

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
—oOo—

وزارة التعليم و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique
—oOo—

18/87

lex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المطبعة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE-CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**OXYDATION PAR L'AIR DU
PROPANOL-2 SUR DES CATALYSEURS
MIXTES (Cu-Cr)**

Proposé par :

Pr. R. Belabbes

Etudié par: **SAADI**

Rachida

Dirigé par:

R. Belabbes

S. Haddoum

PROMOTION: JUIN: 87

وزارة التعليم والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Génie - chimique .

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Oxydation Par L'air
DU Propanol-2 Sur Catalyseurs
D'oxydes Mixtes
CUIVRE - CHROME

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

PROMOTION :

R E S U M E

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Oxydation Par L'Air Du Propanol-2
Sur
Catalyseurs D'Oxydes Mixtes Cuivre-Chrome

CETTE ETUDE A PERMIS LA REALISATION DE LA REACTION D'OXYDATION

CATALYTIQUE DU PROPANOL-2 EN ACETONE DANS UN REACTEUR EN UTILISANT

TROIS CATALYSEURS MIXTES A BASE DE CUIVRE ET DE CHROME (Cu-Cr); DANS

LES RAPPORTS MASSIQUES SUIVANTS (50%-50%), (66%-33%), (90%-10%).

LA CONVERSION DU PROPANOL-2 EN ACETONE A ETE SUIVIE PAR CHROMATOGRAPHIE

EN PHASE GAZEUSE.

L'ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES MENEES SUR LE TAUX

DE CONVERSION A PERMIS DE PROPOSER DES CONDITIONS OPTIMALES .

A B S T R A C T

Propanol - 2 Air Conditions on mixt oxyd-
Catalist Cu - Cr

This investigation deals with acetone syntheses using the catalytic oxydation reaction of propanol - 2

Three different Cu - Cr based mixed oxydes catalyst with the following formulations (Cu : Cr). WT % : (50 % - 50 %) (66 % - 33 %) (90 % - 10 %).

The acetone yield was followed in this study by gas phase chromatography.

The study of the effect of the operating conditions gave way to propositions for optimum conditions.

.....DEDICACES.....

A mon fiancé , qui a contribué d' une façon exemplaire
pour achever ce travail , et pour son soutien moral ;

A mes chers parents et beaux parents

A mes frères , beaux frères et belles sœurs

A tout mes amis

JE DEDIE CE TRAVAIL

.....

AVANT - P R O P O S

Avant de présenter ce travail, je tiens à remercier et exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont assistée tout au long de cette présente étude.

Que Monsieur R. BELABEES, Professeur à l'école polytechnique, veuille bien agréer l'expression de ma profonde gratitude pour les précieux conseils et encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

Ma sincère reconnaissance est acquise à Madame S. HADDOUN, Maître Assistante Stagiaire au Département de Génie-Chimique qui a dirigé mon travail et pris une part importante dans son orientation.

J'exprime mes sincères remerciements au Professeur S.E. CHEFOUR, Professeur au Département de Génie Chimique, pour l'honneur qu'il me fait de présider le Jury.

Mes remerciements vont également à Mesdames A. NEFTI & MOHELBI Maîtres Assistantes à L'E.N.P pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Je ne terminerai pas sans adresser mes sincères remerciements à :

- Mr. BENIDIR Chef de Département du Génie Chimique
- Mr. BOUAFLOU Maître Assistant au Département du Génie Chimique pour la promptitude à répondre à nos besoins législatifs ainsi qu'à Mesdemoiselles ARRAR & ABSI & Mr. BOUMGHAR.-

A. Partie Théorique



Chapitre I Adsorption et catalyse

I. 1. Adsorption

I. 2. Catalyse

I.2.1 Introduction

I.2.2 Cinétique des réactions chimiques en catalyse hétérogène

- Propriétés et caractéristiques des catalyseurs utilisés
- Aspect qualitatif de l'acte catalytique
- Aspect quantitatif

I.2.3 Cinétique apparente des réactions chimiques dans les milieux poreux.

- Configuration réactionnelle en catalyse hétérogène
 - . Transfert extragranulaire
 - . Transfert intragranulaire

I.2.4. Expressions mathématiques des modèles

Chapitre II ETUDE DES CATALYSEURS

II.1 Classification des catalyseurs

II.2 Types de réactions catalysées

CHAPITRE III OXYDATION

III.1 Généralités

III.2 Catalyseurs d'oxydation

III.3 Oxydation des alcools

III.4 Oxydation du propanol (2).

B. Partie expérimentale



I. Appareillage

I.1 Matériel et produits utilisés

I.2 Appareillage

I.3 Conditions de travail

I.4 Analyse des produits

II. Préparation des catalyseurs

III. Mesure de l'activité catalytique

III.1 Essais sans catalyseur

III.2 Méthode de détermination des débits des réactifs

III.3 Réaction d'oxydation du propanol-2

III.4 Interprétation des résultats

IV. Caractérisation des catalyseurs

C. Conclusion

INTRODUCTION



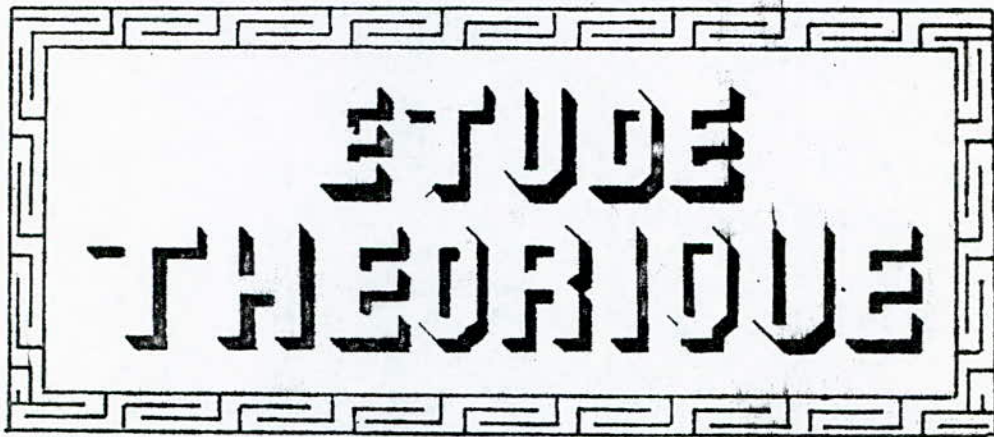
L'OXYDATION MENAGEE DES OLEFINES EST L'UNE DES TECHNIQUES LES PLUS IMPORTANTES DANS L'INDUSTRIE PETROLIERE ET CONSTITUE UN DOMAINE TRES INTERESSENT EN RAISON DU NOMBRE IMPORTANT DE PROCEDES INDUSTRIELS UTILISANT CE TYPE DE REACTION .

AUSI UNE MEILLEURE COMPREHENSION DES MECANISMES D'OXYDATION CATALYTIQUES PEUT PRESENTER UN INTERET PLUS ACCADEMIQUE. CERTAINS TRAVAUX ONT PERMIS D'EMETTRE CERTAINS MECANISMES POSSIBLES EN CATALYSE HETEROGENE ET CE, A PARTIR DE LA CHIMIE DE COORDINATION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE D'UNE PART , ET DU MECANISME D'OXYDATION A PARTIR D'ESPECES HOMOLOGUES METAL-OXYDE D'AUTRE PART .

LE BUT DE CET TRAVAIL EST DE FABRIQUER DES CATALYSEURS MIXTES A BASE CUIVRE ET DE CHROME , ET DE LA ETUDIER LEURS PERFORMANCES .

CES DIFFERENTS CATALYSEURS ACTIVES SONT UTILISES DANS LA REACTION D'OXYDATION DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE .

ENFIN, LES PRODUITS DE REACTION SERONT ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE .



**ÉTUDE
THÉORIQUE**

CHAPITRE I

ADSORPTION

ET

CATALYSE

1. 1. ADSORPTION

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractif suffisant pour attirer les molécules de fluide situées au voisinage immédiat de l'interface.

Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface, ce phénomène est appelé adsorption (6)

Du point de vue chimie physique, l'adsorption est un phénomène de surface.

Elle se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, par différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et la phase fluide.

Il existe deux types d'adsorption :

- * Adsorption physique.

- * Adsorption chimique.

- Adsorption physique

L'adsorption se caractérise par une réversibilité rapide ; non seulement le fluide est adsorbé par le solide, mais il est désorbé aisément si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorbant.

Les forces entre les molécules de gaz ou du liquide et la surface du solide sont faibles et du type VAN DER WAALS (3)

- Adsorption chimique

C'est un type où les liaisons sont de covalence particulièrement importantes en catalyse.

Les molécules adsorbées peuvent se trouver soit dissociées en atomes ou groupements d'atomes, soit " activés ".

Dans tous les cas de toute manière, le corps adsorbé est apte à des réactions chimiques nouvelles, d'où le non d'adsorption activée donné encore à ce type d'adsorption.

Le type d'adsorption n'est pas réversible (3)

Adsorption physique et chimisorption

Paramètre	adsorption physique	chimisorption
Adsorbant	tout solide	quelques solides
Adsorbat	tout gaz sous température critique	quelques gaz chimiquement réactif
Intervalle de température	basse température	généralement haute température.
Chaleur d'adsorption	basse ($- \Delta H$ condensation)	élevée, de l'ordre de la chaleur d'une réaction
Vitesse, énergie d'activation	très rapide, basse E_a	non activé, basse énergie activé, haute énergie
Couche formée	multi couche possible	monocouche
Réversibilité	reversible	souvent irréversible
Importance	pour déterminer la surface spécifique et la taille des pores	pour déterminer la surface des centres actifs et d'expliquer la cinétique des réactions en surface.

1.2. Catalyse

1.2.1. Généralités

a / Le phénomène de catalyse

Un catalyseur est une substance qui permet d'augmenter la vitesse d'une transformation chimique et qui se retrouve inaltéré en fin réaction.

Le catalyseur peut aussi avoir, outre son effet accélérateur, un effet orienteur permettant d'obtenir sélectivement les produits désirés.

L'action catalytique résulte de l'abaissement du niveau énergétique d'activation par lequel il faut passer pour réaliser la transformation chimique.

Ceci est schématisé de façon très classique sur la figure (1)
Dans le cas d'une réaction exothermique, le catalyseur agit sur la vitesse et la sélectivité de la transformation, mais il n'en modifie pas la thermodynamique.

Il en résulte que :

- Seules les réactions thermodynamiquement possibles peuvent être catalysées.

- Les réactions directes et inverses sont catalysées de la même manière par le même catalyseur. (4)

- b / La catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène correspond au cas particulier où le catalyseur mis en oeuvre 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 à quelque centimètres.

Les catalyseurs couramment utilisés dans l'industrie se présentent sous diverses formes en particulier :

- * Sous forme de poudres : ensemble de particules de quelques microns,
- * Sous forme de billes : de diamètre variant en moyenne de 0,5 à 5mm.
- * Sous forme d'extrudés: petits cylindres de diamètre de 0,8 à 5 mm environ et de longueur moyenne de 4 à 6 mm.
- * Sous forme de pastilles petits cylindres, habituellement " aussi longs que larges " de dimension courante 2 à 10 mm.

A côté de ces " formes " on rencontre aussi des concassés et des anneaux.

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. (4)

I. 2. 2. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS CHIMIQUES

I. 2. 2. 1. Propriétés et caractéristique des catalyseurs utilisés

Nous distinguerons les propriétés et caractéristiques fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur.

a / Activité Une bonne activité permet d'atteindre des taux de transformations acceptables dans les conditions aussi économiques que possible (basse pression, basse température).

b / Sélectivité Une bonne selectivité permet d'obtenir de bons rendements du produits 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 de limitations diffusionnelles, qui dans le cas des réactions consécutives, provoquant rapidement la chute de la sélectivité.

c / Stabilité Une bonne stabilité est caractérisée par le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions de mise en oeuvre.

En effet, ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inaltéré au cours de la réaction, alors qu'en réalité, il est loin d'en être ainsi car les causes d'évolution entraînant progressivement la perte d'activité et de selectivité sont multiples.

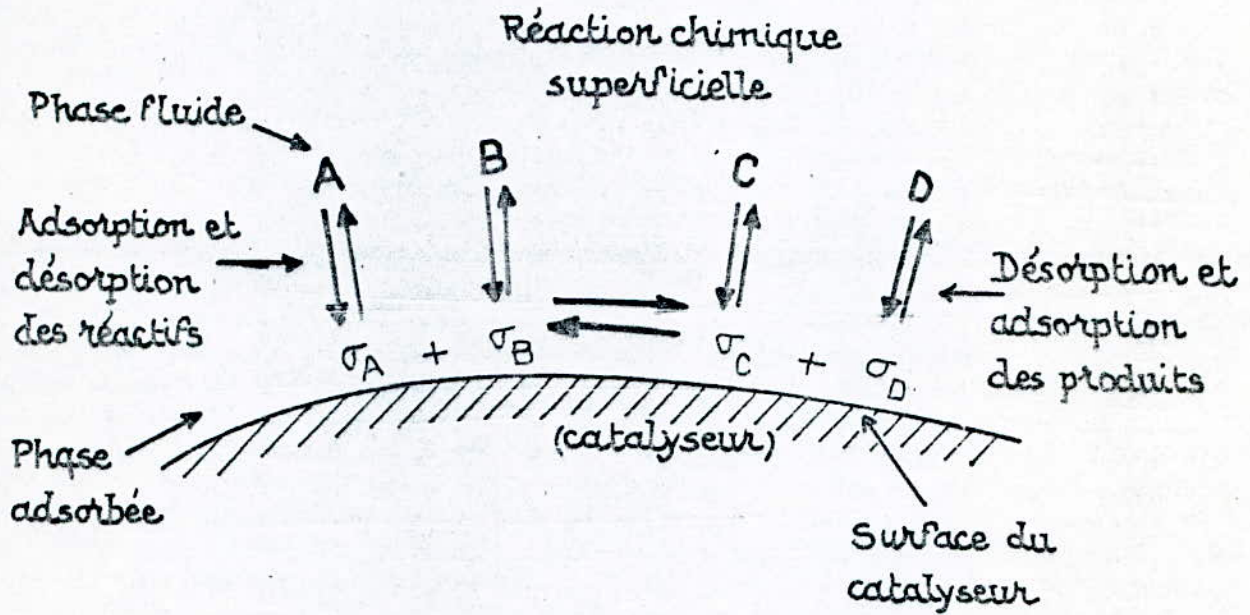
d / Solidité La solidité se traduit dans le cas catalyseurs en grain, d'une part, par une bonne résistance à l'écrasement qui permettra au catalyseur de subir sans dommages, au sein du lit catalytique, toutes les contraintes mécaniques et / ou thermiques prévues ou accidentelles ; d'autre part, par une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

Dans le cas de catalyseurs en poudre (lits fluides, lits bouillonnants) la résistance à l'érosion est spécialement requise.

e / Propriété thermiques le catalyseur doit posséder une bonne conductivité thermique en effet, cette propriété prend de l'importance dans le cas de réactions très endothermiques ou très exothermiques.

La bonne conductivité de la masse catalytique permet également de diminuer le gradient de température tant au sein du grain que le long du lit de catalyseur en favorisant la distribution l'apport et l'élimination des calories.

LA REACTION CATALYTIQUE



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

Fig.1

1. 2. 2. 2. Aspect qualitatif de l'acte catalytique.

La réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur.

Le cycle enthalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation. (5)

Les étapes sont les suivantes :

* Etape 1 Diffusion des réactifs vers le catalyseur.

Le déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytiques est régi par les lois de la diffusion.

La surface du catalyseur étant le siège où les molécules de réactifs disparaissent le plus vite, c'est à cet endroit que leur concentration est la plus faible, il s'établit donc un courant de diffusion vers la surface du catalyseur.

