = Diffusion extragranulaire des réactifs

D_I = Diffusion intragranulaire des réactifs

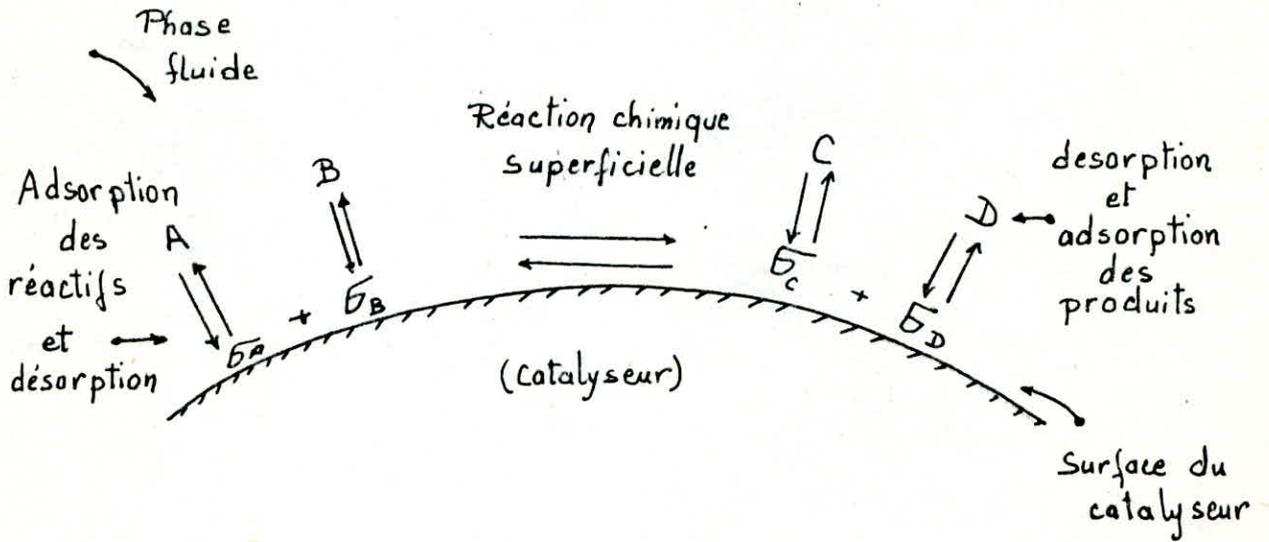
D'_E = Diffusion extragranulaire des produits

D'_I = Diffusion intragranulaire des produits

Les phénomènes diffusionnels mis en cause sont identiques sur réactifs et produits

figure n°1.

Réaction catalytique



Le catalyseur solide agit par sa surface
et non pas par sa masse

figure n° 2.

d'adsorption - désorption sont toujours établis et infiniment rapides face aux transformations chimiques.

Le catalyseur solide agit donc par sa surface et non pas par sa masse, de sorte que la vitesse de la transformation ne sera pas proportionnelle à la masse, mais à la surface accessible aux réactifs.

A la surface externe du grain de solide dans le cas d'un catalyseur non poreux, s'ajoute pour un catalyseur poreux, la surface interne qui est sans commune mesure avec la précédente.

La surface spécifique des catalyseurs peut varier de quelques m^2/g à plusieurs m^2/g

II - Catalyseurs

II - 1 - Définition

Un catalyseur est par définition une substance minérale ou organique qui déplace un équilibre chimique en augmentant la vitesse des réactions dans un sens ou dans un autre

II - 2 - Classification des catalyseurs

On divise les masses de contact en deux grandes familles

1 - Les catalyseurs métalliques, dont la phase active est un métal

2 - Les autres catalyseurs dont la phase active est le plus souvent un oxyde ou un sulfure métallique

Si on s'intéresse aux propriétés électroniques de la phase active, on classe les catalyseurs en trois groupes

1 - Les conducteurs

2 - Les semi-conducteurs

3 - Les isolants

Cette classification reste arbitraire car rien ne permet de distinguer un mauvais semi-conducteur d'un mauvais isolant

II - 2 - 1 - Les catalyseurs métalliques

On distingue les catalyseurs monométalliques et les catalyseurs polymétalliques. Ces derniers sont généralement des catalyseurs bimétalliques supportés qui révèlent une grande importance industrielle. Les alliages ont été très étudiés dans le passé, tant du point de vue de la structure, que du point de vue de l'activité catalytique

II - 2 - 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 leur multiples

propriétés tant chimique que physique

Le même oxyde, pourra, pour un certain type de réaction n'être qu'un support et la substance active proprement dite pour un autre. Dans le cas de réactions complexes, l'oxyde ou le mélange d'oxydes devra son activité et sa sélectivité à la fois, à certaines de ses propriétés chimiques ou à leur ensemble, et à certaines propriétés physiques. La plupart des études fondamentales ont porté sur des oxydes simples généralement non supportés. L'industrie utilise plus généralement des mélanges supportés ou non dont il a été auparavant étudié toutes les caractéristiques.

II - 3 - Types de réactions catalysées

Les différents catalyseurs cités plus haut catalysent des réactions spécifiques, sans que la frontière soit pour autant bien définie. Le tableau n° I présente les trois groupes de catalyseurs solides : métaux ; oxydes semi-conducteurs ; oxydes isolants, et les familles de réactions qu'ils peuvent catalyser.

| Classe des solides | Famille des réactions | Exemples |
|--|--|---|
| <p>Métaux : conducteurs</p> | <p>Hydrogénation Deshydrogénation Hydrogenolyse Oxydation</p> | <p>Fe ; Co ; Ni R ; Rh ; Pd ; Pt Ag ; Cu ; Zn</p> |
| <p>Oxydes et sulfures métalliques : Semi-conducteurs</p> | <p>Oxydation Réduction Hydrogenation Désulfuration Deshydratation</p> | <p>NiO ; CuO ; ZnO CoO ; Cr₂O₃ WS₂ MoS₂ NO₃S₈ Co₃S₈</p> |
| <p>Oxydes isolants et acides</p> | <p>Hydratation Deshydratation Isomérisation Polymérisation Alkylation Cracking</p> | <p>Zéolithes échangées SiO₂ ; Al₂O₃ SiO₂ ; MgO Al₂O₃ + (Cl + F)</p> |

Tableau - I -

II - 4 - Principales propriétés d'un catalyseur

Nous distinguons les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur

a > L'activité

On définit l'activité catalytique comme l'accroissement relatif de la vitesse de réaction. Une bonne activité permet d'atteindre des taux de transformations acceptables dans les conditions aussi économiques que possible : basse pression ; basse température

b > La sélectivité

Une bonne sélectivité permet d'avoir de bons rendements du produit désiré en réprimant les réactions parasites, concurrentes et consécutives.

La texture du catalyseur (en particulier, volume poreux et répartition poreuse) devra être optimisée pour atténuer les interventions des limitations diffusionnelles, qui dans le cas des réactions consécutives provoquent rapidement la chute de la sélectivité

c > La stabilité

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre.

En effet, ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inaltéré au cours de la réaction, en réalité il est loin d'en être ainsi. On observe alors une perte progressive d'activité, de sélectivité et de solidité

d > Solidité

la solidité se traduit dans le cas de catalyseurs en grains d'une part par une bonne résistance à l'écrasement qui permettra au catalyseur de subir sans dommage, au sein du lit catalytique toutes les contraintes mécaniques et/ou thermiques prévues ou accidentelles ; d'autre part, par une bonne résistance à l'attrition qui limitera la formation de particules fines et par conséquent la perte de charge à travers le lit catalytique

e > Propriétés thermiques

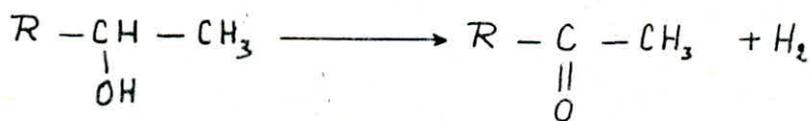
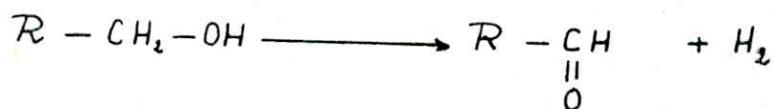
Une bonne conductivité thermique de la masse catalytique, permet dans le cas de réactions endothermiques ou exothermiques, de diminuer le gradient de température tant au sein du grain, que le long du lit de catalyseur.

CHAPITRE II - La déshydrogénation catalytique des alcools

I - Généralités

Il existe deux modes de décomposition des alcools qui sont :

- La déshydrogénation pour former un aldéhyde dans le cas d'un alcool primaire ou une cétone et de l'hydrogène dans le cas d'un alcool secondaire.



- La déshydratation pour former l'oléfine et l'eau.

A des températures élevées (300 - 600°C), la décomposition de l'alcool peut être très sévère et peut conduire à la coupure de la liaison "C-C" avec formation de paraffines ; CO₂ ; CO ... etc...

Pour des températures voisines de l'ambiante, l'éther est le produit qui se forme en majeure partie.

Des études des réactions de déshydrogénation et de déshydratation

montrent que celles-ci exigent des types de catalyseurs différents. En effet, il s'avère que les oxydes acides catalysent surtout la réaction de deshydratation, alors que les oxydes basiques sont actifs surtout pour la réaction de deshydrogénation.

La sélectivité est aussi affectée par la température à laquelle le catalyseur est utilisé. Pour obtenir une bonne sélectivité dans la réaction de deshydrogénation, il faut opérer avec des catalyseurs préparés à haute température, mais utilisés à basse température pour la catalyse.

Une voie possible pour augmenter l'activité d'un oxyde basique pour la deshydrogénation consiste à modifier sa composition par addition d'un oxyde étranger; d'où l'intérêt de travailler avec des oxydes mixtes.

II - Deshydrogénation des alcools primaires saturés aliphatiques.

SABATIER (2) a conseillé de deshydrogéner en présence des métaux divisés: cuivre, Cobalt, Nickel, Platine, Palladium, et à un degré moindre, il signale les oxydes.

III - Déshydrogénation des alcools secondaires

SABATIER et SANDERENS (2) ont observé, que la déshydrogénation des alcools secondaires en acétone s'effectue plus facilement et avec un bon rendement que la déshydrogénation des alcools primaires en aldehydes, car en fait, la stabilité de l'oxhydrile "OH" fixé sur un carbone secondaire est toujours moins forte que sur un carbone primaire.

Le propanol-2, passant sur du cuivre à 150°C donne la propanone, la déshydrogénation devient plus rapide à 250°C sans qu'il y ait formation de propène.

Le butanol-2 se change en butanone-2, à 300°C sans formation de butène-2.

L'octanol-2 se change en octanone entre 250°C et 300°C.