* Etape 2 Adsorption du / ou des réactifs

Le processus d'adsorption est lui même un processus complexe qui, schématiquement se déroule en deux étapes :

- le réactif subit d'abord une adsorption physique où les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface du catalyseur sont des forces de VAN DER WAALS.

- l'adsorption chimique a les mêmes caractéristiques qu'une réaction chimique, elle conduit à la formation entre la surface du solide et la molécule adsorbée, des liaisons covalentes.

* Etape 3. Transformation des espèces adsorbées

Si la température est suffisante, il se forme des complexes qui s'activent à leur tour, d'où la réaction chimique.

* Etape 4. Désorption des produits

Cette étape est en fait le processus inverse de l'adsorption et répond donc aux mêmes lois.

* Etape 5. Diffusion du / ou des produits

Les étapes 1 / et 5 / correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers les grains et hors des grains de catalyseur.

Par contre les étapes de 2 / 3/ 4/ correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique.

- Critères de régime chimique

Les vitesses de réaction sont contrôlées par des :

- transferts de matière
- adsorptions
- réactions chimiques superficielles

- Les vitesses de transfert de matière doivent être suffisantes (absence de diffusion) pour que les vitesses mesurées soient bien celles des phénomènes chimiques.

1. 2. 2. 3. - Aspect quantitatif

* Vitesse de réaction

L'aspect quantitatif des phénomènes qui viennent d'être présentés de façon essentiellement descriptive, relève du domaine de la cinétique.

Le premier objectif de toute étude cinétique est d'exprimer la vitesse de réaction en fonction des paramètres accessibles à la mesure expérimentale et caractéristiques du système réactionnel, c'est à dire du réactif, du catalyseur, et du réacteur.

Les résultats obtenus permettent de déterminer l'étape limitative.

Le taux de conversion, appelé aussi taux de transformation

X est défini pour un des réactifs par la relation :

$$X = \frac{\text{nombre de sides ayant réagi}}{\text{nombre de sides engagées}}$$

Ce taux peut être déterminé par une analyse chromatographique donnant une réponse A proportionnelle à la concentration.

Ainsi nous pourrons suivre la disparition du réactif et écrire

$$X = \frac{A_{rav} - A_{rap}}{A_{rav}}$$

où A_{rav} représente aire du pic correspondante au réactif (r) et mesurée avant réaction et A_{rap} celle mesurée après réaction.

Cette méthode est cependant imprecise pour les faibles taux de conversion.

1. 2. 3. Cinétique Apparente des réactions chimiques dans le milieu poreux.

Partons d'une réaction en phase gazeuse catalysée par un solide poreux disposé en un lit fixe de grains et examinons ce qui se passe au niveau de chaque grain.

Considérons le trajet d'une molécule A au sein de l'écoulement gazeux jusqu'à un site réactionnel de la surface catalytique.

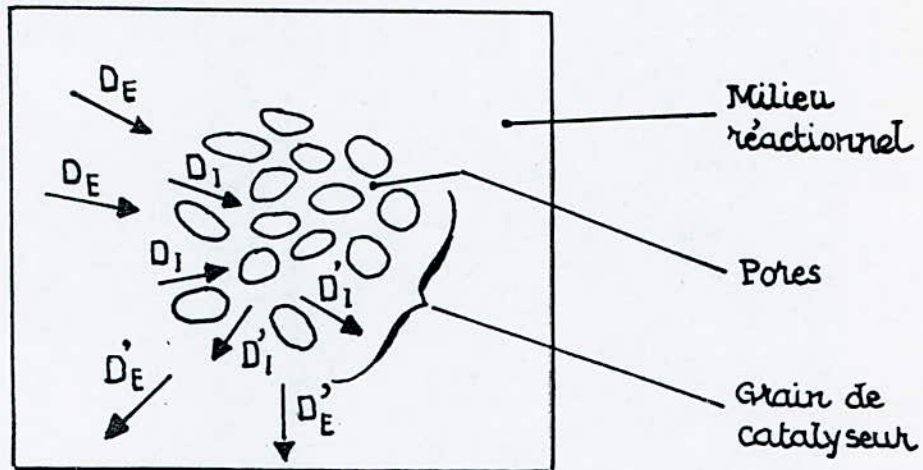
La molécule doit d'abord atteindre le niveau de la surface extérieure du grain ; pour ce faire elle rencontre une certaine résistance que l'on admet généralement concentrée dans un film mince, film limité ou couche limitée, stagnant, laminaire et adjacent à la paroi du grain, à travers lequel le transport de matière s'effectue par diffusion ordinaire.

On appellera ce transfert à travers le film limite transfert extragranulaire de matière.

Quand la molécule arrive au niveau de la surface extérieure du grain, elle diffuse à travers un pore jusqu'à réaliser un choc actif avec la paroi catalytique.

Cette diffusion de type ordinaire s'effectuera selon la grandeur relative du diamètre du pore et du libre parcours des molécules.

LE PROCESSUS CATALYTIQUE



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

D_E = Diffusion extra-granulaire des réactifs.

D_I = Diffusion intra-granulaire des réactifs.

D'_I = Diffusion intra-granulaire des produits.

D'_E = Diffusion extra-granulaire des produits.

Les phénomènes diffusiomels mis en cause sont
identiques sur réactifs et produits.

Fig.2

Ce transfert matériel dans la structure poreuse sera appelé, transfert intragranulaire de matière.

La chaleur de réaction qui est dégagée au niveau du site catalytique est transportée vers la frontière du grain, soit par conduction à travers la phase solide, soit par convection associée au transfert interne de matière.

Les deux processus constituent le transfert intragranulaire de la chaleur.

La chaleur est ensuite transférée de la surface extérieure du grain vers le sein de l'écoulement gazeux par un processus de transfert extragranulaire à travers le film limite en même temps que le transfert de matière extragranulaire.

Ainsi la diffusion externe sera due à un gradient de concentration au voisinage de la surface de grain.

Par contre deux diffusions internes seront distinguées :

* La diffusion intragranulaire sera due à l'existence d'un gradient de concentration dans les pores des grains du catalyseur, d'où la nécessité de travailler avec de faibles diamètres de grain de catalyseur.

* La diffusion intergranulaire sera due à un gradient de concentration en raison de la quantité de grains ou mieux encore de l'existence de chemins préférentiels dans le réacteur, d'où la nécessité de travailler à volume de lit catalytique faible. (1)

1. 2. 4. Expression mathématiques des modèles

- Modèles empiriques

A priori, la forme mathématique est quelconque et peut dépendre de la méthode de détermination des constantes.

On choisit souvent pour les vitesses.

$$V = K_0 \exp (K/T) K_1 P_{r_1} K_2 P_{r_2}$$

où K_0 , K_1 , K_2 sont des constantes

et P_{r_1} , P_{r_2} représentent les pressions partielles des réactifs respectivement 1 et 2

- Modèles classiques en catalyse hétérogène

a / Modèle de LANGMUIR - HINSHELWOOD

Deux hypothèses ont été considérées par ces auteurs :

* Ils considèrent que (3) trois étapes élémentaires ont lieu successivement, adsorption des réactifs, réaction entre espèces adsorbées, désorption des produits.

* Tous les sites d'un même type sont supposés être identiques, le taux de recouvrement θ de chaque espèce est obtenu par l'équilibre d'adsorption de LANGMUIR.

$$\text{Vitesse d'adsorption } r_a = K_a (1 - \theta) P$$

$$\text{Vitesse de désorption } r_d = K_d \theta$$

A l'équilibre

$$r_a = r_d$$

d'où ;

$$\theta = \frac{\lambda P}{\lambda P + 1}$$

avec ;

$$\lambda = \frac{K_d}{K_a} \text{ constante de désorption}$$

Mécanisme.

La réaction de surface étant toujours supposée élémentaire, la vitesse s'écrira :

$$- \frac{d(A)_s}{dt} = K(A)(B) \quad (1)$$

où K est la constante de vitesse qui obéit à la loi d'ARRHENIUS.

Les concentrations superficielles seront :

$$(A)_s = \frac{\theta}{S_A} = \frac{K_A P_A}{S(1 + \sum K_i P_i)} \quad (2)$$

$$(B)_s = \frac{\theta}{S_B} = \frac{K_B P_B}{S(1 + \sum K_i P_i)} \quad (3)$$

S_A , S_B sont respectivement les surfaces occupées par un site adsorbant A et un site adsorbant B.

L'hypothèse de LANGMUIR supposant les sites concurrentiels on écrira :

$$S_A = S_B = S \quad (4)$$

En supposant la surface S du solide constante la variation du nombre de moles dans le réacteur sera :

$$dN_A = S d(A)s \quad (5)$$

soit, à volume constant

$$dN_A = \frac{V}{RT} dP_A \quad (6)$$

En combinant les équations (1), (2), (3), (4), (5) et (6) on obtiendra l'équation suivante

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{kRTS}{VS^2} \times \frac{K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_i P_i)^2}$$

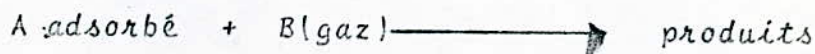
Nous remarquons que dans le cas général, la réaction n'admet pas d'ordre et n'obéit donc pas à la loi d'ARRHENIUS.

Ainsi, si l'une des espèces se maintient à pression constante, la vitesse passe par un maximum quand la pression de l'autre augmente.

Du point de vue qualitatif, nous pouvons interpréter cela par le fait, que lorsque la pression de l'une des espèces augmente, l'autre demeurant constante, le recouvrement en cette espèce augmente obligeant le recouvrement de l'autre espèce à diminuer et la vitesse proportionnelle au produit $0 \cdot 0$ finit par décroître.

b / Modèle de RIDEAL

Soit,



Cette réaction supposée élémentaire, la vitesse de celle - ci s'écrit alors :

$$\frac{d(A)_s}{dt} = k(A)_s (B)$$

avec $k = k \exp (- E / RT)$

Si la surface du solide est supposée constante on peut écrire la relation.

$$dN_A = S d(A)_s$$

qui en opérant à volume constant, deviendra :

$$dN_A = \frac{V}{RT} dP_A$$

$$\text{d'où} \quad (A)_s = \frac{\theta_A}{S} = \frac{K_A P_A}{S(1 + \sum K_i P_i)}$$

$$\text{et} \quad (B) = \frac{P_B}{RT}$$

la vitesse de la réaction s'écrira :

$$r = - \frac{dP_A}{dt} = \frac{kS}{VS} \times \frac{K_A P_A P_B}{(1 + \sum K_i P_i)}$$

Dans l'hypothèse de RIDEAL, B n'est pas adsorbé.

c / Modèle d'état stationnaire

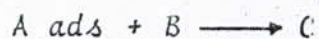
Deux étapes limitent ensemble la vitesse de la réaction.

Tous les sites d'un même type sont supposés être identiques.

Citons l'exemple ci-après :



$$r_1 = K_1 (1 - \theta) P_A$$



$$r_2 = K_2 \theta P_B$$

à l'équilibre

$$r_1 = r_2 = r$$

d'où ;

$$r = \frac{K_1 P_A K_2 P_B}{K_1 P_A + K_2 P_B}$$

P_A, P_B ; pressions

K_1, K_2 ; constantes des vitesses

II. 1. Classification des catalyseurs.

Différentes manières de classer les catalyseurs ont été proposées une première range ces derniers en deux grandes familles.

- Les catalyseurs métalliques, dont la phase active est un métal et les autres dont la phase active est souvent un oxyde ou un sulfure métallique.

En se basant sur les propriétés électroniques de la phase active, on peut classer les catalyseurs en trois groupes :

- * Les conducteurs.
- * Les semi-conducteurs.
- * Les isolants.

Néanmoins, cette classification reste arbitraire, car elle ne permet pas de distinguer un mauvais isolant d'un mauvais semi-conducteur.

LAGRUNSKI (4) proposa deux classes de catalyseur.

a / - Les solides possédant une conductivité électronique.
Cette catégorie se subdivise en deux groupes importants.

* Les catalyseurs conducteurs

Ils offrent une faible résistance à la circulation des électrons.

La conductivité, varie de 10^0 à 10^8 en s'explique par l'existence de niveaux orbitaux inoccupés facilitant la circulation rapide des électrons de valence, sous l'action d'un champ électrique.

* Les catalyseurs semi-conducteurs.

C'est le cas des oxydes non stoechiométriques dont la conductivité est intermédiaire et varié de 10^0 à 10^8 on range dans ce groupe les oxydes et les sulfures de métaux.

b / Les solides ne possédant pas de conductivité électronique
ou isolants, on retrouve les oxydes ou les sulfures stoechiométriques de composés cristallisés ou amorphes tels que les gels citons parmi eux SiO_2 , Al_2O_3 et le gel de Silice.

leur conductivité électrique est très faible.

Enfin la classification généralisée actuelle admet quatre types de catalyseurs.

1 / Les catalyseurs métalliques

Ces catalyseurs utilisent des métaux qui sont des solides cristallins composés d'atomes identiques assemblés en structure compacte d'indice de coordination élevé.

Ces métaux cristallisent dans des systèmes simples (cubique, hexagonal) ou complexes (orthorhombique).

Aucun cristal n'est parfait ; même dans le cas d'un cristal pur, il existe des défauts ou des dislocations qui peuvent être naturels ou provoqués (contraintes mécaniques)

2 / Catalyseurs à base d'oxydes d'éléments à valence variable.

Ce sont des oxydes de métaux de transition ou de certains éléments lourds présentant plusieurs degrés d'oxydation stables.

Ils sont caractérisés par des lacunes anioniques et cationiques, aussi, les appelle-t-on semi-conducteur.

Par contre à haute température, la composition de l'oxyde dépendra du pouvoir d'oxydo - réduction.

Les défauts formés sont gelés à basse température.

Il est parfois difficile de séparer ces réactions des processus de chimisorption notamment dans le cas d'oxydes mixtes.

L'oxydation sélective des hydrocarbures est généralement liée à leur adsorption dissociative par coupure successive de une, deux ou plusieurs liaisons (C.H).

Les oxydes pur reductibles (CO et ZnO) adsorbant l'hydrogène sont des catalyseurs d'hydrogénation.

3 / Catalyseurs à base d'oxydes d'éléments à valence fixe.

On distingue deux classes :

Les catalyseurs d'oxydes acides de type alumine l'activité

Les catalyseurs d'oxydes acides de type alumine, l'activité résultant de la déshydratation thermique des hydroxydes (Al_2O_3 , BH_2O) et (Al_2O_3 , H_2O) en Al_2O_3 .

En effet elle est liée à la présence dans les états intermédiaire de la déshydratation de cations Al^{3+} en position tétraédrique et d'hydroxyles OH résiduaire, cette structure absente à 1000° e rend l'alumine stable et catalytiquement inerte.

On obtient des catalyseurs acides beaucoup plus actifs en associant l'alumine à la silice dans les oxydes SiO_2 amorphes.

Si tétraédrique induit les Al tétraédrique constituant autant de groupes $Al-OH$. fortement acides, puisque leur force est compatible à celle de l'acide sulfurique concentré.

Cet effet est net dans les oxydes mixtes riches en silice.

- Les catalyseurs d'oxydes basiques

Ce sont les oxydes dont l'activité catalytique prédominante résulte de centres actifs de l'existence c'est le cas de ZnO , MgO ou des oxydes acides dont on a neutralisé les centres OH par la soude.

En outre, la force basique de ces catalyseurs est liée à la basicité du métal.

La catalyse basique est généralement plus sélective que la catalyse acide.

4 / Catalyseurs bifonctionnels

Les oxydes métalliques anhydres possèdent des centres acides et basiques de leurs (anions et cations de surface).

Leur hydratation fait en outre, apparaitre des centres acides protoniques.

De tels centres existent également sur les oxydes de métaux à valence variable en plus des centres actifs oxydo réducteurs.