III - 1 - Déshydrogénation de l'alcool isopropylique

De nombreux travaux ont été réalisés sur la décomposition de l'alcool isopropylique en présence d'oxydes de manganèse " (3) ", de zinc (4; 5; 6), en particulier ceux de Krylov, celui-ci considère la relation entre l'activité des différents catalyseurs et leurs propriétés. La figure n° - 3 - montre la dépendance du logarithme de l'activité catalytique pour la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique sur les oxydes de métaux de la 4^{ème} période selon leur position dans le

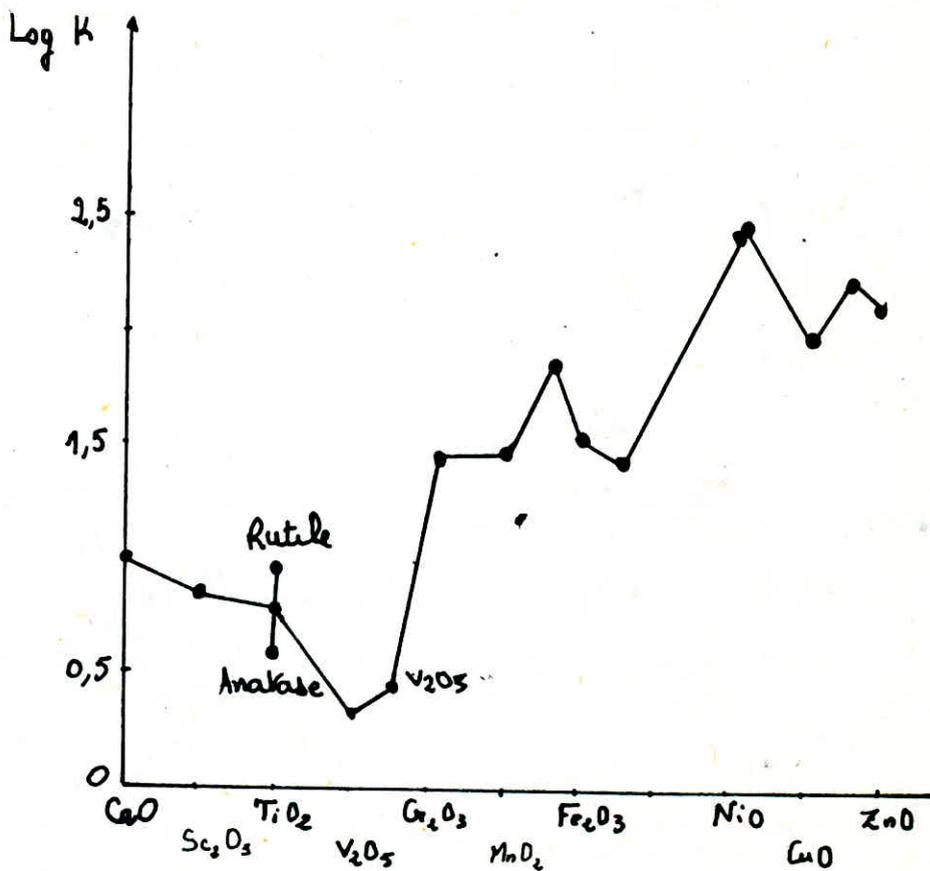


fig - 3 -

tableau périodique.

Parmi tous ces oxydes, l'oxyde de Nickel " NiO " paraît le plus actif, les oxydes de fer, de molybdène, et de chrome ont des activités identiques. Des résultats similaires ont été obtenus pour la déshydrogénation de l'alcool éthylique.

L'activité augmente de V_2O_5 jusqu'à la fin de la période, par contre, elle diminue de CaO à V_2O_5 , c'est à dire avec l'augmentation de l'acidité de l'oxyde. Des études similaires ont été faites sur d'autres alcools, le principe reste le même en général pour tous les alcools dérivant de l'isopropanol et l'alcool éthylique.

GARNER et Coll. (7) ont étudié la déshydrogénation de l'alcool isopropylique en présence de l'oxyde mixte " $Zn Cr O_4$ ", ils ont montré que la grande activité est liée au type n .

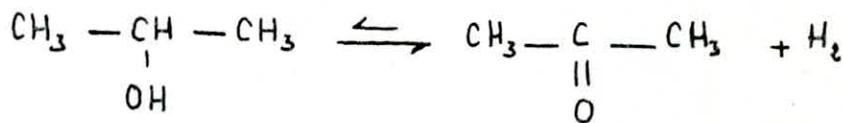
la déshydrogénation de l'alcool isopropylique a été étudiée également en présence de spinelles de type : $M_3 M_2 O_4$ "M = Al, Cr, Fe".

L'activité et la sélectivité ont été comparées. Les spinelles (8) ont été préparés par coprécipitation des hydroxydes à partir des solutions de 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.

les catalyseurs $MgFe_2O_4$ présentent la plus grande activité deshydrogénante suivi de $MgCr_2O_4$, alors que $MgAl_2O_4$ ne présente aucune activité deshydrogenante.

la deshydrogénation de l'alcool isopropylique est aussi une grande opération industrielle. Elle constitue un des procédés les plus importants de fabrication de l'acétone.

Le catalyseur utilisé est généralement à base d'oxyde de zinc " "



« $\Delta H = 275 \text{ kcal/kg d'acétone à } 400^\circ\text{C}$ »

l'alcool est vaporisé puis envoyé dans le four catalytique tubulaire, la température est maintenue entre 350°C et 450°C choisie pour obtenir un taux de conversion de 85%.

Le procédé permet d'obtenir de l'acétone au moins à 99,8%.

Vers 400°C , sous 1 atmosphère, l'isopropanol (vapeur) peut soit se deshydrater, soit se deshydrogéner.

En absence de catalyseur, cet alcool ne subit pratiquement aucune transformation dans les conditions spécifiées.

III - 2 - Etude cinétique de la déshydrogénation de l'alcool isopropylique : Mécanisme réactionnel.

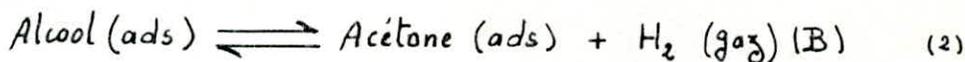
1 - Chimisorption de l'alcool sur le catalyseur



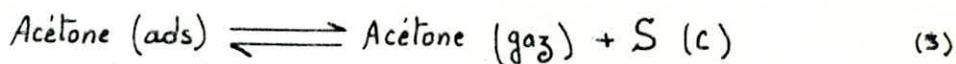
2 - Décomposition de l'alcool en phase adsorbé

Elle conduit à l'acétone à l'état chimisorbé,

l'hydrogène produit n'est pas chimisorbé par le catalyseur, ou du moins, sa vitesse de désorption est grande par rapport à celle de l'alcool, et de l'acétone, et ne peut constituer l'étape à vitesse déterminante.



3 - Désorption de l'acétone



Soit :

- P_{al} , P_{ac} , P_{H_2} : Les pressions partielles au temps t du propanol-2; acétone ; et hydrogène.
- K_1 , K_3 : Les constantes de l'équilibre d'adsorption du propanol-2 et de l'acétone

- K_2 : La constante d'équilibre de la décomposition du propanol-2 en phase adsorbé
- K' : La constante de vitesse de la réaction globale.
- N : Le nombre total par unité de surface de centres actifs S

Chacune des trois étapes peut déterminer la vitesse de la réaction. Les équations cinétiques se rapportant à chacun de ces cas sont indiquées dans le tableau n° -II- ci dessous.

| Etape déterminante | Equation cinétique |
|-------------------------------------|--|
| Adsorption du propanol-2. | $V = \frac{K' \cdot N \cdot P_{al}}{1 + \frac{K_3 \cdot P_{H_2} \cdot P_{ac}}{K_2} + K_3 \cdot P_{al}}$ |
| Décomposition du propanol-2 adsorbé | $V = \frac{K' \cdot K_2 \cdot N \cdot P_{al}}{1 + K_3 \cdot P_{al} + K_3 \cdot P_{ac}}$ |
| Désorption de l'acétone | $V = \frac{K' \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot N \cdot P_{al}}{\left(1 + K_1 \cdot P_{al} + K_1 \cdot K_2 \cdot \frac{P_{al}}{P_{H_2}}\right) \cdot P_{H_2}}$ |

tableau n° -II-

Un exemple d'établissement de l'équation cinétique porté dans la deuxième colonne est donné ci-après :

Les constantes d'équilibre K_1 et K_3 sont données par :

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3]_{\text{ads}}}{P_{\text{al}} \cdot [\text{S}]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3]_{\text{ads}}}{P_{\text{ac}} \cdot [\text{S}]}$$

[S] : Concentration en sites actifs encore libres.

le nombre total "N" de sites "S" par unité de surface est :

$$N = [\text{S}] + [\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3]_{\text{ads}} + [\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3]_{\text{ads}}$$

Si l'équation (2) est l'étape déterminante, il est possible d'écrire

$$V = K' \cdot [\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3]_{\text{ads}}$$

$$V = K' \cdot K_1 \cdot [\text{S}] \cdot P_{\text{al}}$$

Or, on a :

$$S = \frac{N}{1 + K_1 P_{\text{al}} + K_3 P_{\text{ac}}}$$

il vient donc :

$$V = \frac{K' \cdot K_1 \cdot N \cdot P_{\text{al}}}{1 + K_1 P_{\text{al}} + K_3 P_{\text{ac}}}$$

Parmi les trois cas possibles, il faut éliminer ceux dont l'équation cinétique n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux. Le cas où interviennent deux types de centres actifs ne sera pas exposé ici pour la multitude des expressions cinétiques qu'il comprend.

Enfin nous pouvons dire que quelques soient les sites d'adsorptions considérés, les résultats cinétiques auxquels nous pouvons aboutir ne sont expliqués que si l'étape déterminante est la deshydrogénation du propanol-2 en phase adsorbé conduisant à l'acétone adsorbée.

CHAPITRE - III - Partie expérimentale

I - Préparation des catalyseurs

Un grand nombre d'hydroxydes, sulfures, carbonates, phosphates, ...ect.. 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 autant que l'élimination facile des ions nitrates du produit final

La réduction par l'hydrogène des oxydes métalliques ou parfois de sels est le moyen classique par lequel on prépare des métaux catalitiquement actifs.

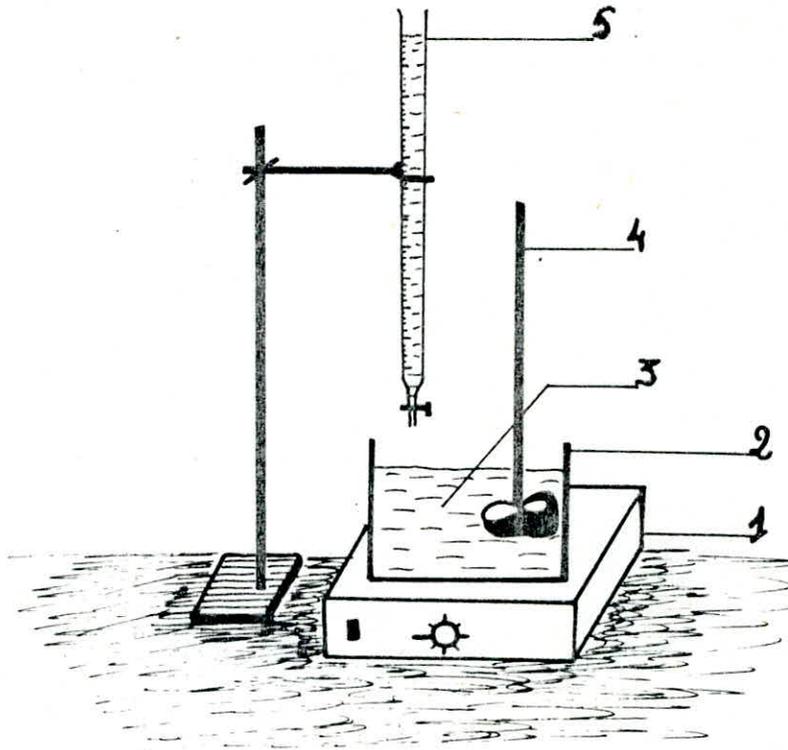
I - 1 - Préparation du catalyseur à base de cuivre et de chrome

Le catalyseur choisi étant l'oxyde mixte cuivre-chrome ou chromite de cuivre dans les proportions : 90/10.

Les solutions utilisées sont les suivantes :

- Nitrate de cuivre B.D.H. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 M $M = 241,60 \text{ g}$
- Nitrate de chrome B.D.H. $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1 M $M = 400,18 \text{ g}$
- Ammoniaque NH_4OH 2 M $M = 35 \text{ g}$.

Le montage utilisé est donné par la figure n° 4 -



- 1 - Plaque magnétique
- 2 - Cristalliseur
- 3 - Solution de
nitrate de cuivre
et nitrate de chrome
- 4 - Agitateur
- 5 - burette avec solution
d'ammoniaque

Fig - 4 -

II - 1 - Appareillage utilisé

l'appareillage utilisé, représenté par la figure n° 5, se compose essentiellement des parties suivantes

- Le réacteur : Les caractéristiques géométriques du réacteur utilisé sont les suivantes :

longueur : $L = 400 \text{ mm}$

diamètre : $D = 16 \text{ mm}$

volume utile : $V = 84,5 \text{ ml}$

matière : Acier

- Le four : Ses caractéristiques géométriques sont :

longueur : $L = 440 \text{ mm}$

Diamètre intérieur : $\phi_{\text{int}} = 18 \text{ mm}$

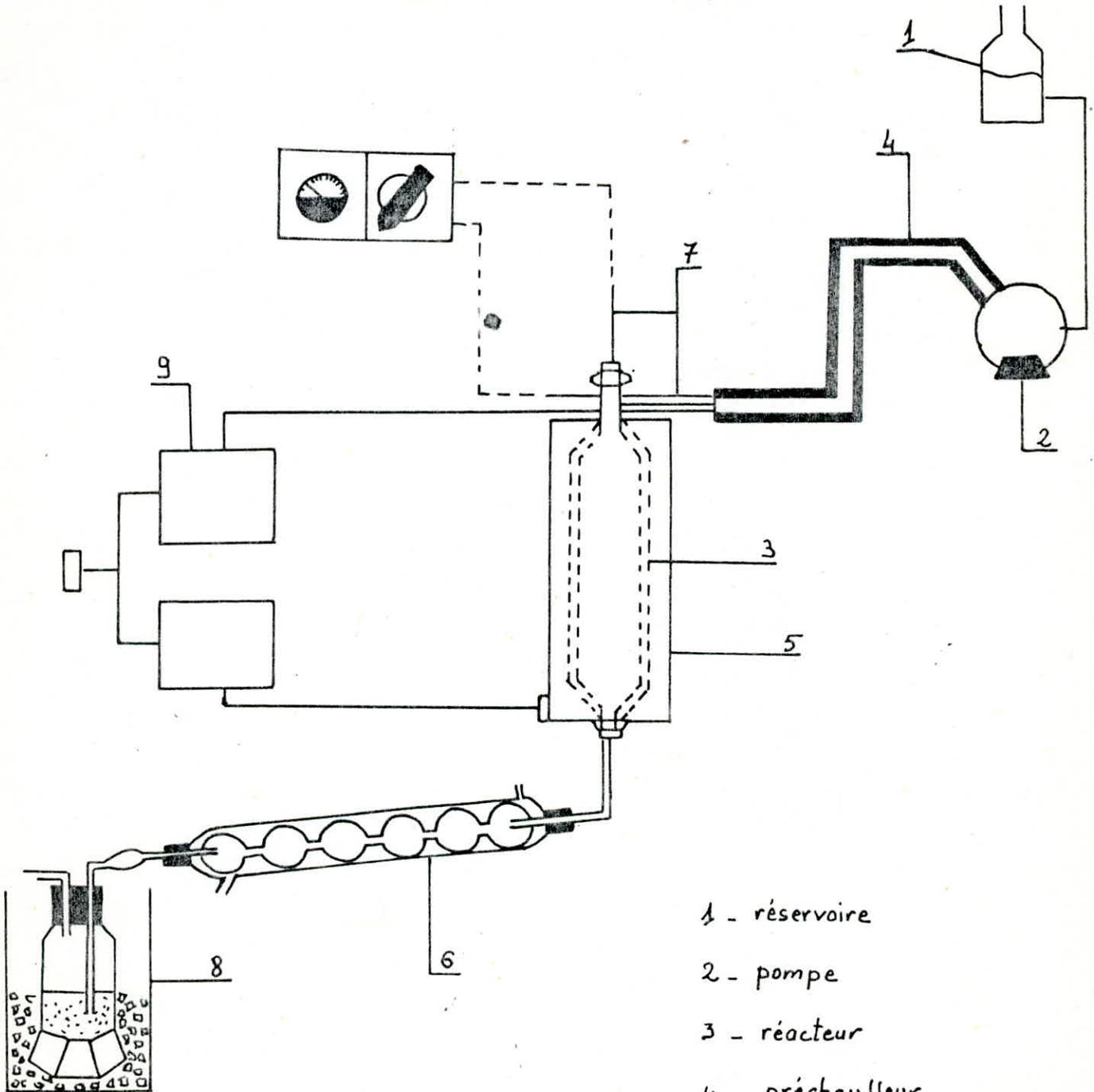
Diamètre extérieur : $\phi_{\text{ext}} = 78 \text{ mm}$

l'étude du profil de température a été faite à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel que nous faisons déplacer 2 cm par 2 cm afin d'avoir la température le long du four.

A partir du profil ainsi obtenu, nous voyons que l'écart de température sur la longueur utile du réacteur est d'environ 20°C voir fig - 5 -

- La pompe : Nous avons utilisé une pompe doseuse permettant de fixer le débit d'alcool.

Schema de l'installation



- 1 - réservoir
- 2 - pompe
- 3 - réacteur
- 4 - préchauffeur
- 5 - four
- 6 - réfrigérant
- 7 - thermocouple
- 8 - piège
- 9 - résistances

fig - 5 -

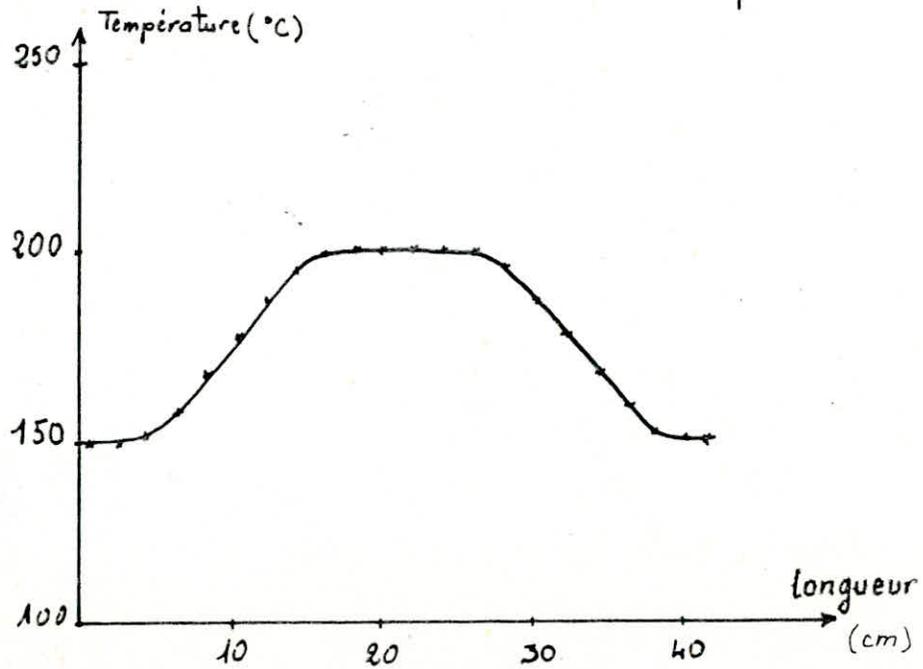
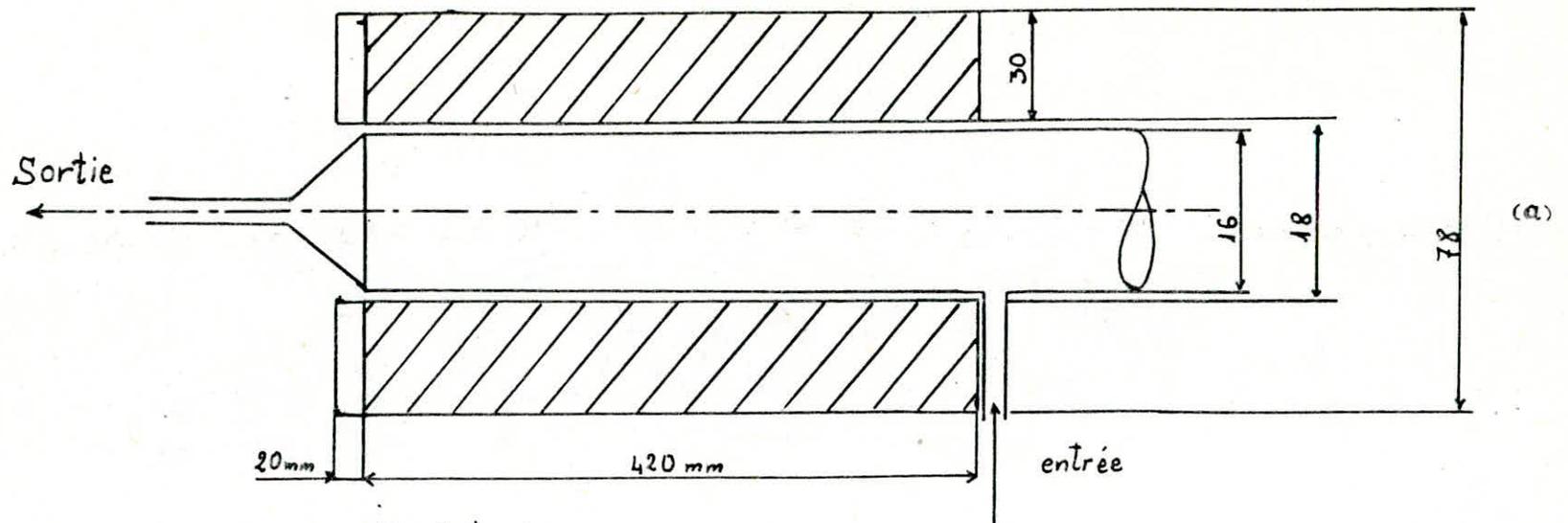


fig-5-

a - four et réacteur

cette dernière a été étalonnée pour le liquide utilisé "isopropanol"

La figure n° - 7 - donne la courbe du débit en fonction du calibre

- Le piège des produits de la réaction : Les produits de la réaction sont condensés dans un piège en verre, plongé dans un bain composé de glace et de sel. voir figure n° - 8 -

II - 2 - Mode opératoire

Un débit fixé d'alcool est envoyé à l'aide d'une pompe vers un préchauffeur où il est porté à une température voisine de sa température d'ébullition