Ainsi de tels oxydes peuvent catalyser à la fois des réactions redox (oxydation, déshydrogénéation) et des réactions acido - basiques (déshydratation, isomérisation) ce sont donc des catalyseurs bifonctionnels.

II. 2. Types de réactions catalysées.

Les différents types de catalyseurs cités ci-dessus catalysent les réactions spécifiques sans pour autant que la frontière soit bien définie.

Nous présentons dans le tableau suivant quelques familles de réactions pouvant être catalysées par ces catalyseurs.

Classe de solide	famille de réactions	exemple
Métaux conducteurs	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrogénation - Déshydrogénation - Hydrogênolyses - Oxydation 	<p>Fe - Co - Ni Ru - Rh - Pd Ir - Pt Ag - Cu - Zn</p>
Oxydes et sulfures métalliques Semi-conducteurs	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydation - Réduction - Déshydratation - Cyclisation - Hydrogénation - Désulfuration - Désazotation 	<p>NiO - CuO - ZnO CoO - Cr₂O₃ V₂O₅ - MoS₂ WS₂ - MoS₂</p>
Oxydes isolants et acides	<ul style="list-style-type: none"> - Hydratation - Déshydratation - Isomérisation - Polymérisation - Alkylation - Cracking 	<p>Zéolites Echangées SiO₂ - Al₂O₃ SiO₂ - MgO</p>

CHAPITRE III

OXYDATION

III. 1.

L'oxydation peut se faire soit en phase liquide soit en phase vapeur.

En phase liquide, la réaction se fait à une température relativement basse, facile à conduire, car l'échauffement est facile à limiter.

On fait ~~boboter~~ boboter l'air, ou l'oxygène dans le liquide renfermant le catalyseur en suspension.

En phase vapeur, la conduite est plus délicate car l'oxygène peut exiger une température élevée pour réagir.

La réaction étant exothermique, le gaz s'échauffe et peut produire des réactions secondaires.

Aussi faut-il régler l'arrivée d'oxygène qui ne doit pas être en excès et éliminer la chaleur.

Généralement, le catalyseur est contenu dans des aubes de petit diamètre, plongés dans un liquide bouillant à température fixe, ou dans un bain de sels fondus pour évacuer la chaleur.

III. 2. Catalyseurs d'oxydation

Les catalyseurs qui provoquent l'oxydation des composés organiques sont généralement choisis parmi les métaux, des sels métalliques ou les oxydes.

a / Les métaux

Ce sont les métaux du groupe VIII qui sont particulièrement actifs car les autres métaux tels que cuivre ayant leurs orbitales (d) saturés en électrons ne jouent pas un grand rôle dans l'oxydation.

L'un des premiers catalyseurs connus fût le platine chauffé, utilisé sous forme de fil ou de spirale, puis viennent le noir de platine, l'amiante platinée et le platine colloïdal.

b / Les sels métalliques

L'emploi de sels métalliques comme catalyseurs d'oxydation se justifie par l'existence d'oxygène chimique et non d'oxygène moléculaire.

c / Oxydes métalliques

Ces catalyseurs ont été étudiés par SABATIER ().

Certains d'entr'eux tels que les oxydes de Ni, Co, Cr, Mn, Ua à 200°C dans un mélange d'air et d'hydrocarbures aliphatique deviennent incandescents et transforment intégralement les hydrocarbures en CO_2 et H_2O .

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

- Les oxydes à haute teneur en oxygène ou semi-conducteurs de type (p) Cr_2O_3 - Mn_2O_3 , NiO , CuO qui sont actifs mais non sélectifs.

- Les semi-conducteurs de type (n) V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 que sont actifs mais plus sélectifs.

- Les oxydes des éléments des sous groupes tels SnO , Bi_2O_3 , FeO qui sont peu actifs mais très sélectifs.

D'une façon générale, les oxydes de type "p" favorisent l'oxydation complète des hydrocarbures en CO_2 et H_2O alors que les oxydes de types "n" permettent une oxydation ménagée de ces mêmes hydrocarbures.

Mais industriellement on utilise des oxydes mixtes.

Il faut également préciser que dans le cas de certains oxydes, l'état de valence du métal change en cours de réaction.

C'est ainsi que dans l'oxydation des hydrocarbures oléfiniques, le pentoxyde de Vanadium V_2O_5 est progressivement réduit en V_2O_3 et V_2O_4 avec modification de son activité et de sa sélectivité.

La sélectivité initiale de V_2O_5 est plus élevée que celle obtenue avec le catalyseur réduit, il favorise davantage les réactions de dégradation de la molécule d'hydrocarbure () ().

SABATIER et MAICHE () dans un travail classique sur la décomposition des alcools en phase vapeur, ont trouvé qu'entre l'alumine et la thorine (Al_2O_3 , ThO_2) catalyseurs de déshydratation et les oxydes de Manganèse et de Cadmium (MnO , CdO) catalyseur de déshydrogénation, se placent les oxydes tels que ceux de titane, chrome, molybdène, vanadium, zinc, uranium.

(TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_5 , V_2O_3 , ZnO , U_2O_3) qui provoquent simultanément les deux réactions choisies.

III. 3. Oxydation des alcools

En dehors de la combustion des alcools qui donne du CO_2 et H_2O on constate que suivant les cas on peut obtenir des aldéhydes, des cétones, des acides et même des esters.

III. 3. 1. Alcools saturés

a / Alcools primaires

L'oxydation des alcools primaires conduit dans un premier temps à la formation d'aldéhydes puis dans un deuxième temps à des acides.

Il est à remarquer que les alcools primaires aliphatiques s'oxydent suivant deux schémas

- En présence d'alumine : on a la réaction

- en présence de cuivre :



Le méthanol s'oxyde à l'air, avec formation d'aldéhyde - méthylique, en passant sur une spirale de platine chauffé au rouge sombre par un courant électrique ()

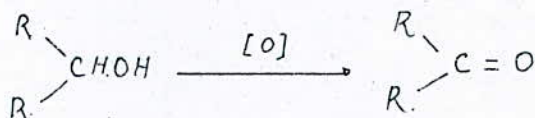
On obtient la même réaction avec le noir de platine ou le cuivre déposé sur charbon actif.

Le meilleur catalyseur d'oxydation du méthanol est l'argent ou l'oxyde d'amiante argenté ()

- L'éthanol et ses homologues sont oxydés par l'air en présence du noir de platine, ou par l'oxyde de cuivre active par les oxydes de molybdène, de cérium ou de lanthane.

b / Alcools secondaires

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



L'oxydation des alcools secondaires au delà du stade cétone est difficile et conduit à une dégradation.

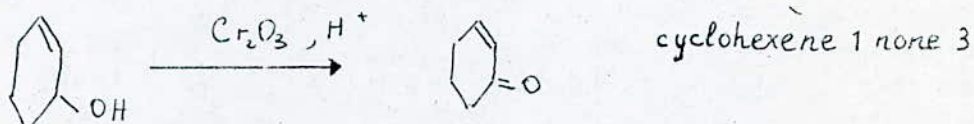
c / Alcools tertiaires

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

III. 3. 2. Alcools insaturés

On observe sélectivement des alcools insaturés s'oxyder en cétones non saturées avec l'acide chromique, car ce réactif attaque assez lentement les doubles liaisons ()

cyclohexène 1-ol 3



Cependant cette oxydation chronique ne conduit pas à la formation de cétones insaturées dans le cas où l'alcool possède une double liaison très réactive ou encore lorsque celui-ci se trouve en milieu fortement acide.

III. 4. Oxydation de l'isopropanol

L'oxydation de l'alcool isopropylique en présence de catalyseur est une opération industrielle.

En fait, en l'absence de catalyseur, cet alcool ne subit pratiquement aucune transformation ()

Mécanisme

Le mécanisme de LANGMUIR - HINSHELWOOD ou celui de RIDEAL ne peuvent s'appliquer réellement ().

Par contre, nous pouvons appliquer le schéma de réaction de Mars et VAN KREVELEN () ces auteurs admettent qu'un état stationnaire du recouvrement de l'oxygène s'établit à la surface du catalyseur.

L'oxydation de l'alcool en acétone peut se schématiser par le mécanisme suivant :



$$V_{red} = K_{red} P_{ac} \theta$$

si on admet que la réduction est proportionnelle à la pression d'alcool et au taux de recouvrement θ par l'oxygène la vitesse de réaction () s'écrit :

$$V_{ox} = K_{ox} P_{O_2} (1 - \theta)$$

La réoxydation de surface réduite étant contrôlée par une puissance enième de la pression d'oxygène et par la surface non recouverte par celui-ci $(1 - \theta)$.

A l'état stationnaire, on aura

$$V_{ox} = V_{red}$$

$$\text{et } \frac{1}{V} = \frac{1}{K_{red}} P_{ac} + \frac{1}{K_{ox}} P_{O_2}$$

Kox et Kred sont supposés indépendants des taux de recouvrement de l'oxygène .

Schéma réactionnel

Le mécanisme d'oxygène de Mars et VAN KREVELEN ou celui de HINSHELWOOD suggère une interaction entre l'agent réducteur et l'oxygène, celui-ci pouvant être adsorbé à la surface du solide ou appartenant au réseau.

L'interaction de l'oxygène avec l'oxyde cuivreux telque l'envisage OKEEFFE et STONE (15) est un échange électronique qui s'effectue à l'interface Cu_2O / CuO .

Ils démontrent que l'incorporation d'oxygène dans l'oxyde cuivreux entraîne la formation de lacune dans le réseau de l'oxyde.

Lorsque l'oxyde cuivreux est déposé sur du cuivre ; les lacunes cationique sont alors comblées par réaction avec le métal à partir de l'interface métal/oxyde.

Lorsque l'oxyde cuivreux est déposé sur de l'oxyde cuivrique, l'incorporation d'oxygène lors de l'oxydation, entraîne la création de lacunes mais, à la différence du cas précédent, au delà d'une concentration limite en lacunes.

La formation de germes d'oxyde cuivrique s'amorce de préférence sur des sites de dislocation ou d'imperfection du cristal.

En conclusion, l'étude catalytique de l'oxydation ménagée de l'alcool isopropylique est une étude complexe elle est, en effet, la superposition de plusieurs processus.

ETUDE

EXPERIMENTALE

B/ PARTIE EXPERIMENTALE

I APPAREILLAGE

I.1 Matériel et produits utilisés

* Matériel

- Réacteur de
- Ballon bicol de 500 ml
- Débimètre à bulles de savon
- Bouteille d'air reconstitué
- Bain thermostaté
- Barboteur
- Chromatographe type pye UNICAM
- Bille de verre

* Produits

- Alcool isopropylique
- Acétone MERCK
- Eau distillée

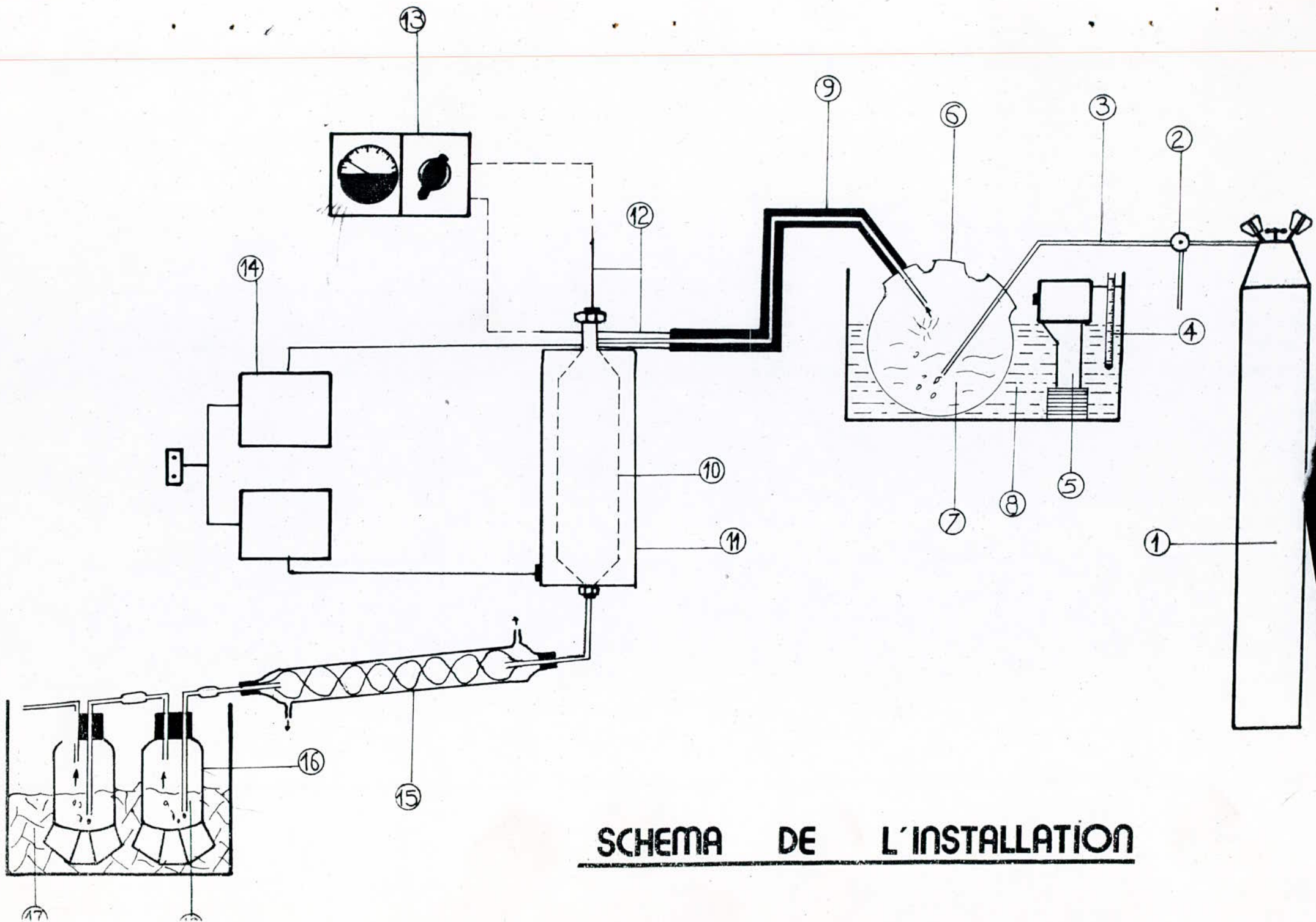
Précédent

1.2 Appareillage

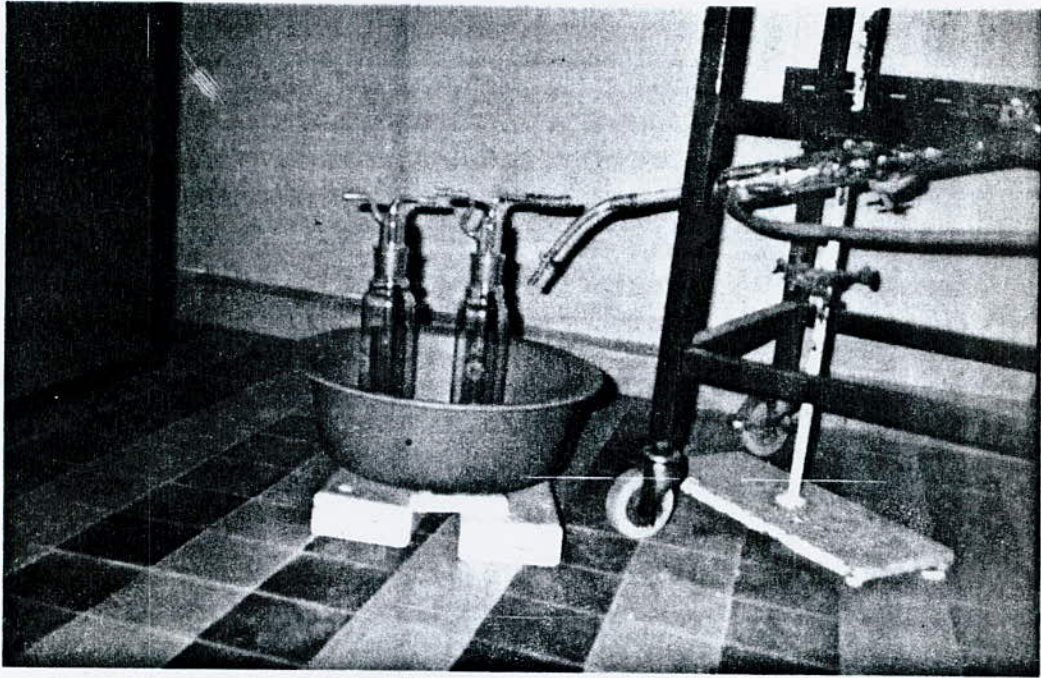
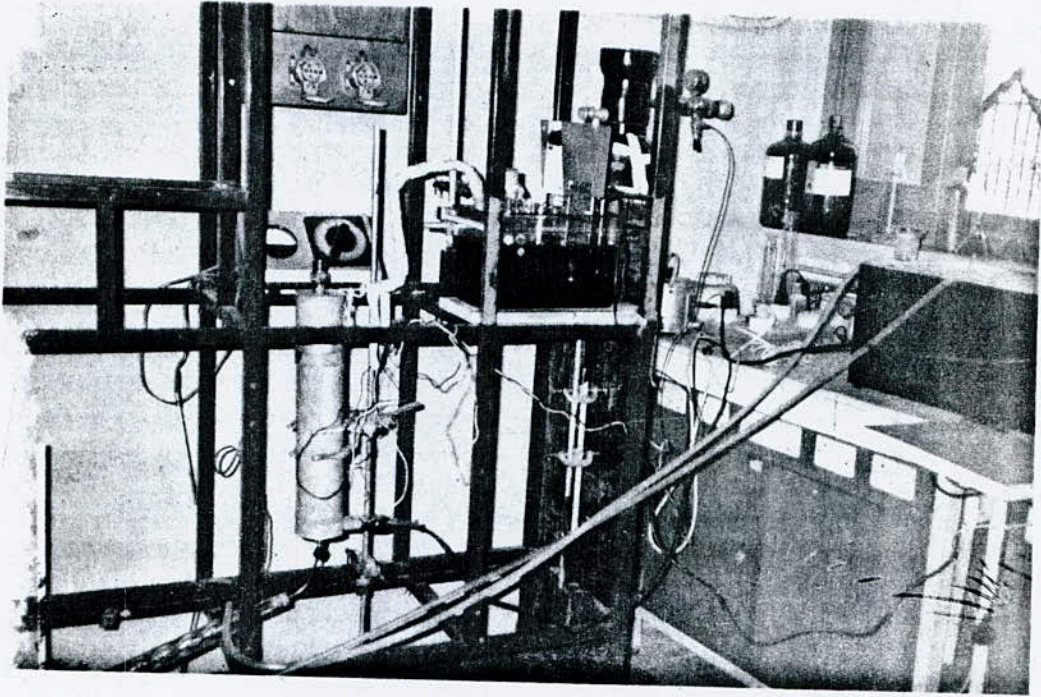
1.2.1 Schéma de l'installation

Le montage que nous avons utilisé est constitué des parties suivantes : (ci contre le schéma)

- 1 Bouteille d'air
- 2 Robinet
- 3 Conduite d'air
- 4 Thermomètre
- 5 Thermostat
- 6 Ballon
- 7 Alcool isopropylique
- 8 Bain d'huile
- 9 Préchauffeur
- 10 Réacteur
- 11 Four
- 12 Thermocouples
- 13 Indicateur de température
- 14 Résistances
- 15 Réfrigérant
- 16 Barbotteur
- 17 Bain de glace
- 18 Eau distillée



SCHEMA DE L'INSTALLATION



1.2.2 Mode opératoire

Un courant d'air dont le débit est mesuré à l'aide d'un débit-mètre à bulles de savon est envoyé de manière continue dans un ballon contenant de l'alcool isopropylique.

Celui ci est plongé dans un bain d'huile thermostaté.

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

Le réacteur est chauffé à l'aide d'une résistance.

Deux thermocouples reliés à un indicateur de température permettant de lire les températures du réacteur et du pré-chauffeur.

Les produits de la réaction sont refroidis par passage dans un réfrigérant et sont recueillis dans un premier barboteur par mesure de sécurité nous avons placé en serie un deuxième barboteur.

Ces derniers contiennent des volumes identiques d'eau distillée pour éventuellement piéger l'acétone non condensée.

Afin de récupérer le maximum de produit, nous avons placé les barboteurs dans un bain de glace.

Enfin, les produits obtenus sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

1.3. Conditions de travail

Les conditions avec lesquelles nous avons travaillé durant la réaction catalytique se répartissent en deux groupes :

a/ Celles maintenues constantes durant les réactions.

- La température d'activation : 350°C
- Le débit d'air à l'entrée : 4l/h
- Le temps de réaction : 15min
- La masse de catalyseur : 3g

b/ Celles que nous avons fait varier durant ces expériences.

- La température du réacteur : ($150^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$
 $- 210^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$)
- La température du bain : (20°C à 80°C)
- Le débit d'air au niveau de l'optimum : ($2\text{l/h} - 1\text{l/h} - 0,5\text{l/h}$)
- La composition du catalyseur (Cu, Cr) dans les rapport (9,1) (1,1) (2,1)

Nombre de couches catalytiques (1. 3. 5) couches .

1.4 Analyse des produits

La méthode préconisée pour l'analyse de nos échantillons est la chromatographie en phase gazeuse.

L'appareil utilisé est un chromatographe type PYE-UNICAM serie 304 CHROMATOGRAPH accompagné d'un enregistreur et intégrateur électronique type PYE -UNICAM 4810 COMPUTING INTEGRATOR PHILIPS.

Le détecteur est à ionisation de flamme (FID)

La réalisation de plusieurs essais nous ont permis de déterminer les conditions optimales d'analyse de nos produits à savoir :

- Température de colonne : choisie en fonction des températures d'ébullition des produits obtenus ($T_c = 80^\circ\text{C}$).

- Température de l'injecteur : choisie de façon qu'elle soit suffisante pour que les produits obtenus se volatilisent au niveau de la chambre d'injection, ($T_{inj} = 100^\circ\text{C}$)

- Température du détecteur : choisie de manière suffisante pour que les produits soient détectés : ($T_d = 150$)

- Atténuation : 2

- Sensibilité : 10

1.4.1 Essai de séparation du propanol-2 de l'acétone à partir de leur mélange.

Avant de réaliser la réaction d'oxydation catalytique du propanol -2 en acétone dans le réacteur, nous nous sommes proposés de trouver les meilleures conditions chromatographiques de séparation du mélange des deux constituants.

1/ Produits utilisés

Nous avons utilisés durant nos analyses :

* Le propanol-2 "prolabo" de --densité=0.784-0.786
--pureté 99.7% MINIMUM

* L'acétone "MERCK" 13" très pur

2/ La colonne chromatographique

La colonne utilisée possède les caractéristiques suivantes:

- * Nom de code: 10% Carbovax 20M correspondant à 10% de polyéthylène glycol (PEG)
- * Matière: Verre et PEG
- * Longueur: 1.5mètre
- * Diamètre intérieur: 4mm
- * Granulométrie: 100- 120 mesch
- * Température limite d'utilisation: 225°C
- * Phase stationnaire: Le poly-éthylène glycol

C'est une phase polaire. L'examen de ses références sur le catalogue des différentes phases, nous a montré que cette colonne sépareit en général les composés po-

laires, ce qui le cas pour le propanol-2 et l'acétone (produits polaires)... Elle présente aussi une bonne stabilité thermique d'où une ligne de base régulière.

3/ Le support : Diatomite;; appelée aussi terre diatomée..

C'est une silice amorphe possédant une surface spécifique approchant $20 \text{ m}^2/\text{g}$ résultant de la structure poreuse du diatomé.

Le minéral lui-même, après lavage et criblage est utilisé comme support en chromatographie. Sa couleur est blanchâtre, sa densité est de 2,3 et il est hydrophobe.

II PREPARATION DES CATALYSEURS

Trois échantillons ont été préparés selon les rapports atomiques suivants :

Cu : Cr 1:1 pour le premier catalyseur.

2:1 pour le deuxième catalyseur.

9:1 pour le troisième catalyseur..

Les solutions utilisées sont :

Nitrate de chrome : 1M

Nitrate de cuivre : 1M

Ammoniaque : 2M

La préparation des catalyseurs a été faite selon le protocole opératoire suivant :

On mélange des quantités connues de nitrates de chrome et cuivre. On ajoute de l'ammoniaque par petites quantités (goutte à goutte à l'aide d'une burette) tout en maintenant une agitation jusqu'à précipitation complète qu'on vérifie par la valeur du pH devant être comprises entre 6 et 6.5. On laisse décanter, puis on filtre sur buchner. On procède ensuite à plusieurs lavages avec de l'eau bidistillée jusqu'à élimination totale des nitrates.

Le produit final est mis dans un passoir afin de fabriquer des "spaghetti" qu'on dépose sur du papier filtre. On les sèche entre

105 et 110 °C pendant plusieurs heures.

Enfin on les retire pour fabriquer des granulés.

Avant d'être utilisés, ces catalyseurs ont été calcinés à 350°C pendant 4 heures.

III/ MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

III. 1. Essai sans catalyseur

Avant d'accéder à la réaction d'oxydation proprement dite, nous avons essayé dans un premier temps de trouver quel était le support qui s'adapterait le mieux à la réaction autrement dit, un support qui serait inerte vis à vis de la réaction.

D'après la théorie l'alumine constitue le meilleur support et est inactive vis à vis de la réaction, mais vu que celle-ci n'était pas disponible nous avons testé les billes de verre.

Pour cela nous avons réalisé plusieurs essais en présence seulement des billes de verre.

Nous avons fait varier les températures du bain et du réacteur pendant un temps puis analysé les produits recueillis.

L'analyse chromatographique des produits obtenus a montré qu'effectivement les billes de verre ne participent à la réaction.

Et ainsi elle nous confirme que les billes de verre ne contribuent en aucun cas à la réaction et qu'elles peuvent constituer un bon support pour le catalyseur.

III .2 METHODE DE DETERMINATION DU DEBIT DU REACTIF (ALCOOL)

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

Pour cela nous avons déterminé le débit d'alcool par deux méthodes:

- Une méthode directe qui consiste à utiliser un rotamètre; celui-ci a été installé juste à la sortie du ballon; et pour différentes températures du bain nous avons mesuré le débit total air-alcool.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Tb (°C)		20	30	40	50	60	70	80
débit mesuré	air + Alcool	1.0	2.5	3.0	4.0	4.2	6.9	23
(l/h)	Alcool	-	-	-	0	0.2	2.9	19.0

$$Q_{AL} = Q_{Ab} - Q_{Air}$$

- Une méthode indirecte, en utilisant la chromatographie:

Le principe est le suivant:

Nous traçons dans un premier temps une courbe d'étalonnage, donnant l'aire du pic d'alcool en fonction du volume d'alcool..

Pour cela nous avons préparé différents mélanges eau-alcool contenant chacun 100ml d'eau distillée et quantités variables d'alcool isopropylique..

L'analyse chromatographique de ces solutions a donné les résultats suivants:

volume d'alcool (ml)	2	3	4	5	6	7	8	9
Aire du pic d'alcool Ar	522656	747043	967277	1133745	1518725	1743239	1872473	2139896

La courbe donnant l'aire du pic d'alcool en fonction de la quantité ou volume correspondant est une droite passant par l'origine ..

Son équation est de la forme $y = ax$

Où a est la pente de la droite, et est égale à:

$$a = 249014,34$$

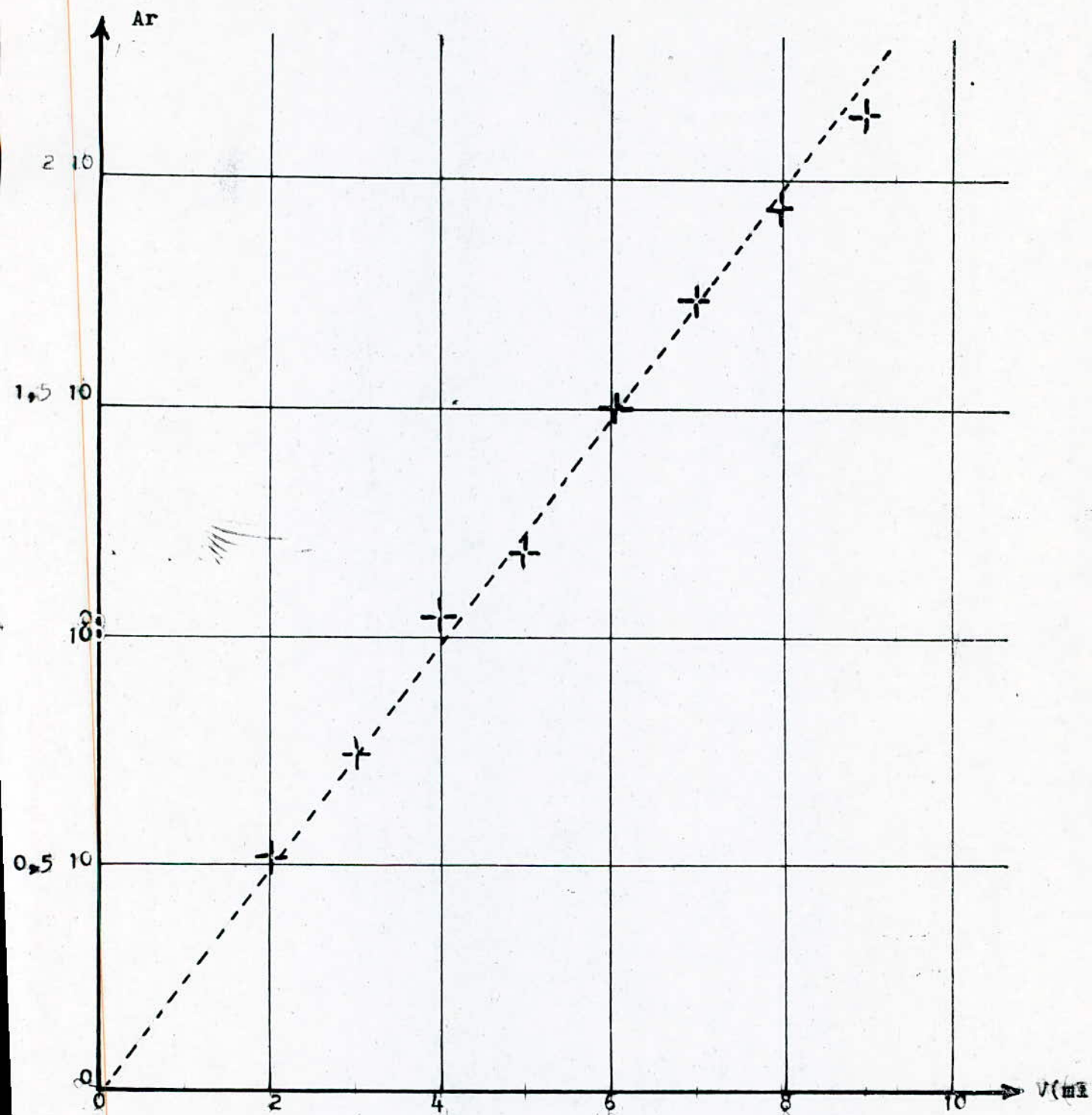
L'équation s'écrit alors : $y = 249014,34 X$

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

Dans un deuxième temps, sachant que les billes de verre ne contribuent pas à la réaction, nous avons fait passer des mélanges air-alcool dans le réacteur (contenant seulement les billes de verres)

pour différentes températures du bain...