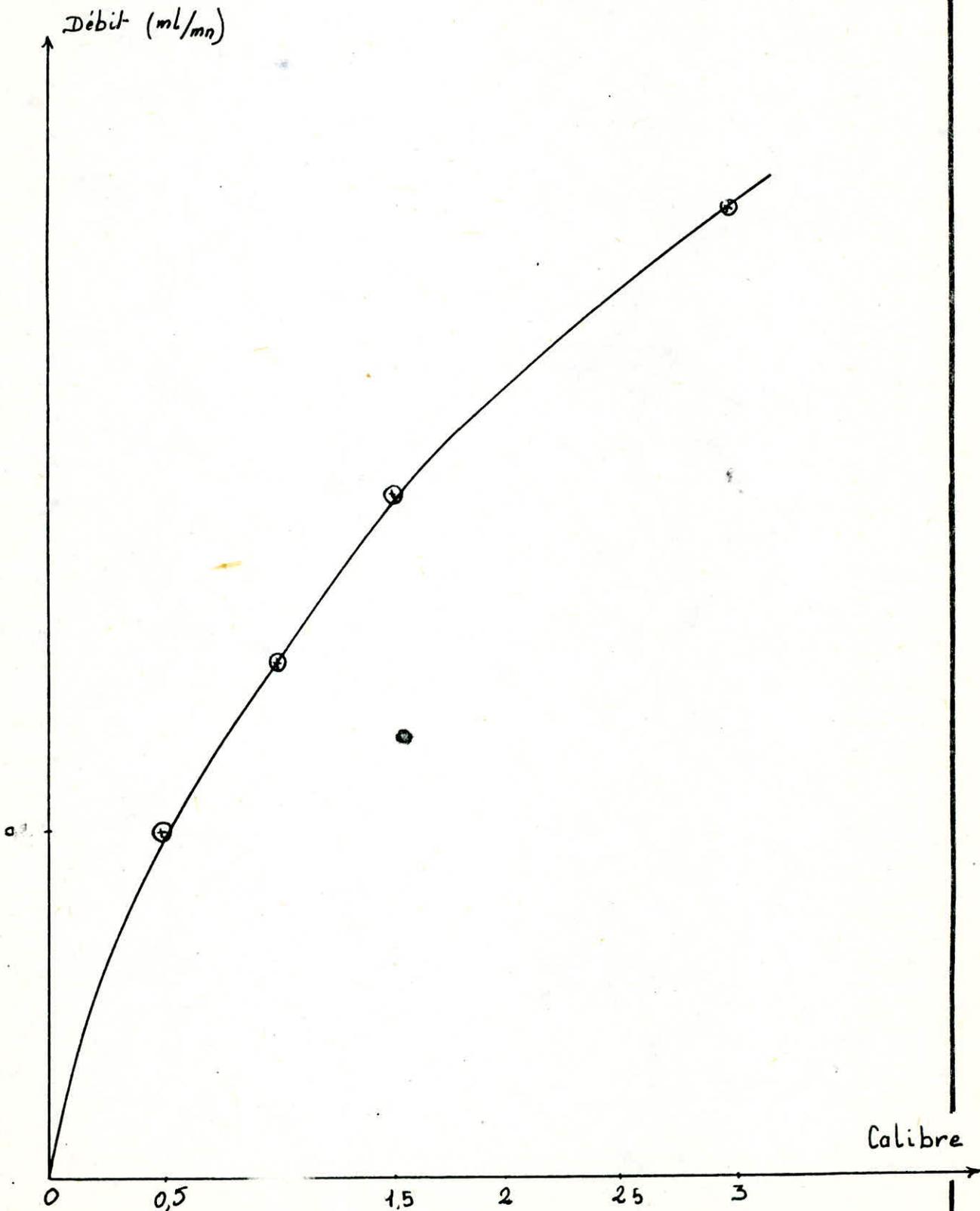
Les vapeurs d'alcool traversent ensuite le réacteur où est placé le catalyseur et le garnissage à la température de la réaction

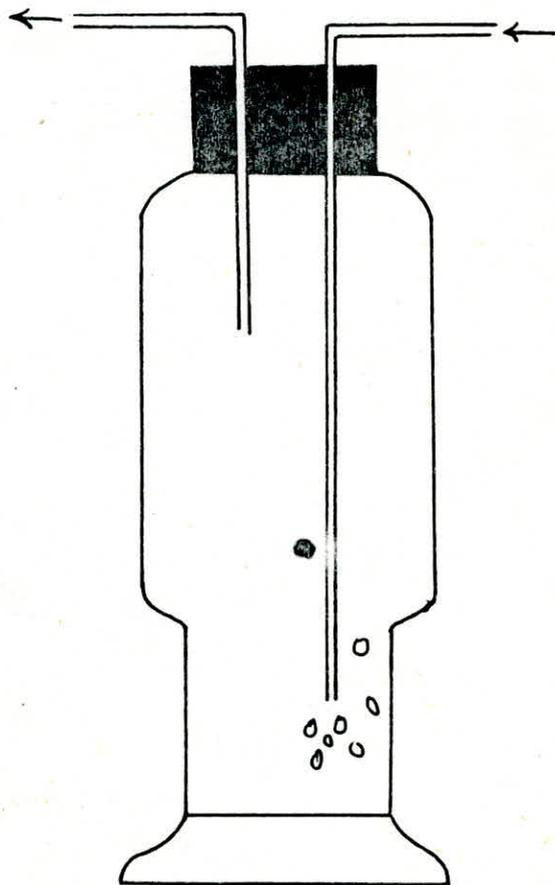
Les produits ainsi obtenus sont condensés dans un réfrigérant et recueillis dans un piège pour analyse.

II - 3 - Analyse des produits de la réaction

L'appareil utilisé est un chromatographe en phase gazeuse, de type PERKIN - ELMER F17 muni d'un intégrateur-calculateur de type PYE-UNICAM. C'est un appareil à détecteur à catharomètre équipé d'une colonne de séparation.

fig. 7 -
Débit en fonction du calibre





Piège des produits de la réaction
fig-8-

II - 3 - 1 - Conditions opératoire

Dans un premier temps nous avons essayé de déterminer les conditions optimales d'analyse chromatographique pour la séparation du mélange des deux constituants

- Produits utilisés : Durant nos expériences, nous avons utilisé du : Propanol-2 "prolabo" densité $0,784 \pm 0,786$
pureté 99,7%.

Acétone "Merck 13" très pure.

- Colonne : La meilleur séparation est obtenue en utilisant une colonne dont la phase stationnaire est polaire recommandée pour la séparation des produits polaires, ce qui est le cas pour le propanol-2 et l'acétone. Les caractéristiques de cette colonne sont les suivantes

Nom de code : 15% Carbowax 20M/Chrom W. correspondant
à 15% de polyéthylène glycol.

longueur : 2 m

Diamètre : 4 mm

Granulométrie : 80 + 100 mesh

matière : Inox

température limite d'utilisation : 225 °C.

II-3-2 - Conditions optimales de séparation pour l'analyse des produits

Nous avons travaillé en isotherme dans les conditions

suivantes : Température Hot wire : $T_H = 150^\circ\text{C}$

température de colonne : $T_C = 80^\circ\text{C}$

température de l'injecteur : $T_S = 150^\circ\text{C}$

température du détecteur : $T_D = 225^\circ\text{C}$

Débit d'hydrogène : $Q = 10 \text{ cc/mn}$

Atténuation : $Att = 16$

Les résultats des analyses sont exprimés en pourcentage massique

Nous avons vérifié que les facteurs de réponse sont très voisins,

ce qui a permis d'assimiler les surfaces des pics aux pourcentages

massiques des produits élués

CHAPITRE -IV- Résultats et interprétations

I - Caractéristiques du catalyseur.

Après la fabrication du catalyseur, nous avons songé à une caractérisation de celui-ci

I - 1 - Aire spécifique

La valeur de l'aire spécifique est de $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les catalyseurs de ce type présentent généralement des surfaces comprises entre $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et $60 \text{ m}^2/\text{g}$

I - 2 - Densités

La densité est déterminée à l'aide d'un picnomètre nous avons déterminé les densités apparente et structurale

| | |
|--|-------|
| densité apparente (d_{app}) | 2,110 |
| densité structurale (d_s) | 5,551 |
| Volume poreux total $V_{Pt} = \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_s} \quad [\text{cm}^3/\text{g}]$ | 0,294 |

SURFACE AREA DATA AND COMPUTATION SHEET

Sample Identification Catalyzed Cu Date 16-05-89
 Flux No. _____ Output Temp. 140 °C Output Time 16 M
 W_1 _____ H_1 200.35 mm Hg X_1 _____ ml V_1 26.140 mm³
 W_2 _____ H_2 105.86 mm Hg X_2 _____ ml V_2 27.16 mm³
 W_3 105.65 H_3 873 V_3 30.75 ml V_4 _____ mm³

$T_1 = \frac{307.2 \cdot T_1}{2} = 290.1$ $V_2 = \frac{T_2}{H_2} \left[\frac{V_2 (H_1 - H_2)}{307.2} - \frac{3.65 H_2}{T_1} \right] = 20.956$

$A = \frac{0.001108 (V_2 + X)}{W_1} = 0.0340$ $B = \frac{0.3391 V_2}{T_2 W_2} + \frac{1.311}{T_1 W_3} = 0.0303$

$C = \frac{0.3392 V_1 Q}{W_3 T_3} = 7.0410^4$ $S_w = \frac{0.26875}{(\text{slope} + \text{intercept})} = 19.99 \text{ cm}^2/\text{gm}$
 $\alpha = 0.99993$

| X | P_1 | P_2 | V_1 | $P_1 V_1$ | $P_2 V_2$ | $P_1 V_1$ | V_1 | H_1 | C.F. | V_0/W_1 | V_2 | V_1 | V_2 |
|--------|--------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|-------|-------|--------|-----------|-------|-------|-------|
| 200.67 | 98.02 | 0 | 102.65 | 98.02 | 9604.9 | 3.490 | 2.970 | 0.006 | 0.5114 | 0.5114 | | | |
| 110.44 | 159.67 | 38.00 | 60.37 | 61.85 | 11759.0 | 2.069 | 1.755 | 0.011 | 0.103 | 0.714 | | | |
| 240.06 | 200.06 | 100.00 | 40.00 | 40.79 | 14657.0 | 1.360 | 1.636 | 0.010 | 0.114 | 0.821 | | | |
| 260.37 | 280.54 | 200.00 | 20.83 | 30.48 | 13184.7 | 1.014 | 0.923 | 0.009 | 0.082 | 0.913 | | | |

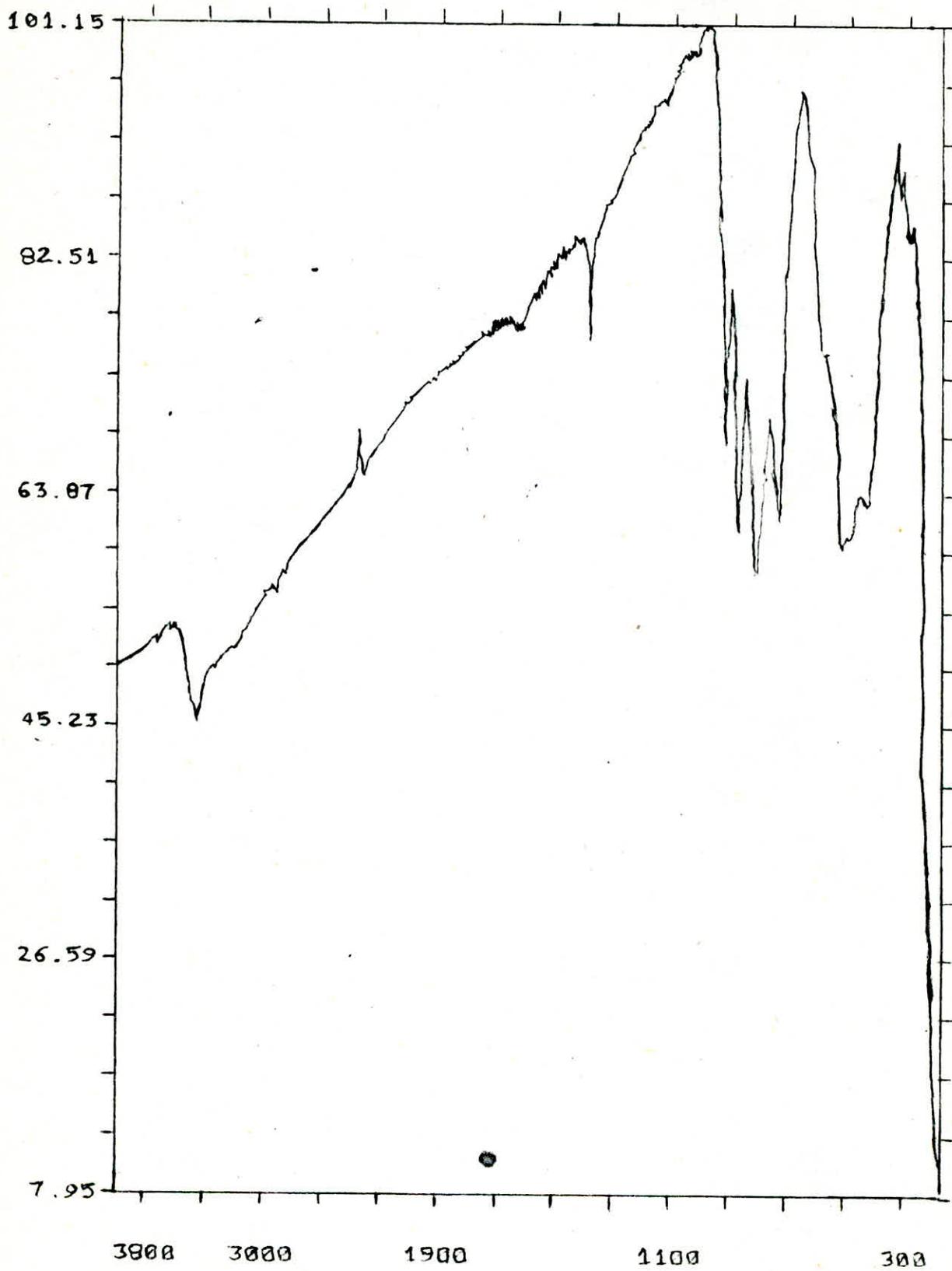
TABLEAU N° 1

I - 3 - Spectroscopie infra-rouge

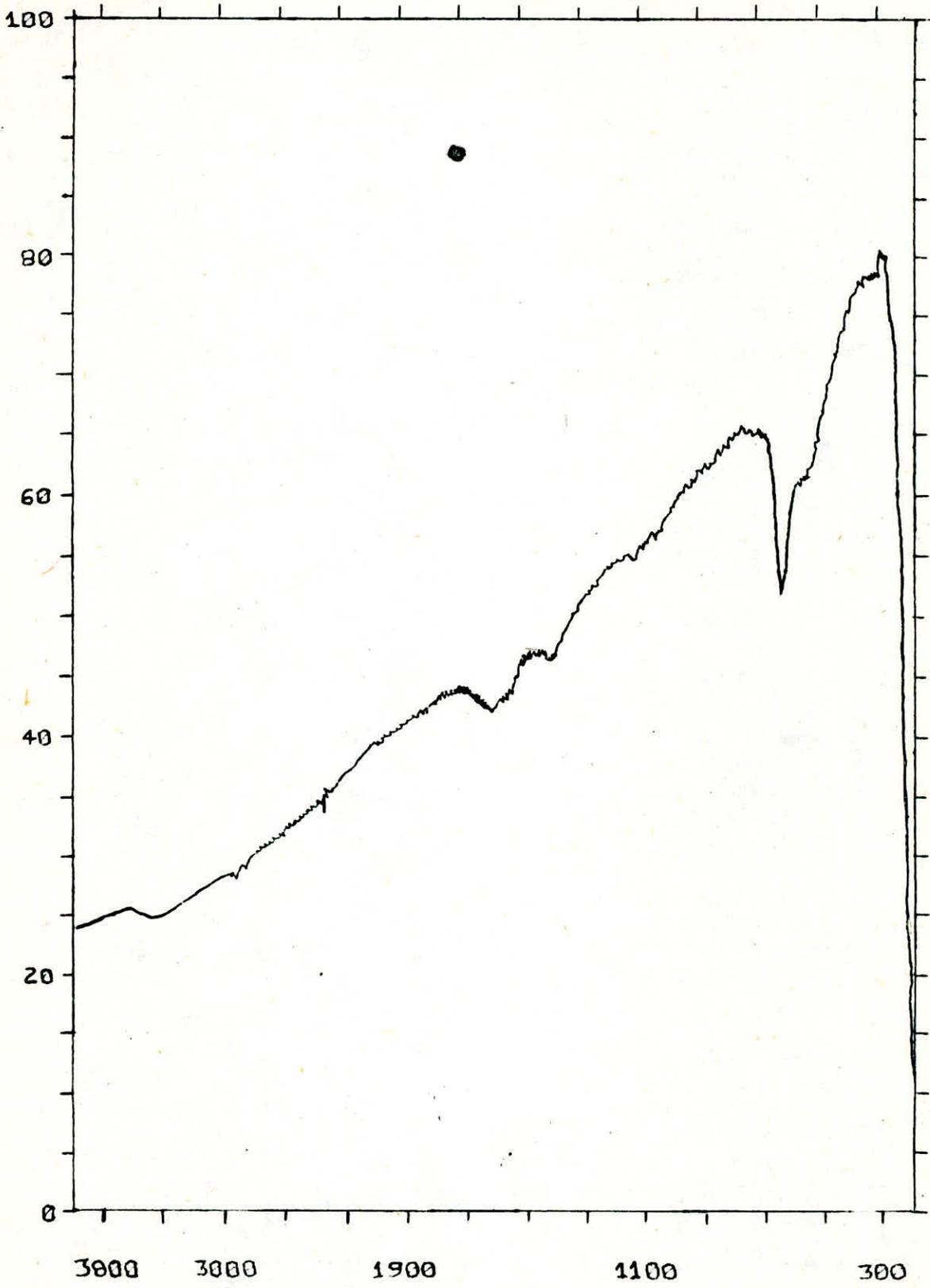
L'analyse par spectroscopie infra-rouge du catalyseur mixte (Cr-Cu) (10-90) avant et après réaction, est réalisée sur un spectrophotomètre de type PERKIN-ELMER 983 G, dont le domaine de fréquence s'étend de 4000 cm^{-1} à 300 cm^{-1} . L'échantillon est séché dans une étuve à 110°C puis pastillé à l'aide du bromure de potassium. Le spectre obtenu est donné par la figure n° - 9 - ; l'étude de ces spectres montre l'existence d'une bande centrée sur 3400 cm^{-1} environ, caractéristique des groupements hydroxyles en liaisons hydrogène ; Néanmoins cette bande s'atténue par utilisation du catalyseur à la température de 300°C .

Les spectres montrent aussi la présence d'une autre bande intense vers 1385 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, et qui s'atténue par utilisation du catalyseur à la température de 300°C .

On constate également l'inexistence de bandes à 3600 cm^{-1} , ce qui suppose l'absence d'hydroxydes dans le catalyseur. Ainsi les hydroxydes superficiels semblent jouer le rôle de sites actifs lors de la déshydrogénation de l'alcool.



Avant réaction



Après réaction

II - Essais préliminaires.

II - 1 - Réaction en absence de catalyseur

Vu l'importance du volume du réacteur, nous avons été amené à utiliser un garnissage constitué de billes de verre de 1,25 mm de diamètre.

Le réacteur est alimenté en réactif à différentes températures du four. L'analyse chromatographique des produits ainsi obtenus montre qu'en absence de catalyseur, aucune réaction ne se produit

III - Opération test

Trois paramètres ont été pris en considération au cours de nos manipulations. Il s'agit de la température de réaction, du débit du réactif, et de la masse du catalyseur.

Nous donnons nos résultats sous forme de tableaux et de graphes

III - 1 - Influence de la masse du catalyseur

L'expérience a été réalisée en maintenant la température du four et le débit d'alcool constants :

$$T_f = 260^\circ\text{C}$$

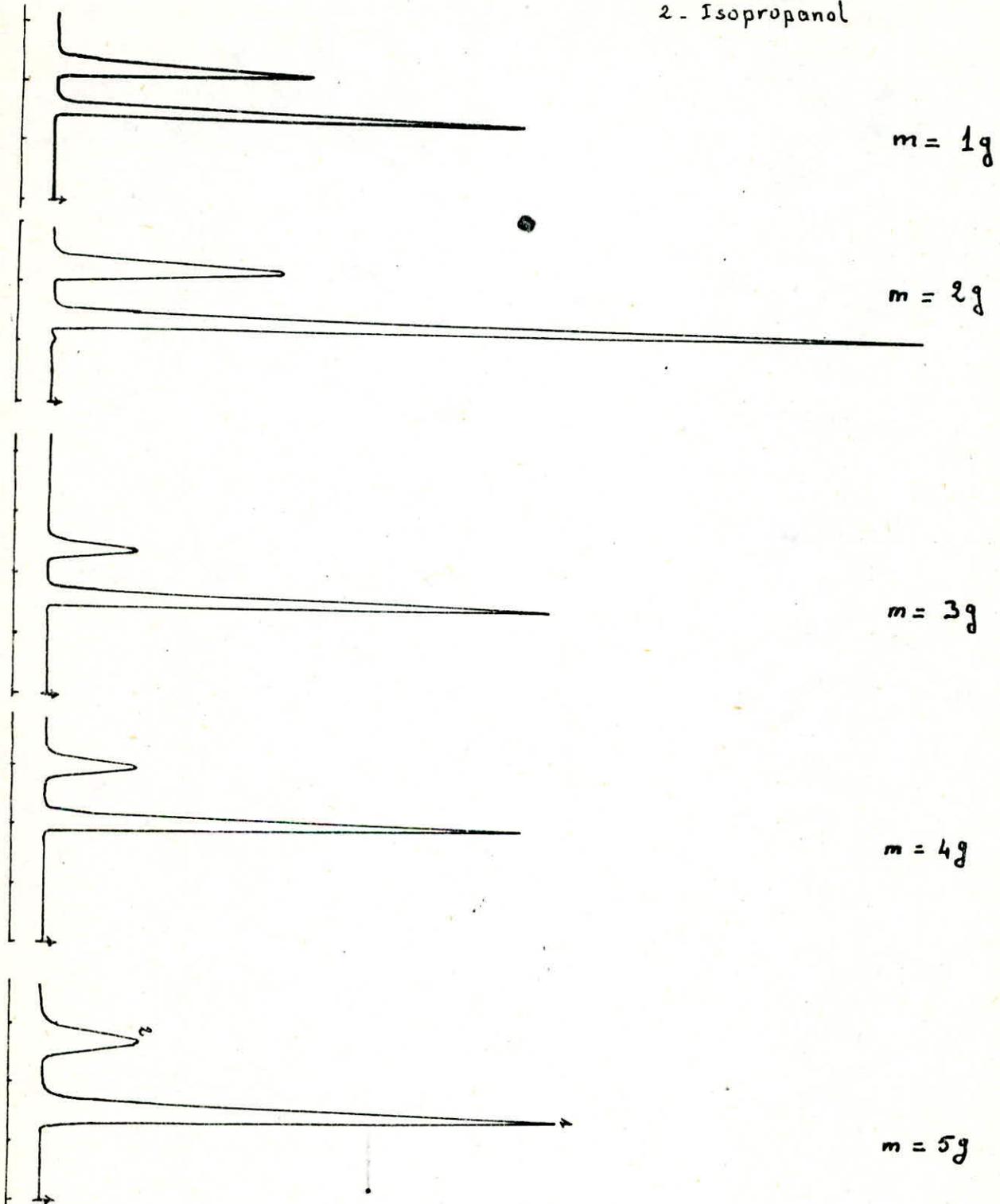
$$D_{al} = 0,2 \text{ ml/min}$$

| masse (g) | Conversion % |
|-----------|--------------|
| 0,5 | 32,86 |
| 1 | 56,7 |
| 1,5 | 64,5 |
| 2 | 72,81 |
| 3 | 81,49 |
| 3,5 | 81,49 |
| 4 | 81,49 |
| 5 | — |
| 6 | — |
| 7 | — |
| 8 | — |

Interprétation

D'après le graphe n° 10 - , il ressort que la conversion augmente lorsque la masse augmente, jusqu'à une certaine valeur de la masse de catalyseur ; au delà de laquelle la conversion conserve une valeur constante. On obtient alors un palier