L'analyse des produits recueillis ne contenant évidemment que de l'alcool et l'eau relève les résultats suivants:



Graph No 1:

COURBE D'ETALONNAGE DONNANT L'AIRES
 DE PIC ABSOLU EN FONCTION DU VOLUME
 CORRESPONDANTS; $Ar = f(V)$

ESSAIS SANS CATALYSEUR

Tb (°C) \ Ar	1er barboteur	2ème barboteur	Aire totale + Art
20	18877	-	18877
30	22351	-	22351
40	22115	1589	22704
50	24161	881	25002
60	22962	2715	25677
70	199135	1741	200876
80	315780	7022	322802

En se rapportant à la courbe d'étalonnage, on peut déterminer les volumes d'alcool correspondants pour chaque pic.

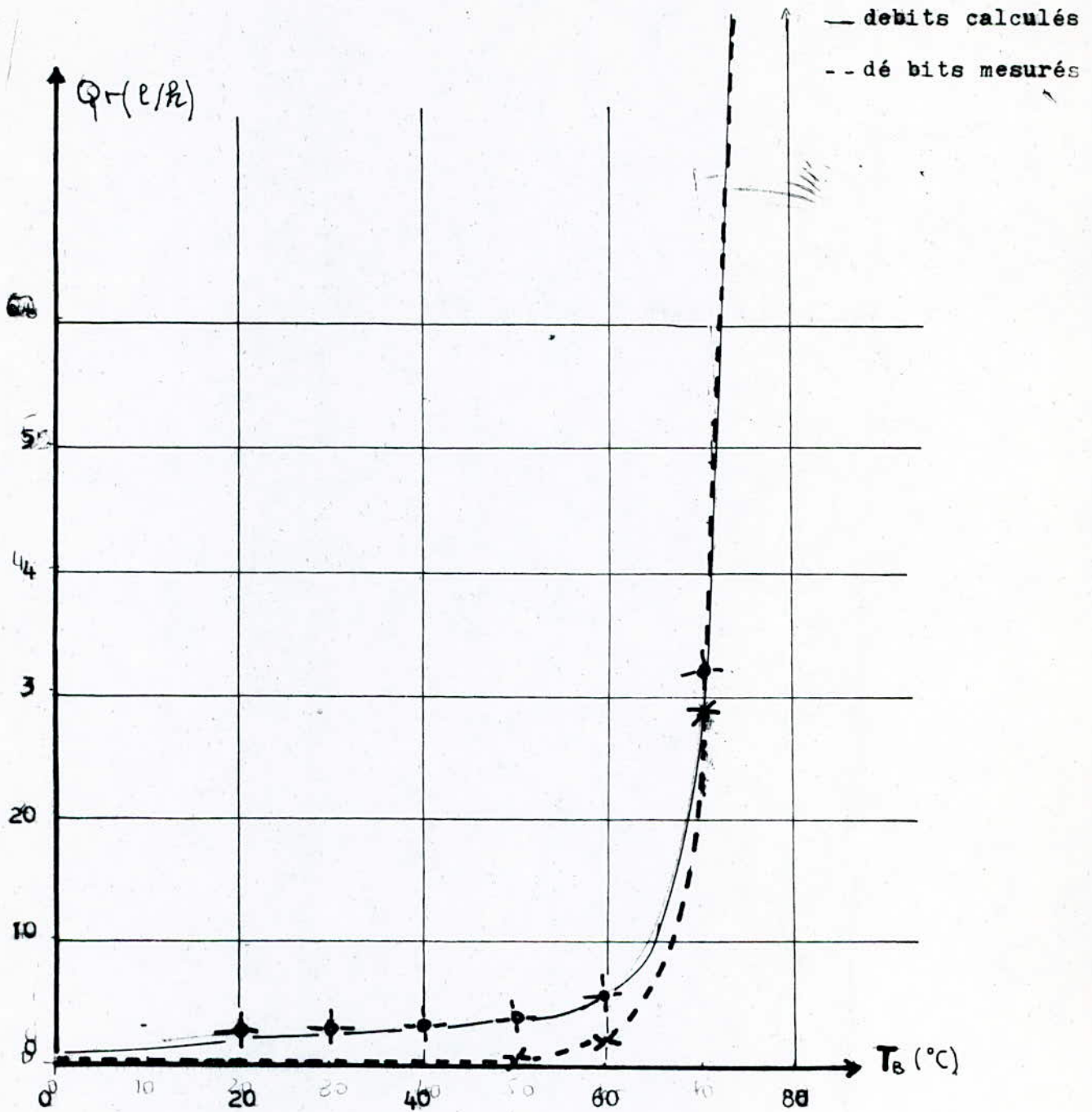
En introduisant les valeurs trouvées des aires dans l'équation la quantité d'alcool correspondante sera la suivante :

Tb(°C)	20	30	40	50	60	70	80
Vr(ml) 10	7.58	8.97	9.12	10.04	10.51	80.67	129.63

Si Vr représentent la quantité d'alcool traversant le réacteur pendant le temps $\Delta t = 15$ minutes, le débit Q_r serait :

$$Q_r = \frac{V_r}{\Delta t}$$

Tb(°C)	20	30	40	50	60	70	80
Qr(l/h)	0.30	0.36	0.37	0.40	0.41	3.23	19.45



Graphe N° Donnant la variation des débits d alcools
 en fonction de la température du bain; $Q_r = f(T_b)$

Conclusion.

Nous remarquons que les débits calculés et les débits mesurés sont du même ordre de grandeur, mais ces derniers sont inférieurs.

Ceci est dû du fait qu'il peut y avoir condensation des vapeurs d'alcool en arrivant au niveau du rotamètre.

Néanmoins ces écarts diminuent lorsque la température du bain augmente. Ceci est logique puisque la condensation devient moindre lorsque la température augmente.

Pour cela nous prendrons comme valeurs de débits celles calculées.

III. 3 Réaction d'oxydation du propanol - 2

Les conditions chromatographiques (T_c , T_d , T_{inj}) et les débits du réactif pour chaque température étant définis .

Nous allons pouvoir suivre la réaction d'oxydation catalytique du propanol - 2.

Le catalyseur est placé à l'intérieur du réacteur entre deux couches identiques de billes de verre.

Notre étude a pour but de déterminer les conditions optimales permettant d'atteindre un taux de transformation élevé à savoir :

- La température de l'alcool
- La température du réacteur

Nous avons travaillé avec trois catalyseurs mixtes , ayant les compositions en cuivre et chrome (Cu - Cr) suivants : (90% - 10%) ; (50% - 50%) ; (66% - 33%) .

Le taux de conversion X est déterminé en faisant le rapport entre l'aire du pic du produit (acétone) et l'aire du pic du réactif (alcool) celui-ci a été déterminé lors des essais sans catalyseur.

$$X = \frac{A_p}{A_r}$$

Le meilleur catalyseur serait celui qui donnerait les meilleurs taux de conversion.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants.

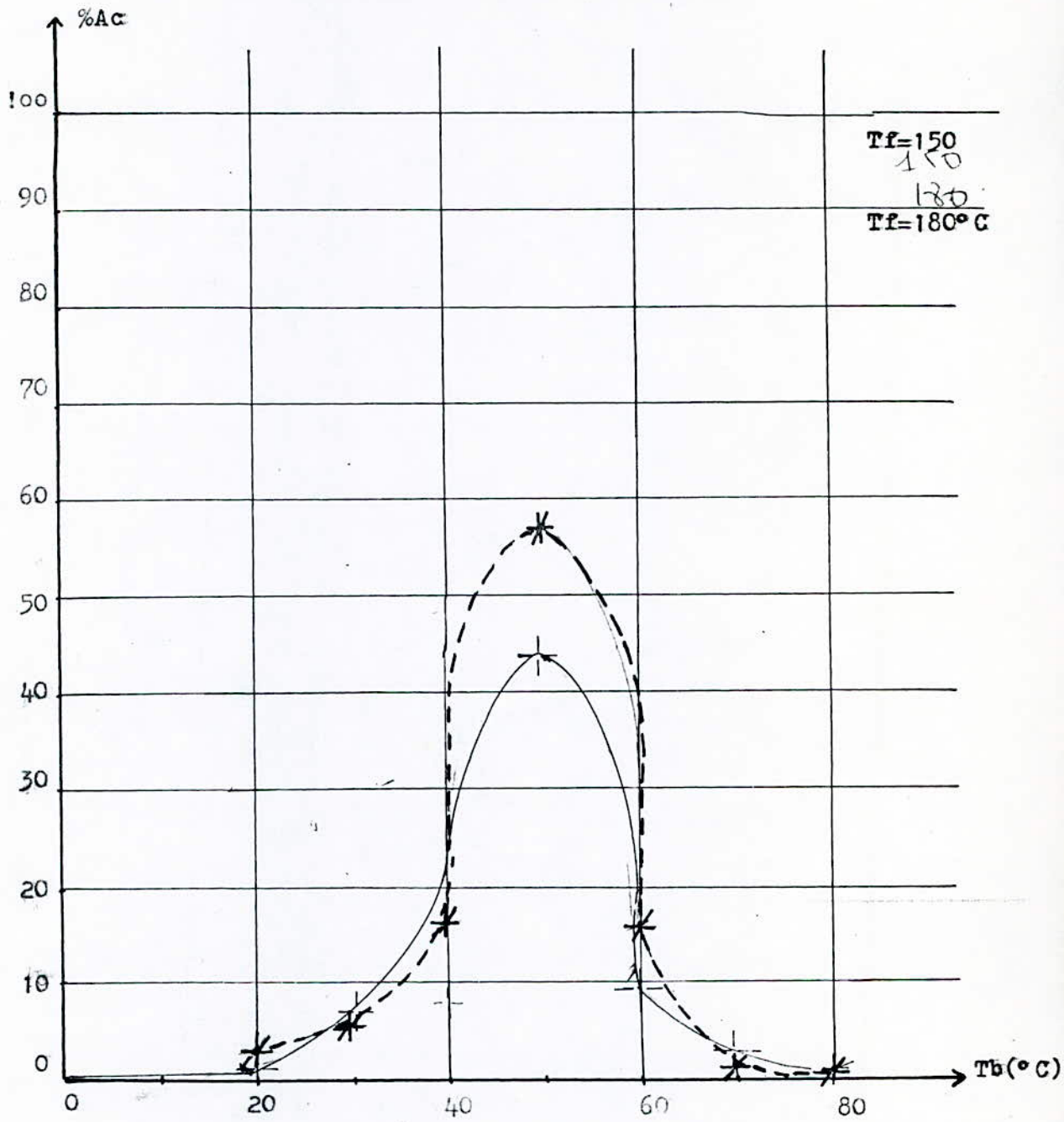
Catalyseur n° 1 de composition (Ca - Cr) (1 ; 1)

T _{ré} = 150 °C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Ap							
1er barboteur	173	1264	1343	9643	2049	2693	4118
2ème barboteur	-	312	220	1418	447	2552	3444
Aire totale	173	1576	1763	11061	2496	5248	7562

Tableaux représentant les résultats obtenus au cours de la variation de la température du bain (T_b) pour une température du réacteur.

T _{ré} = 180 °C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Ap							
1er barboteur	545	1199	3673	14354	2393	2031	2464
2ème barboteur	-	-	-	-	1673	511	633
Aire totale	545	1199	3673	14354	4066	2542	3097

CATALYSEUR N° 1 (Cu-Cr) (50%-50%)



Graphe N° : Variation du taux de conversion en fonction de la température du bain ; %Ac = f(Tb)

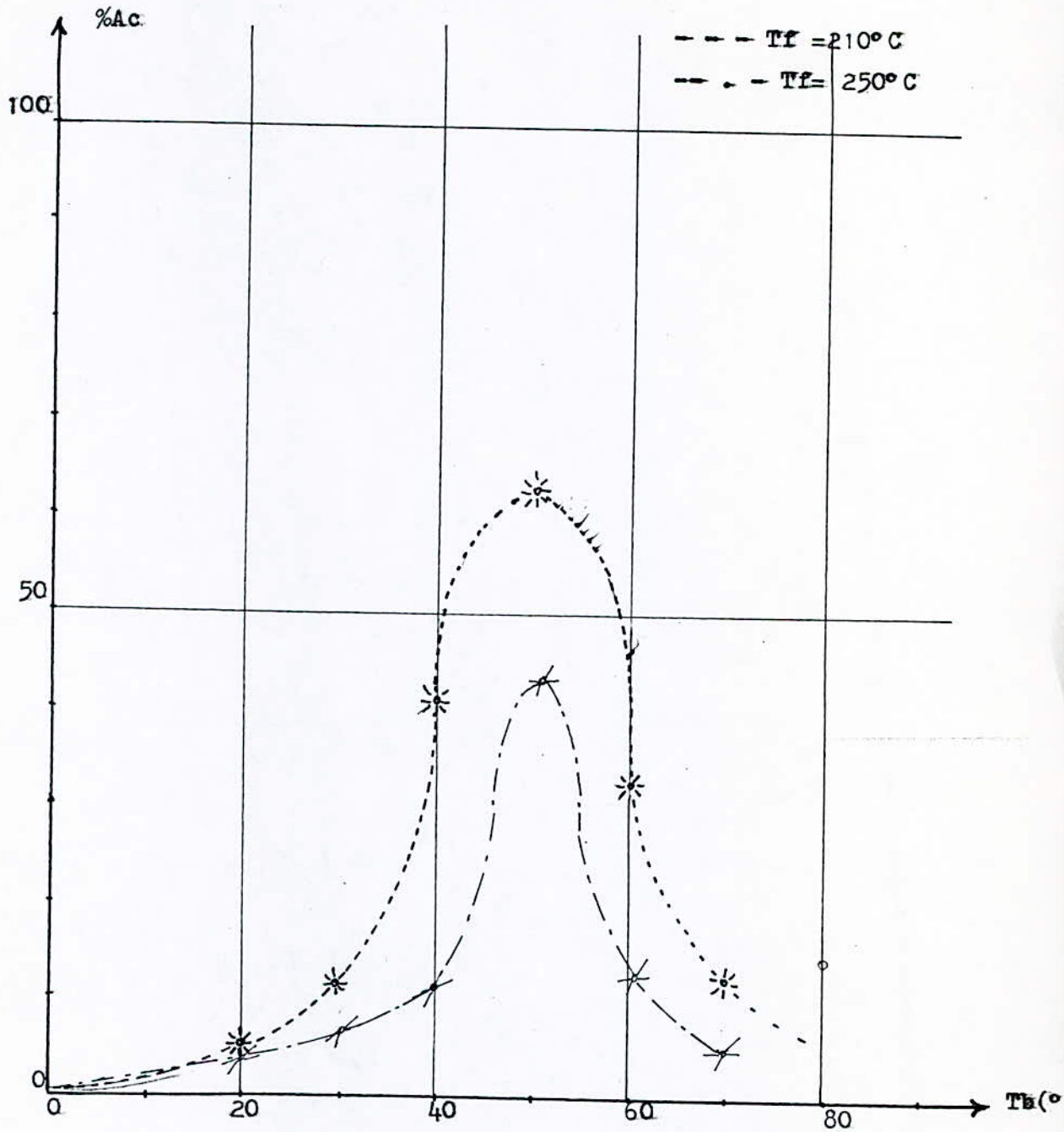
Catalyseur n°1 de composition (Cu - Cr) (1 ; 1)

T _{ré} = 210 °C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Ap							
1er barboteur	996	2592	9319	16571	7602	7394	14446
2ème barboteur	-	-	-	-	582	-	-
Aire totale	996	2592	9319	16571	8384	7394	14446

Tableaux représentant les résultats obtenus au cours de la variation de la température du bain (T_b) pour une température du réacteur.