- 1 - Acétone
- 2 - Isopropanol



La conversion en fonction de la masse

$T = 260^{\circ}C$

$D = 0,2 \text{ ml/mn}$

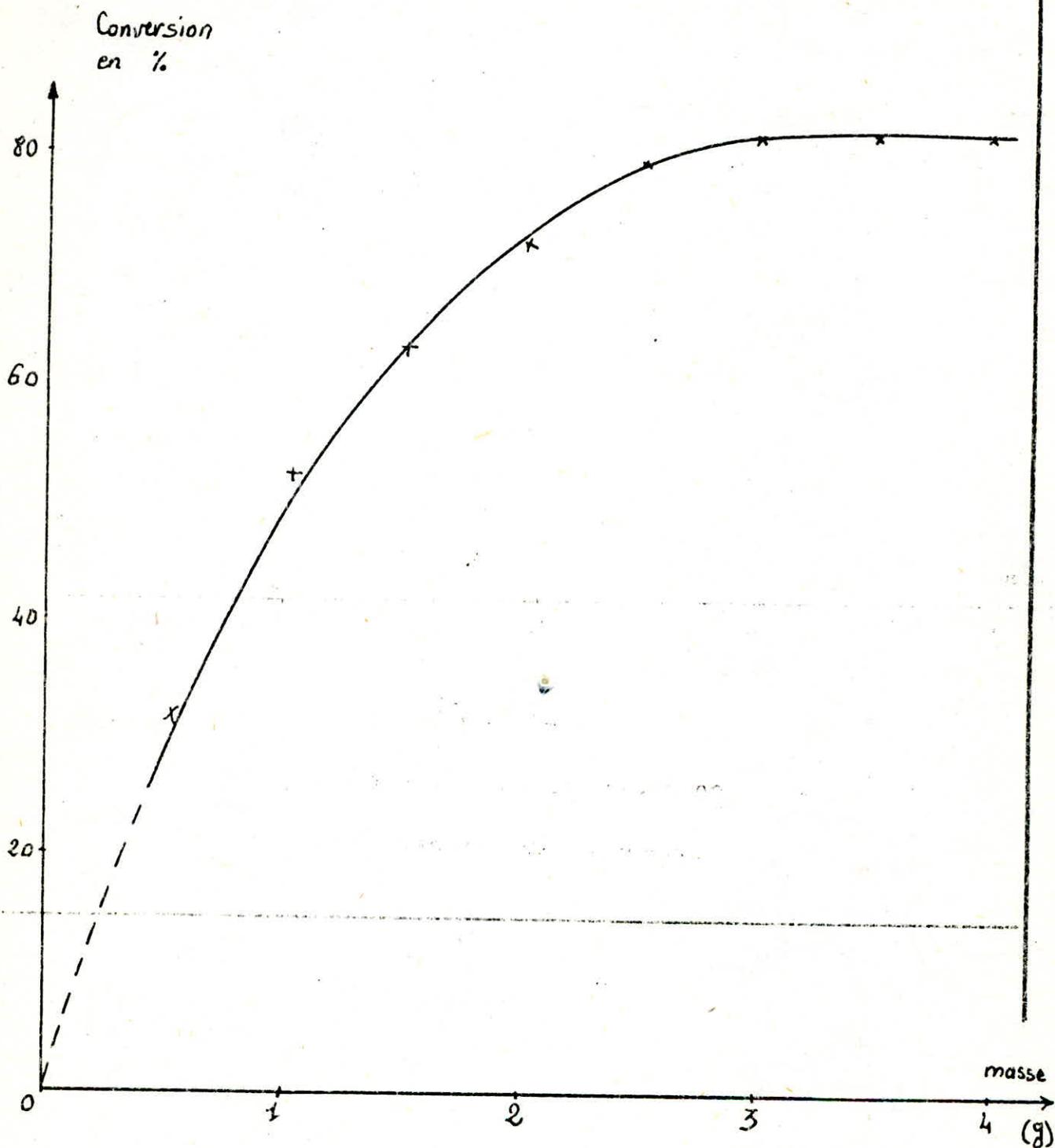


fig-10-

Evolution de la conversion
en fonction de la masse

III - 2 - Influence du débit

La température de réaction et la masse de catalyseur étant maintenues constantes, nous étudions la variation de la conversion en acétone en fonction du débit d'alcool.

Pour tous les essais, la masse de catalyseur est maintenue à 4 g.

$$T = 150^{\circ}\text{C}$$

| | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Débit (ml/mn) | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,45 |
| Conversion (%) | 23,50 | 19,92 | 14,96 | 12,31 |

$$T = 200^{\circ}\text{C}$$

| | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|------|
| Débit (ml/mn) | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,45 |
| Conversion (%) | 43,58 | 32,86 | 28,52 | 25 |

$$T = 225^{\circ}\text{C}$$

| | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Débit (ml/mn) | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,45 |
| Conversion (%) | 70,00 | 65,00 | 60,00 | 54,14 |

$$T = 300^{\circ}\text{C}$$

| | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Débit (ml/mn) | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,45 |
| Conversion (%) | 89,00 | 81,00 | 77,22 | 72,58 |

Interprétation

D'après les résultats obtenus, il ressort que dans l'intervalle de débits examiné, la vitesse de formation de l'acétone augmente lorsque le débit diminue voir fig - 11 -

On peut conclure que la formation de l'acétone est favorisée par un temps de contact élevé.

$T = 300^{\circ}\text{C}$

$m = 4\text{ g.}$

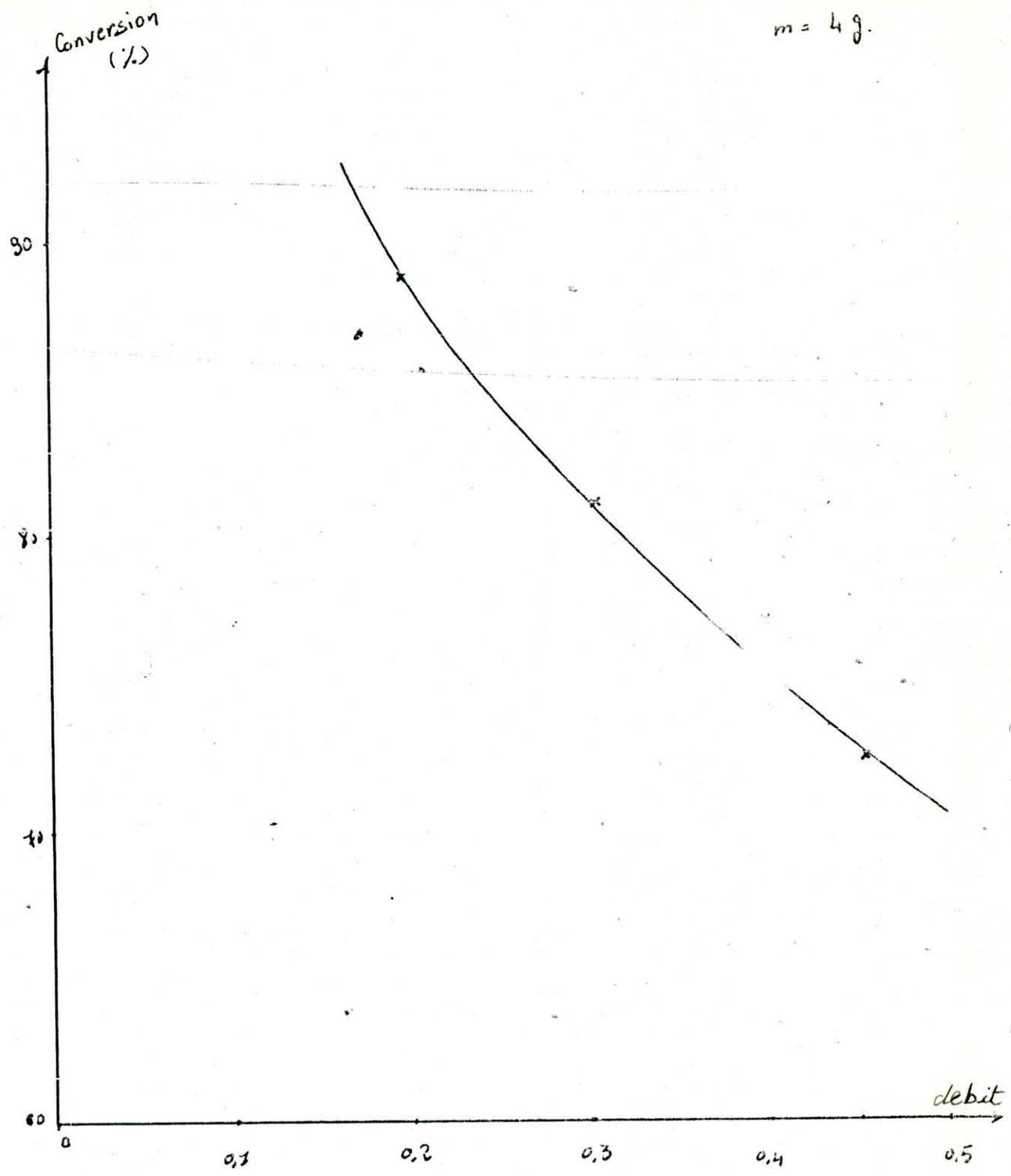
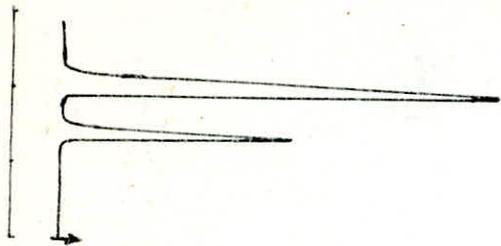
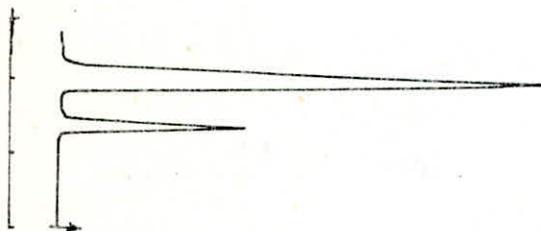


fig - 11

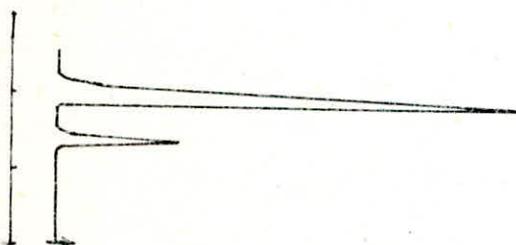
Influence du débit sur la
Conversion



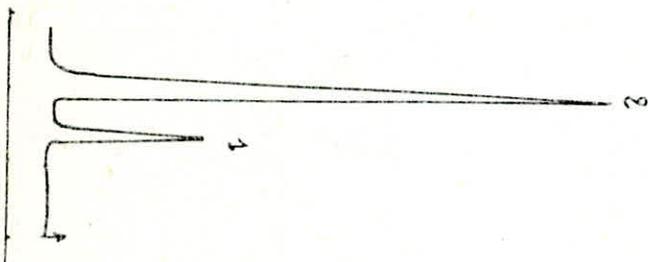
$Q = 0,2 \text{ ml/min}$



$Q = 0,3 \text{ ml/min}$



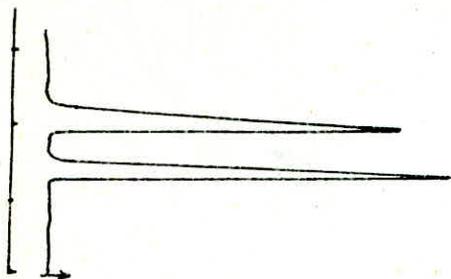
$Q = 0,4 \text{ ml/min}$



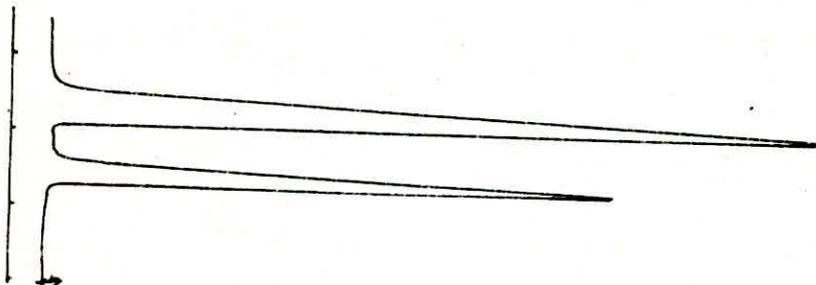
$Q = 0,45 \text{ ml/min}$

- 1 - Acétone
- 2 - Isopropanol.