T _{ré} = 250 °C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Ap							
1er barboteur	986	1970	2558	10987	3419	10981	122100
2ème barboteur	-	-	-	352	-	-	-
Aire totale	986	1970	2558	11339	3419	10981	122100

CATALYSEUR N° 1 (Cu-Cr) (50%-50%)



Graphe N° : VARIATION DU TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU BAIN, %Ac = f(T_b)

Graphe n° : Variation du taux de conversion en fonction de la température du bain.

$$X = f(T_b)$$

Influence de la température du bain sur le pourcentage d'acétone formé (% Ac) pour le catalyseur n°1.

T _g = 150 °C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
% Ac	0,92	7,05	7,89	44,24	9,72	2,62	2,34
T _g = 180 °C							
% Ac	2,89	5,36	16,17	57,41	15,83	1,26	0,95
T _g = 210 °C							
% Ac	5,28	11,59	41,04	66,28	32,65	3,68	4,47
T _g = 250 °C							
% Ac	5,22	8,81	11,26	43,94	13,31	5,46	37,82

150	180	210	250
44,24	57,41	66,28	43,91

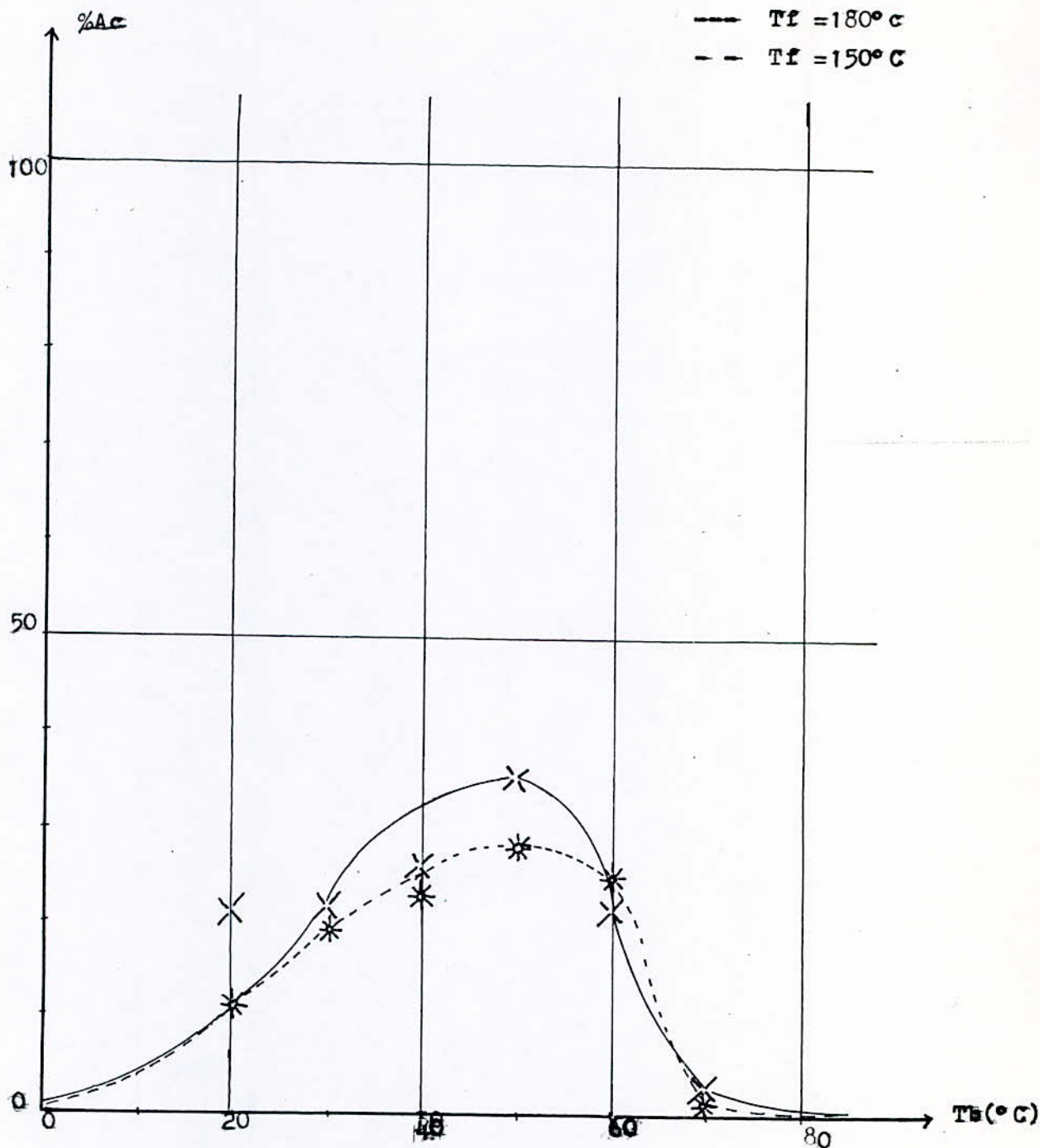
Catalyseur n°2 de composition (Ca - Cr) (2 ; 1)

T _f = 150 °C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
1er Barboteur	1855	4211	5177	5668	6733	1236	6295
2ème Barboteur	380	231	-	1418	-	664	495
Aire Totale	2235	4442	5177	7086	6733	1910	6790

Tableaux représentant les résultats obtenus au cours de la variation de la température du bain (T_b) pour une température du réacteur.

T _f = 180 °C							
T _b (°C)	-	-	-	-	-	-	-
1er Barboteur	2956	4537	6328	8720	5568	5337	4426
2ème Barboteur	1079	224	440	161	-	503	65
Aire Totale	4035	4761	6768	8881	5568	5840	4491

CATALYSEUR N° 2 (Cu-Cr) (66%-33%)



Graph N° 2 VARIATION DU TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU BAIN ; %Ac = f(Tb)

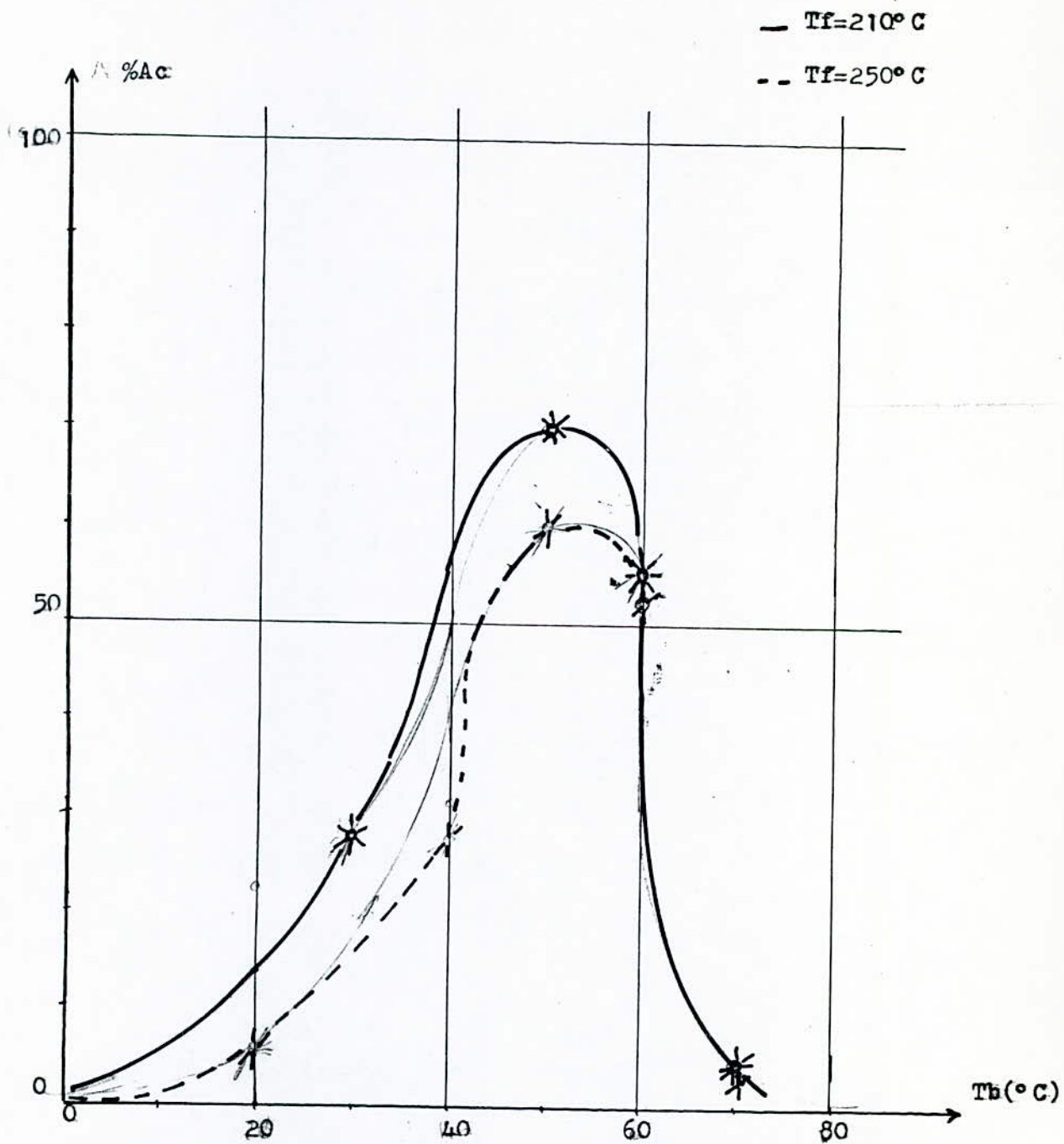
Catalyseur n°2 de composition (Cu - Cr) (2 ; 1)

T _{ré} = 210 ° C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Ap	20	30	40	50	60	70	80
1er Barboteur	4308	6378	8131	17666	13541	9718	44248
2ème Barboteur	-	-	-	-	-	-	-
Aire totale	4308	6378	8131	17666	13541	9718	44248

Tableaux représentant les résultats obtenus au cours de la variation de la température du bain (T_b) pour une température du réacteur.

T _{ré} = 250 ° C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Ap	20	30	40	50	60	70	80
1er Barboteur	1129	6302	7123	15315	14446	-	-
2ème Barboteur	-	-	-	-	-	-	-
Aire Totale	1129	6302	7123	15315	14446	-	-

CATALYSEUR N°2 (Cu-Cr) (66%-33%)



Graphen° : VARIATION DU TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU BAIN ; %Ac = f(Tb)

Influence de la température du bain sur le pourcentage d'acétone formé (% Ac) pour le catalyseur n° 2

$T_b = 150^\circ C$							
$T_b (^\circ C)$	20	30	40	50	60	70	80
% Ac	11,84	19,87	22,80	28,34	26,22	0,95	2,00
$T_b = 180^\circ C$							
% Ac	21,37	21,30	26,33	35,52	21,68	2,91	13,91
$T_b = 210^\circ C$							
% Ac	23,14	28,53	31,65	70,65	52,75	4,83	13,70
$T_b = 250^\circ C$							
% Ac	5,98	28,19	27,71	61,25	56,26	-	-

150	180	210	250
28,34	35,52	70,65	61,25

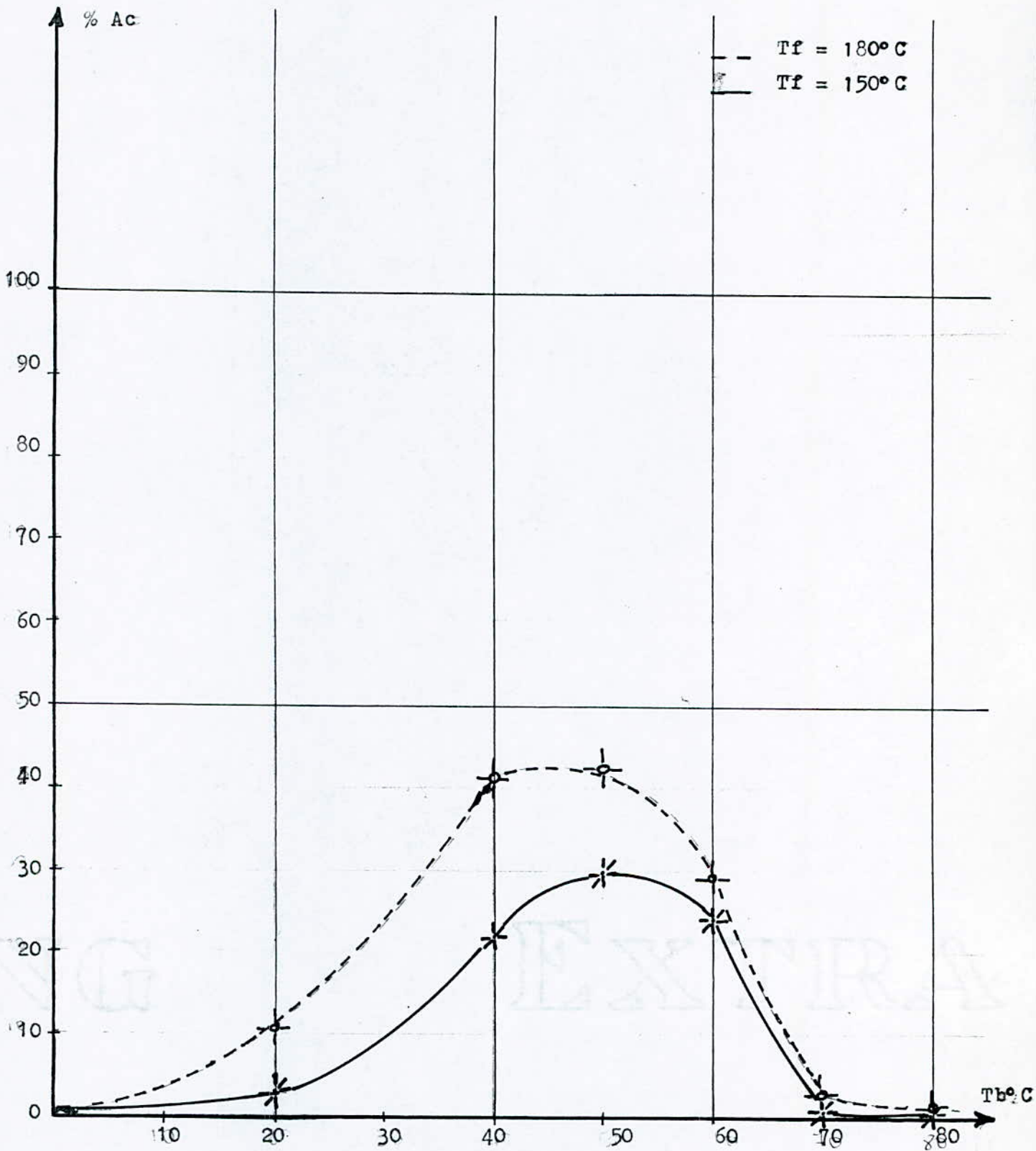
Catalyseur n°3 de composition (Cu - Cr) (9 ; 1)

T _{ré} = 150 °C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Ap	20	30	40	50	60	70	80
1er Barboteur	601	2393	5255	7353	7270	2173	1847
2ème Barboteur	-	-	-	-	-	-	-
Aire Totale	601	2343	5255	7363	7270	2173	1847

Tableaux représentant les résultats obtenus au cours de la variation de la température du bain (T_b) pour une température du réacteur.

T _{ré} = 180 °C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Ap	20	30	40	50	60	70	80
1er Barboteur	2130	3077	7115	7978	6103	2764	7654
2ème Barboteur	-	-	2342	2583	1370	1648	-
Aire Totale	2130	3077	9457	10561	7473	4412	7654

CATALYSEUR N° 3 (Cu-Cr) (90%-10%)



Graphe N° : VARIATION DU TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU BAIN ; %Ac = f(Tb)

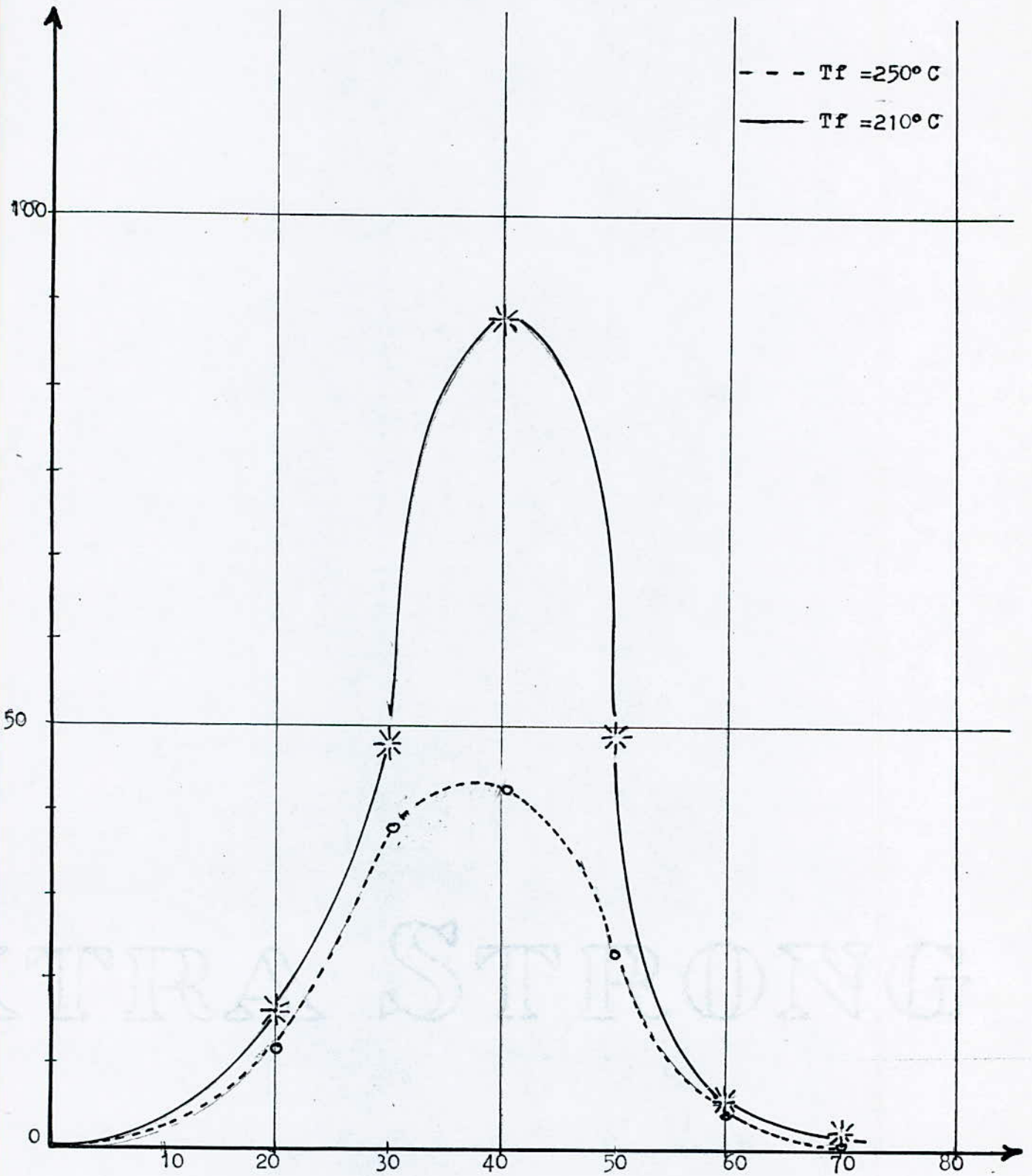
Catalyseur n°3 de composition (Ca - Cr) (9 ; 1)

$T_f = 210 \text{ } ^\circ\text{C}$								
Ap	Tb ($^\circ\text{C}$)	20	30	40	50	60	70	80
	1er barboteur	3075	3421	10799	22172	11488	70066	5626
	2ème barboteur	--	--	--	2263	1292	3097	2136
	Aire totale	3075	3421	10799	22435	12780	10103	7762

Tableaux représentant les résultats obtenus au cours de la variation de la température du bain (Tb) pour une température du réacteur.

$T_f = 250 \text{ } ^\circ\text{C}$								
Ap	Tb ($^\circ\text{C}$)	20	30	40	50	60	70	80
	1er Barboteur	2224	2474	8870	10623	5942	8100	5373
	2ème Barboteur	-	-	-	-	-	-	-
	Aire Totale	2224	2474	8870	10623	5942	8100	5373

CATALYSEUR N° 3 (Cu-Cr) (90%-10%)

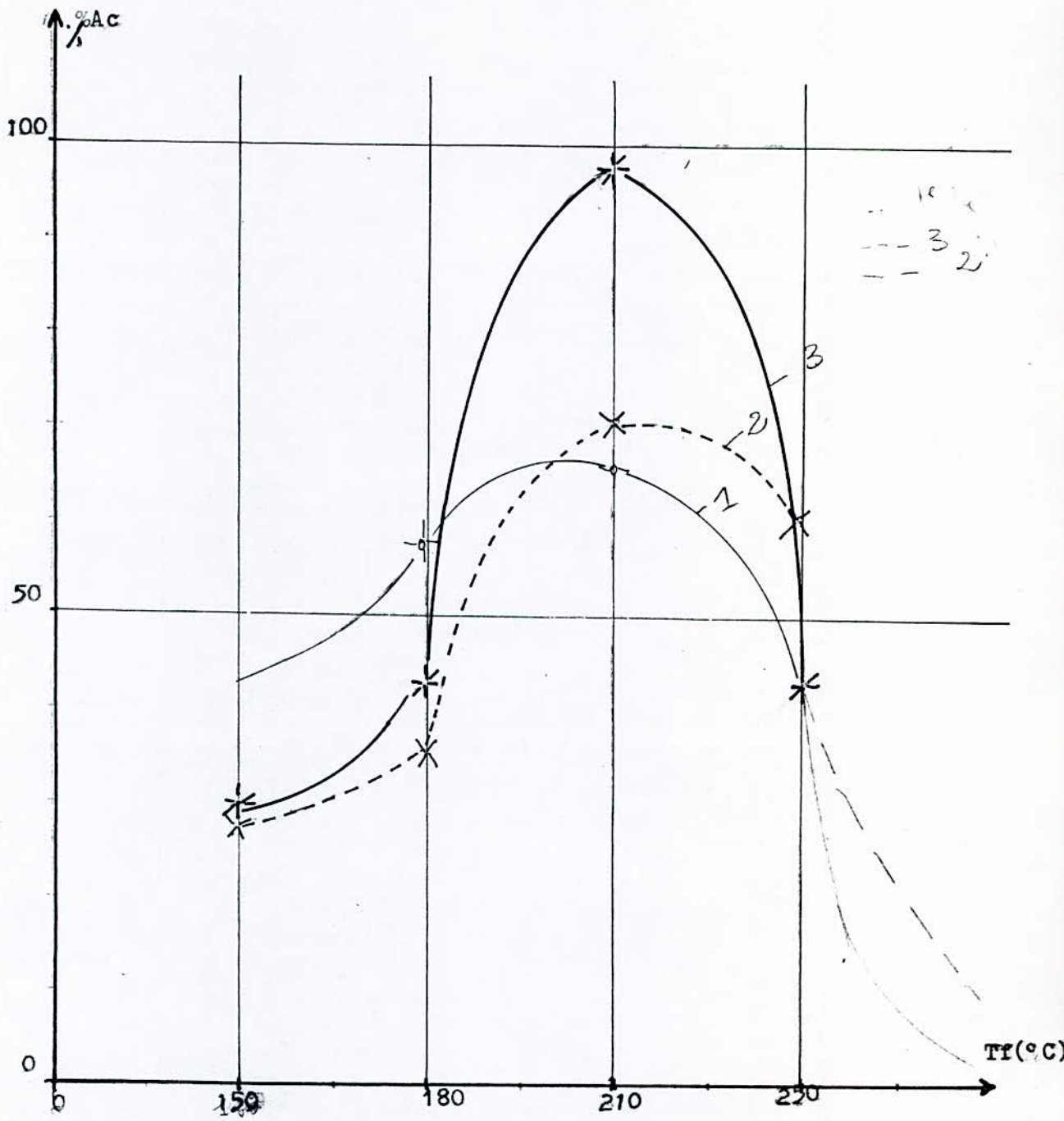


Graphe N° VARIATION DU TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU BAIN ; %Ac = f(T_b)

Influence de la température du bain sur le pourcentage d'acétone formé (% Ac) pour le catalyseur n°3

T _b = 150 °C							
T _b (°C)	20	30	40	50	60	70	80
% Ac	3,18	-	22,13	29,40	23,76	1,06	0,57
T _b = 180 °C							
% Ac	4,28	-	41,65	42,24	29,10	2,19	2,37
T _b = 210 °C							
% Ac	16,28	-	47,56	97,73	48,77	5,03	2,40
T _b = 250 °C							
% Ac	11,78	-	39,07	42,48	23,14	4,03	1,67

150	180	210	250
24,40	42,24	97,73	42,48



Graphé N° : VARIATION DU TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU REACTEUR POUR LA TEMPERATURE DU BAIN $T_b = 50^\circ C$; $Ac = f(T_f)$

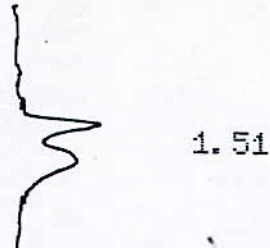
CHROMATOGRAMMES

DU

CATALYSEUR N°3 DE COMPOSITION

(Cu - Cr) (90% - 10%)

CHANNEL A INJECT 07:07:44

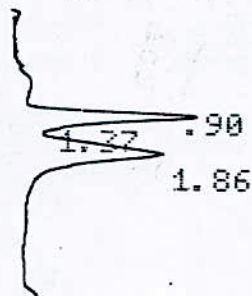


1.51

07:07:44 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	41	INDEX	41
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		100.	1.51	601	01		
TOTAL		100.		601			

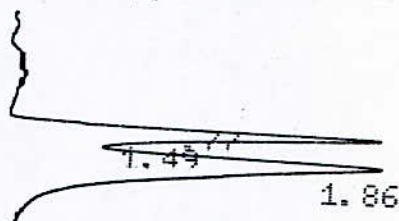
CHANNEL A INJECT 06:55:07



06:55:07 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	39	INDEX	39
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		4.743	0.9	272	02		
2		41.726	1.37	2393	02		
3		53.531	1.86	3070	03		
TOTAL		100.		5735			

CHANNEL A INJECT 04:38:38



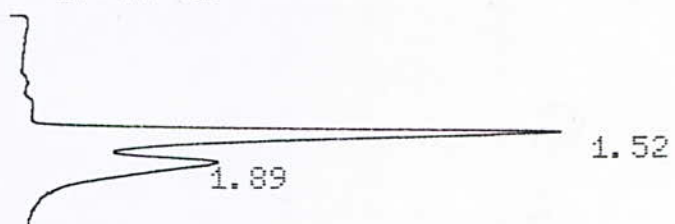
04:38:38 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	13	INDEX	13
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		3.568	0.77	558	02		
2		33.606	1.49	5255	02		
3		62.825	1.86	9824	03		
TOTAL		100.		15637			

CHANNEL A

INJECT

07:19:52



07:19:52

CH= "A" PS= 1.

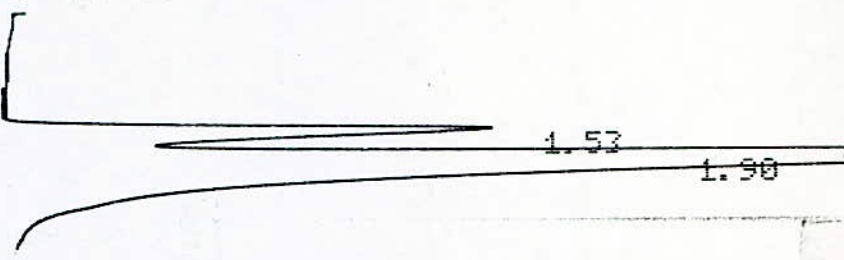
FILE 1. METHOD 0. RUN 44 INDEX 44

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	62.414	1.52	7353	02
2	37.586	1.89	4428	03
TOTAL	100.		11781	

CHANNEL A

INJECT

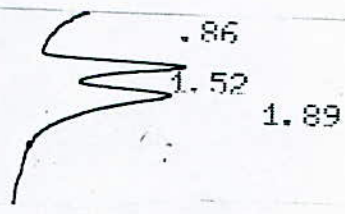
05:29:02



05:29:02

CH= "A" PS= 1.

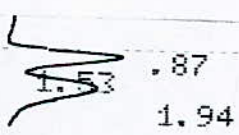
FILE	METHOD	RT	AREA	BC
1.	0.	24	24	
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	16.708	1.53	7270	02
2	83.292	1.9	36241	03
TOTAL	100.		43511	



06:34:24

CH= "A" PS=

FILE	METHOD	RT	AREA	BC
1.	0.	33	33	
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	15.408	0.86	973	01
2	34.41	1.52	2173	02
3	50.182	1.89	3169	03
TOTAL	100.		6315	



05:51:43

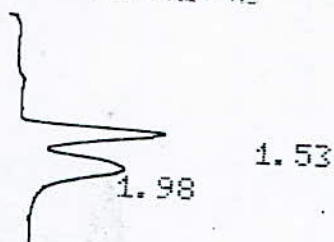
CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RT	AREA	BC
1.	0.	29	29	
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	8.855	0.87	386	02
2	42.372	1.53	1847	02
3	48.773	1.94	2126	03
TOTAL	100.		4359	

CHANNEL A

INJECT

06:42:42



06:42:42

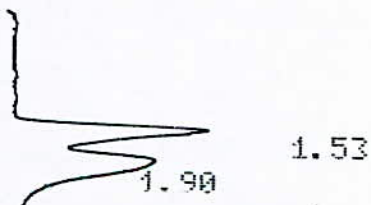
CH= "A" PS= 1

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	34	INDEX	34
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		45.876		1.53		2130	02
2		54.124		1.98		2513	03
TOTAL		100.				4643	

CHANNEL A

INJECT

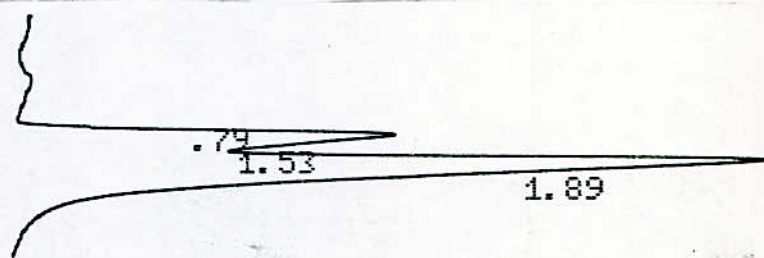
05:18:08



05:18:08

CH= "A" PS= 1

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	21	INDEX	21
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		43.627		1.53		3077	02
2		56.373		1.9		3976	03
TOTAL		100.				7053	

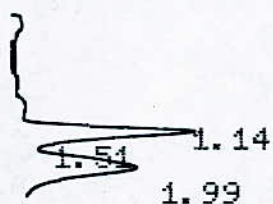


04:20:50 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 8 INDEX 8

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	1.2	0.79	336 02
2	25.409	1.53	7115 02
3	73.391	1.89	20551 03
TOTAL	100.		28002