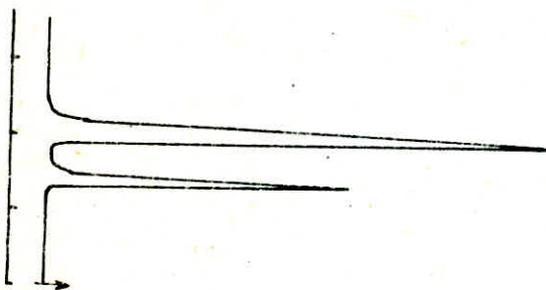
température du four : 150°C



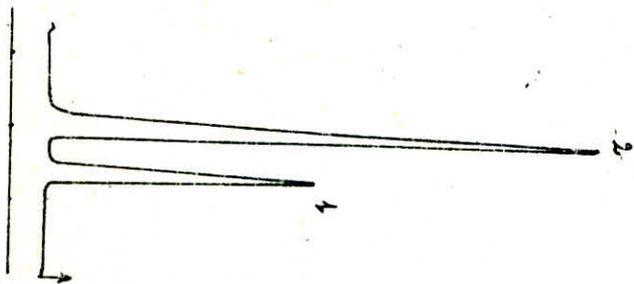
$Q = 0.2 \text{ ml/min}$



$Q = 0.3 \text{ ml/min}$



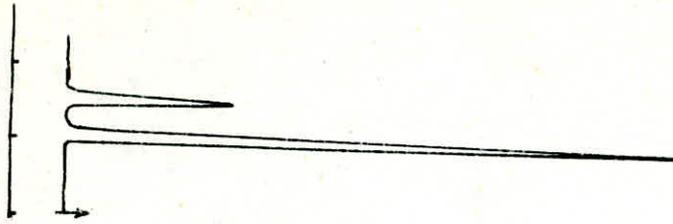
$Q = 0.4 \text{ ml/min}$



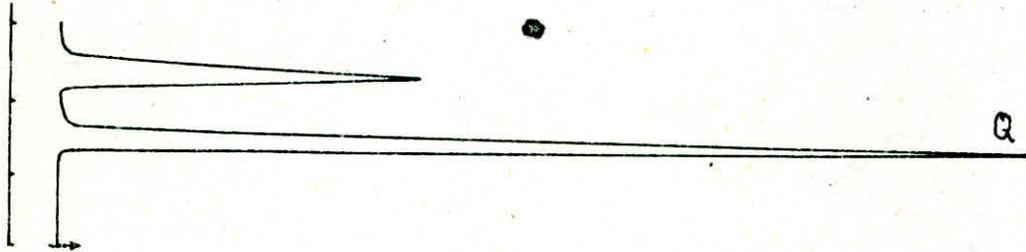
$Q = 0.45 \text{ ml/min}$

- 1 - Acétone
- 2 - Isopropanol

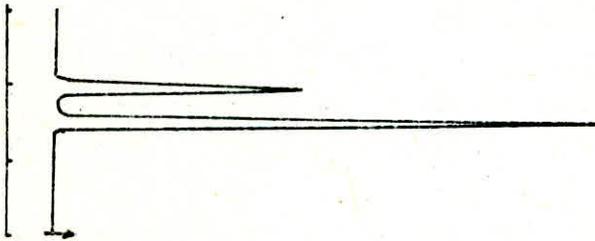
température du four : 200°C



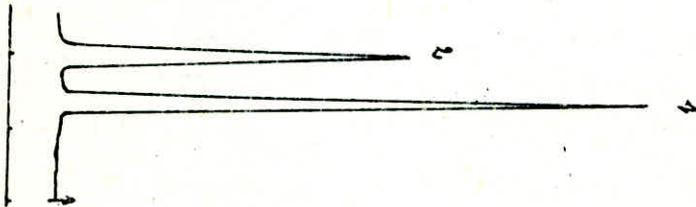
$Q = 0.20 \text{ ml/min}$



$Q = 0.30 \text{ ml/min}$



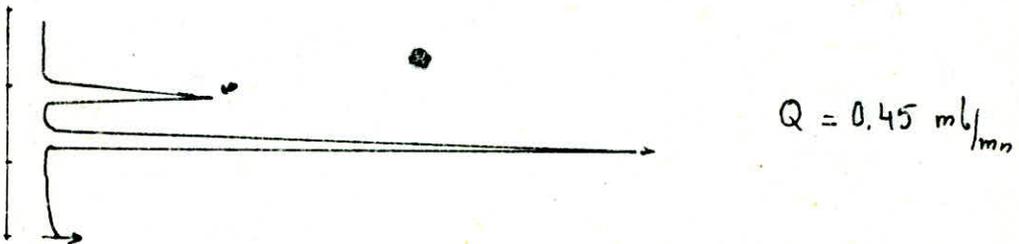
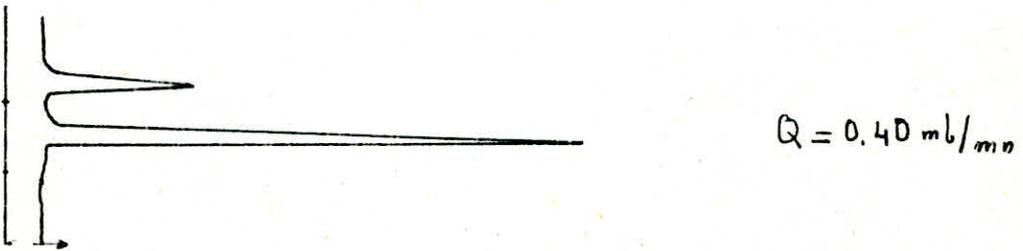
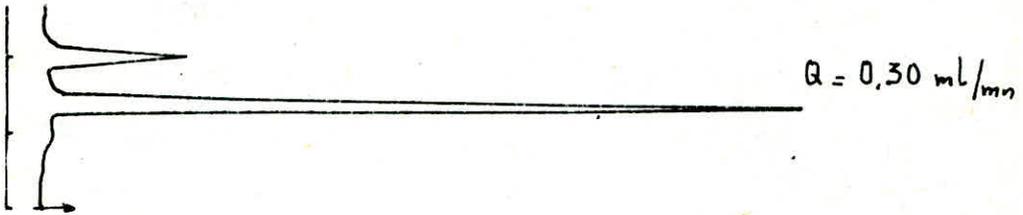
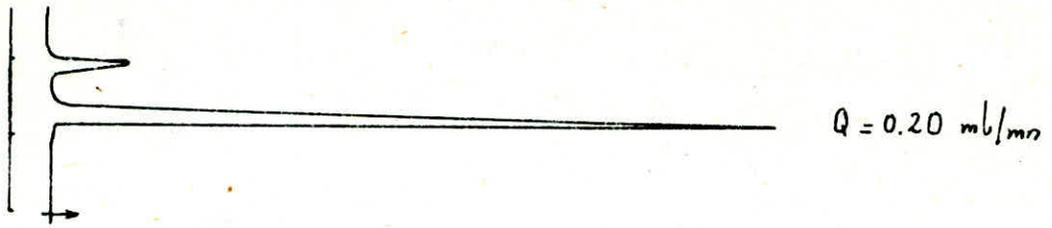
$Q = 0.40 \text{ ml/min}$



$Q = 0.45 \text{ ml/min}$

- 1 - Acétone
- 2 - Isopropanol

température du four : 250°C.



- 1 - Acétone
- 2 - Isopropanol.

température du four : 300°C

III - 3 - Influence de la température

Le débit d'alcool et la masse de catalyseur étant fixé, nous faisons varier la température dans l'intervalle de $150^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$

$$m = 4 \text{ g}$$

$$D = 0,2 \text{ ml/mn}$$

| Température ($^{\circ}\text{C}$) | Conversion (%) |
|------------------------------------|----------------|
| 150 | 23,50 |
| 200 | 43,58 |
| 250 | 70,00 |
| 300 | 89,00 |

Interprétation

Nous constatons, d'après la figure n^o 19, que la conversion en acétone augmente avec la température, ceci est en accord avec la loi de modération de LECHATELIER : l'équilibre étant déplacé dans le sens de la réaction endothermique.

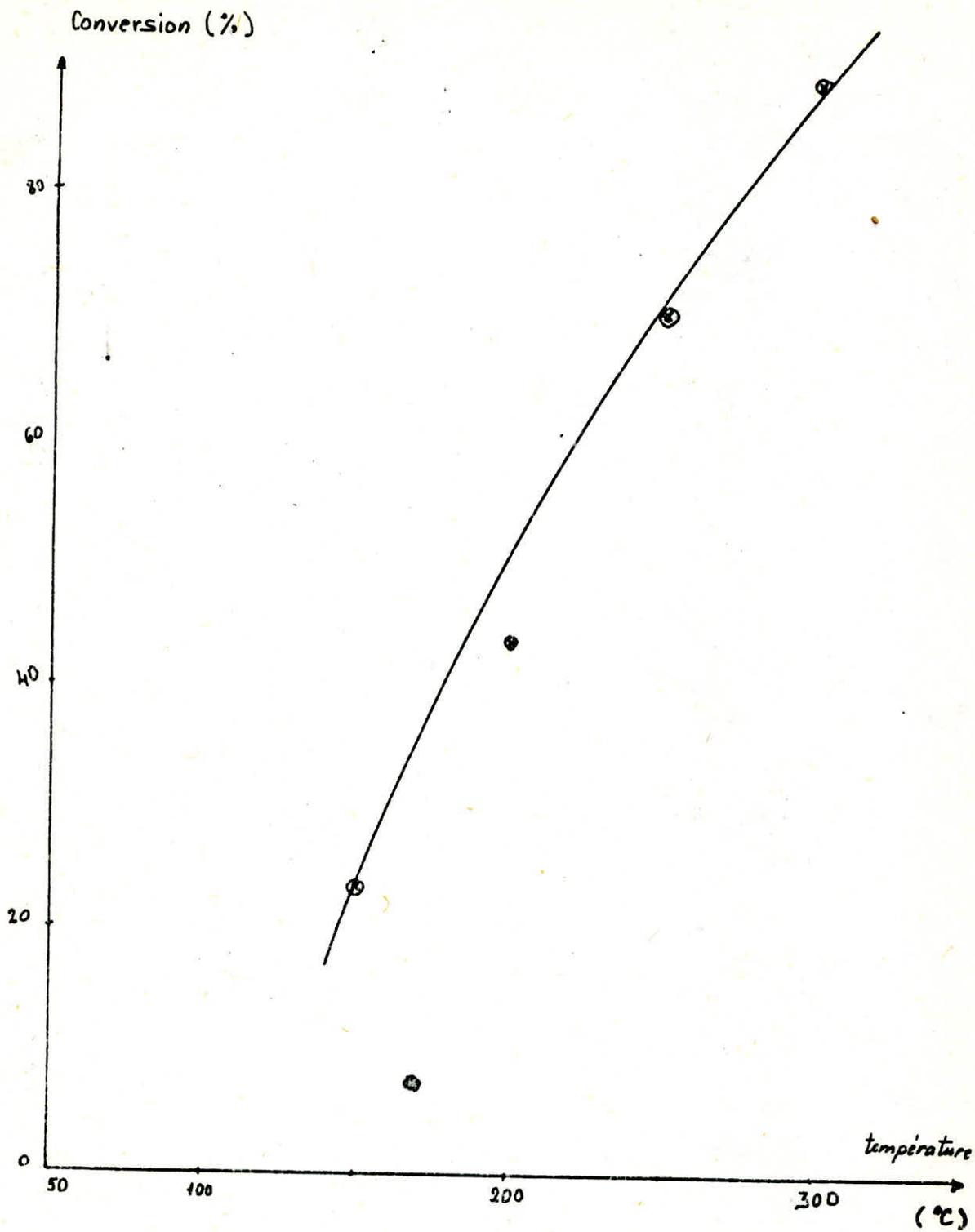


fig - 12 -

Influence de la température
sur la Conversion

III - 4 - Evolution de la réaction au cours du temps.

Nous avons suivi l'évolution de la réaction au cours du temps à une température de réaction de 260°C avec un débit de 14.7 ml/h . (0.2 ml/mn)

les résultats sont donnés par le tableau qui suit et portés graphiquement sur la figure n° - 13 -

$$m = 4 \text{ g}$$

$$T = 260^{\circ}\text{C}$$

$$D = 0.2 \text{ ml/mn}$$

| Temps (mn) | Conversion (%) |
|------------|----------------|
| 2 | 14,00 |
| 5 | 23,00 |
| 10 | 56,00 |
| 15 | 73,50 |
| 20 | 77,58 |
| 25 | 77,56 |
| 30 | — |
| 35 | — |
| 40 | — |

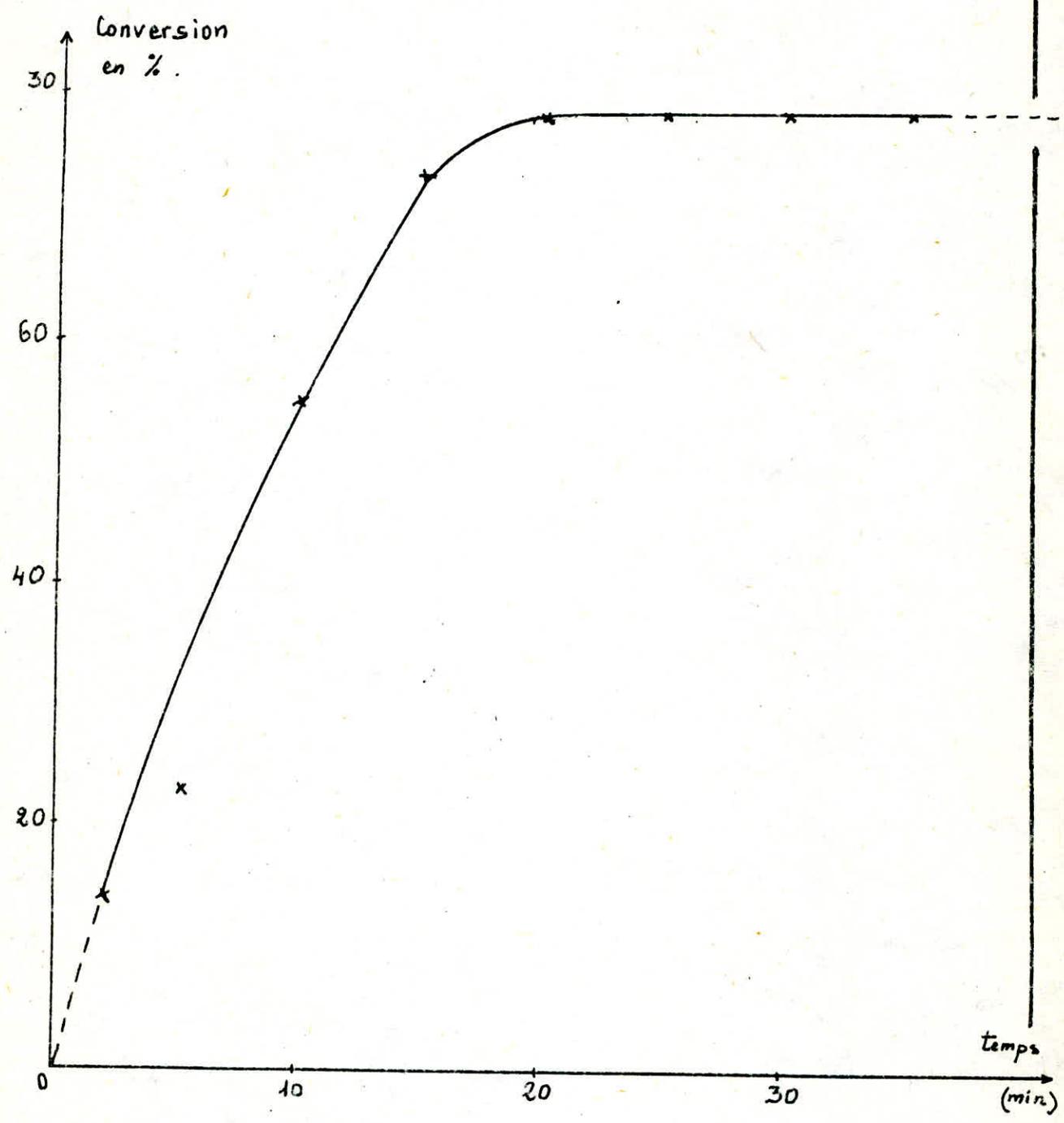


fig - 13 -
Evolution de la conversion en
fonction du temps.

Interprétation

Il y a lieu de remarquer que la conversion en acétone augmente en fonction du temps. Après environ 15 mn, la conversion tend vers une valeur constante et le régime stationnaire est ainsi atteint.

III - 5 - Détermination de l'énergie d'activation

A partir du graphe: $\log(\text{conversion}\%)$ en fonction de $(1/T)$, on détermine l'énergie d'activation "Ea".
Les valeurs sont portées dans le tableau qui suit et représentées sur la figure n° 14.

Débit = 0.20 ml/mn

| | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|
| $(1/T) \cdot 10^3$ | 1.74 | 1.94 | 2.11 | 2.36 |
| $\log(\text{conv.}\%)$ | 4.48 | 4.17 | 3.49 | 2.99 |

Interprétation

Il ressort de cette courbe que pour la formation de l'acétone, tout le domaine de température considéré serait dans le domaine cinétique (Pente négative de la courbe d'Arrhenius).

Nous avons trouvé une énergie apparente d'activation de 4 Kcal/mole.

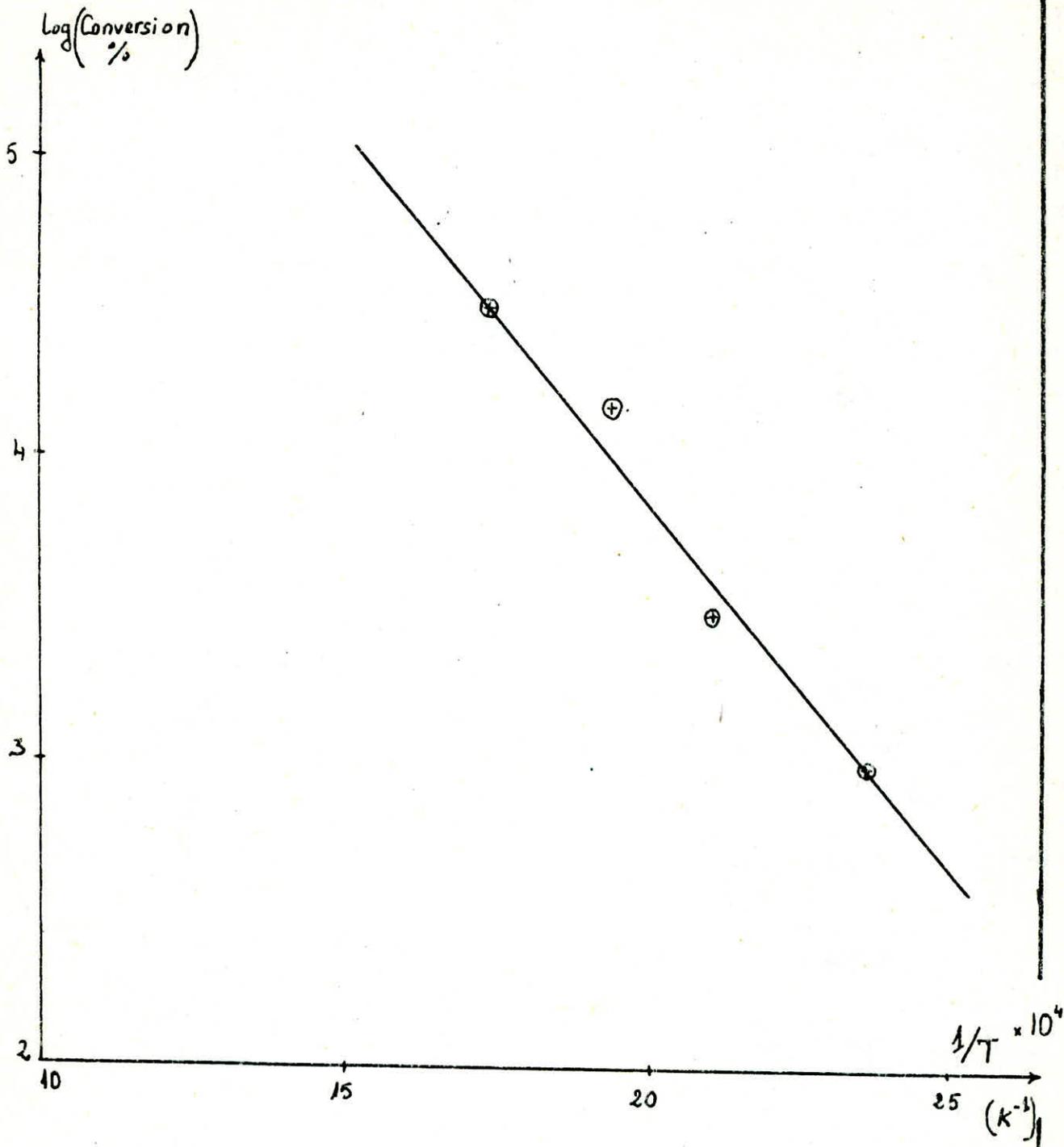


fig - 14 -

$$\text{Log (conversion \%)} = \text{fct} (1/T)$$

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons préparé un catalyseur mixte (Cr-Cu), dont certaines caractéristiques ont été déterminées

- densités apparente et structurale
- Volume poreux
- Surface spécifique

Afin d'évaluer les performances de ce catalyseur, nous l'avons utilisé dans la réaction de décomposition de l'alcool isopropylique; Les conditions optimales de la réaction ont été déterminées. nous remarquons dans cette étude, l'évolution logique du taux de conversion avec le débit du réactif et la température de réaction.

Concernant la réaction de déshydrogénation proprement dite, nous pouvons conclure, après l'étude infra-rouge effectuée que les hydroxyles "OH" interviennent dans la réaction,

Nous pouvons également ajouter que le chromite de cuivre peut être utilisé comme catalyseur de déshydrogénation vu que les résultats obtenus sont acceptables.

Bibliographie

- 1 - M. LESBRE
"Cours de chimie organique" ed. (1967)
- 2 - Pierre BRUN
"Catalyse et catalyseurs en chimie organique" ed. Masson (1970)
- 3 - Sado Hasegawa, Kazuhiro Yasuda
"Surface active sites for dehydrogenation reaction of isopropanol on manganese dioxide" Journal of catalysis 46, 125-131 (1977)
- 4 - STEIN HOLBOE
"Kinetics of dehydrogenation of isopropyl alcohol over a zinc oxide catalyst" Journal of catalysis 27, 379-388 (1972)
- 5 - OSAMU, KOHA and KENZI Tamaru
"Adsorption and decomposition of isopropyl alcohol over zinc oxide" J.C.S. Faraday I 76, 19-29 (1980)
- 6 - JUAN.F. GARCIA DE LA BANDA
"Semi conductivity and catalytic activity. The dehydrogenation of isopropyl alcohol on $ZnO - Cr_2O_3$ catalysts" Journal of catalysis 1, 136-150 (1962)
- 7 - GARNER.W.E. - DOWDEN.D.A. - and GARWA DE LA BANDA

- 8 - C.S. NARASYMHAN , C.S. SWAMY
Indian institute of techno. 600 . 036 . 31 , 759 , 760 (1967)
- 9 - T. M. YURKEVA , G. K. BOROSKOV
"A study of the catalytic properties of chromites "
Kinetika i KATALIZ 9 , 1281 - 1295 (1968)
- 10 - S. E. CHITOUR
Chimie des surfaces, introduction à la catalyse
O.P.U. 2^e edition (1981)
- 11 - B. CLAUDEL
"La catalyse au laboratoire et dans l'industrie"
ed. Masson (1967)
- 12 - J. F. LE PAGE
"Catalyse de contact ed. technip (1985)
- 13 - EMMETT
"Catalysis then and now " Franklin publishing company (1965)
- 14 - J. E. GERMAIN
"Catalyse hétérogène " ed. Dunod (1959)
- 15 - M. SUBRAHMANYAM et J. C. KISWACOS
Indian journal of chemistry vol. 154 589-590 (1977)