CHANNEL A INJECT 06:52:10

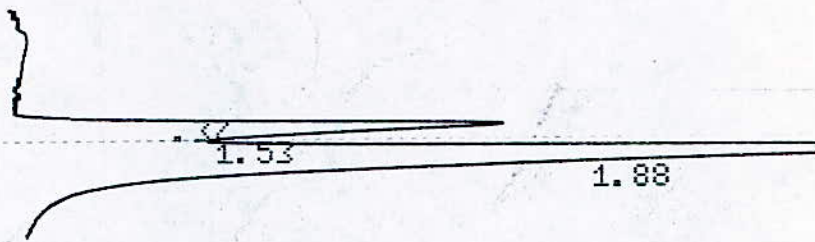


06:52:10 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 37 INDEX 37

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	2.353	1.14	113 02
2	48.771	1.51	2342 02
3	48.875	1.99	2347 03
TOTAL	100.		4802

04:24:31

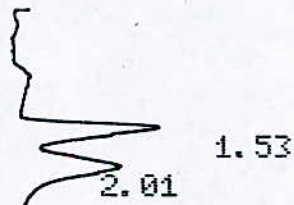


04:24:31 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	9	INDEX
PEAK#		AREA%		RT		AREA BC
1		1.566		0.37		527 02
2		23.703		1.53		7978 02
3		74.731		1.88		25153 03
TOTAL		100.				33658

CHANNEL A INJECT

07:23:02

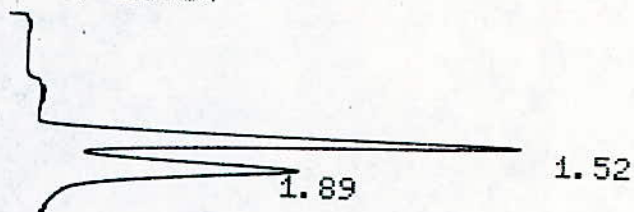


07:23:02

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	45	INDEX	45
PEAK#		AREA%		RT		AREA BC	
1		52.693		1.53		2583 02	
2		47.307		2.01		2319 03	
TOTAL		100.				4902	

CHANNEL A INJECT

07:29:04



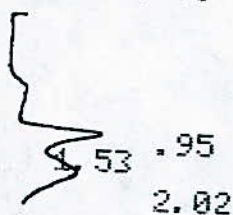
07:29:04

CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 47	INDEX 47
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	54.873	1.52	6103 02
2	45.127	1.89	5019 03
TOTAL	100.		11122

CHANNEL A INJECT

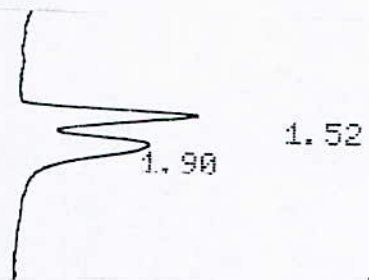
07:26:00



07:26:00

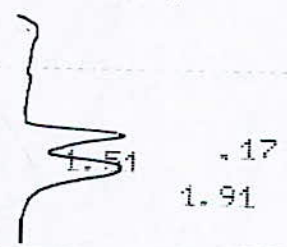
CH= "A" PS= 1

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 46	INDEX 46
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	10.268	0.95	326 02
2	43.15	1.53	1370 02
3	46.583	2.02	1479 03
TOTAL	100.		3175



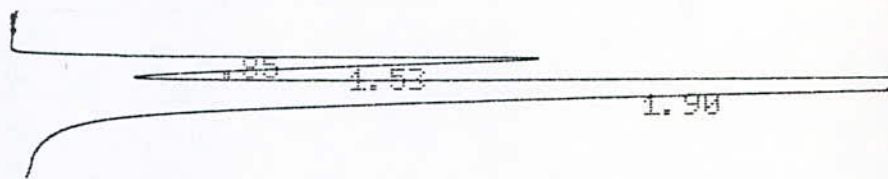
FILE	1.	METHOD	0.	RUN	20	INDEX	20
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	45.648	1.52	2764	02			
2	54.352	1.9	3291	03			
TOTAL	100.		6055				

CHANNEL A INJECT 06:02:42



06:02:42 CH="A" PS= 1.

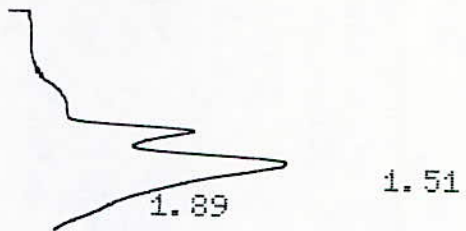
FILE	1.	METHOD	0.	RUN	32	INDEX	32
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	9.615	0.17	469	02			
2	33.784	1.51	1648	02			
3	56.601	1.91	2761	03			
TOTAL	100.		4878				



06:45:58 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 35 INDEX 35

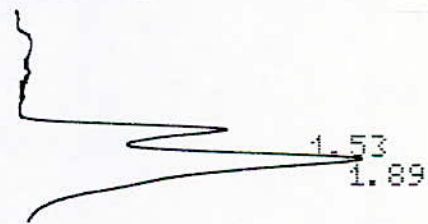
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	1.033	0.85	392	02
2	20.171	1.53	7654	02
3	78.796	1.9	29900	03
TOTAL	100.		37946	



04:31:18 CH= "A" PS=

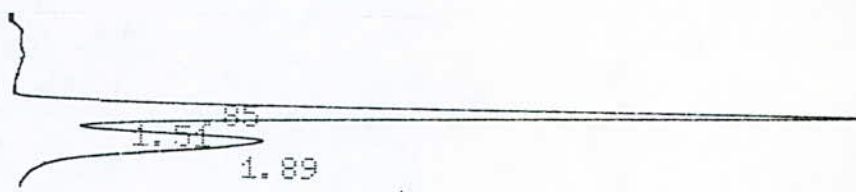
FILE	1.	METHOD	0.	RUN	11	INDEX	11
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		27.581		1.51		3075	02
2		72.419		1.89		8074	03
TOTAL		100.				11149	

CHANNEL A INJECT 04:28:09



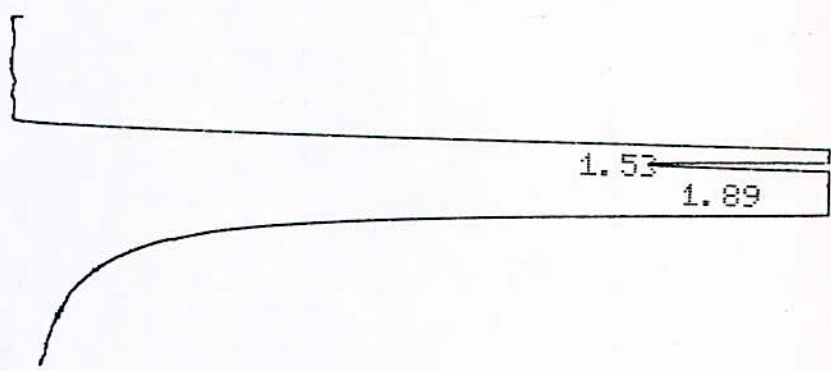
04:28:09 CH= "A" PS=

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	10	INDEX	10
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		24.613		1.53		3421	02
2		75.387		1.89		10478	03
TOTAL		100.				13899	



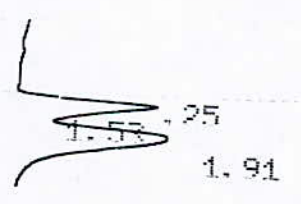
06:49:23 CH= "A" PS= 1.

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



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

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



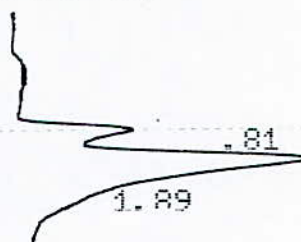
05:25:01 CH="A" PS= 1.

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

CHANNEL A

INJECT

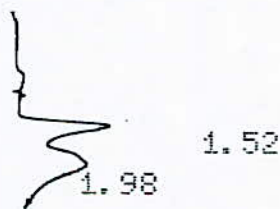
04:34:56



04:34:56

CH= "A" PS=

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	12	INDEX	12
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		2.462		0.81		290	02
2		97.538		1.89		11488	03
TOTAL		100.				11778	



07:04:34

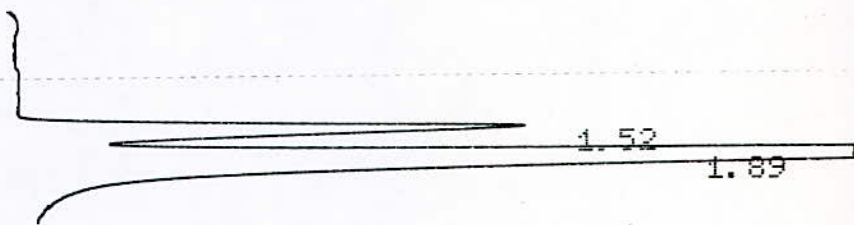
CH= "A" PS=

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	40	INDEX	40
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
1		43.826		1.52		1292	02
2		56.174		1.98		1656	03
TOTAL		100.				2948	

CHANNEL A

INJECT

05:38:38

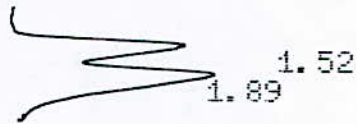


05:38:38

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 26 INDEX 26

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	21.144	1.52	7006	02
2	78.856	1.89	26129	03
TOTAL	100.		33135	

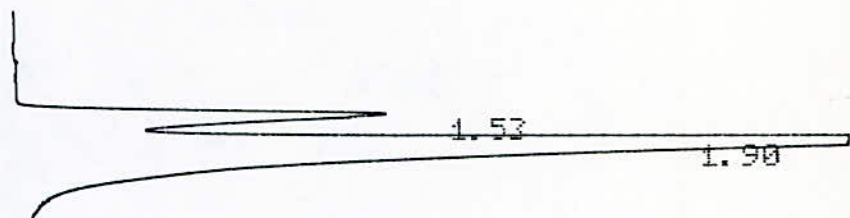


04:42:25

CH= "A" PS= 1

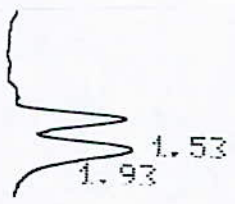
FILE 1. METHOD 0. RUN 14 INDEX 14

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	37.286	1.52	3097	02
2	62.714	1.89	5209	03
TOTAL	100.		8306	



05:45:36 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	27	INDEX	27
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		17.663	1.53	5626	02		
2		82.337	1.9	26226	03		
TOTAL		100.		31852			

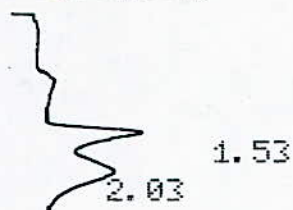


05:48:43 CH= "A" PS= 1

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	28	INDEX	28
PEAK#		AREA%	RT	AREA	BC		
1		42.448	1.53	2136	02		
2		57.552	1.93	2896	03		
TOTAL		100.		5032			

CHANNEL A INJECT

07:32:09

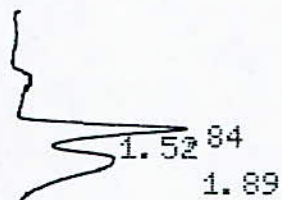


07:32:09

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 48 INDEX 48

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	50.135	1.53	2224	02
2	49.865	2.03	2212	03
TOTAL	100.		4436	



07:16:56

CH= "A" PS= 1

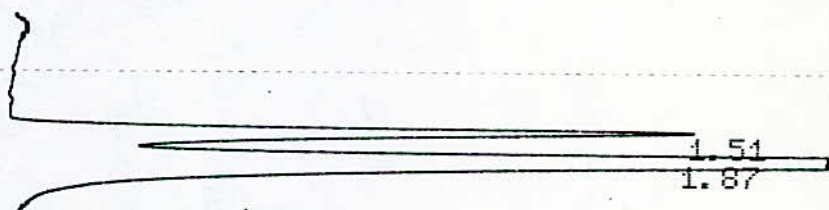
FILE 1. METHOD 0. RUN 43 INDEX 43

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	8.159	0.84	485	02
2	41.706	1.52	2479	02
3	50.135	1.89	2980	03
TOTAL	100.		5944	

CHANNEL A

INJECT

04:46:21



04:46:21

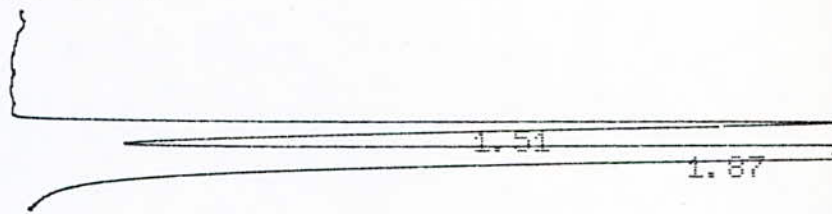
CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 15 INDEX 15

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	26.385	1.51	8870	02
2	73.615	1.87	24748	03
TOTAL	100.		33618	

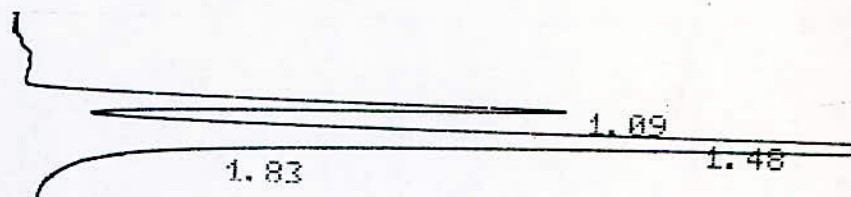
CHANNEL A INJECT

04:50:21



04:50:21 CH= "A" PS= 1.

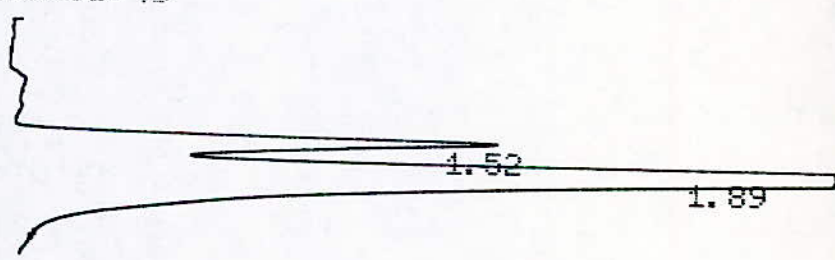
FILE	METHOD	RUN	INDEX
1.	0.	16	16
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	25.51	1.51	10623 02
2	74.49	1.87	31019 03
TOTAL	100.		41642



05:21:21 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RT	AREA	BC
1.	0.			
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.564	1.09	175	02
2	19.155	1.48	5942	02
3	80.28	1.83	24903	03
TOTAL	100.		31020	

CHANNEL A INJECT 04:53:33



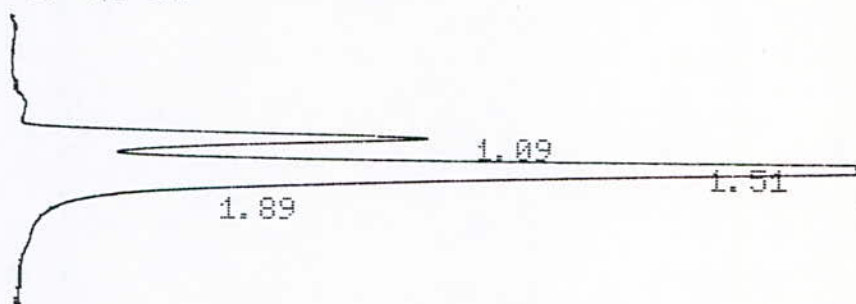
04:53:33 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RT	AREA	BC
1.	0.			
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	20.618	1.52	8100	02
2	79.382	1.89	31187	03
TOTAL	100.		39287	

CHANNEL A

INJECT

07:35:06



07:35:06

CH= "A" PS= 1.

FILE 1.

METHOD 0.

RUN 49

INDEX 49

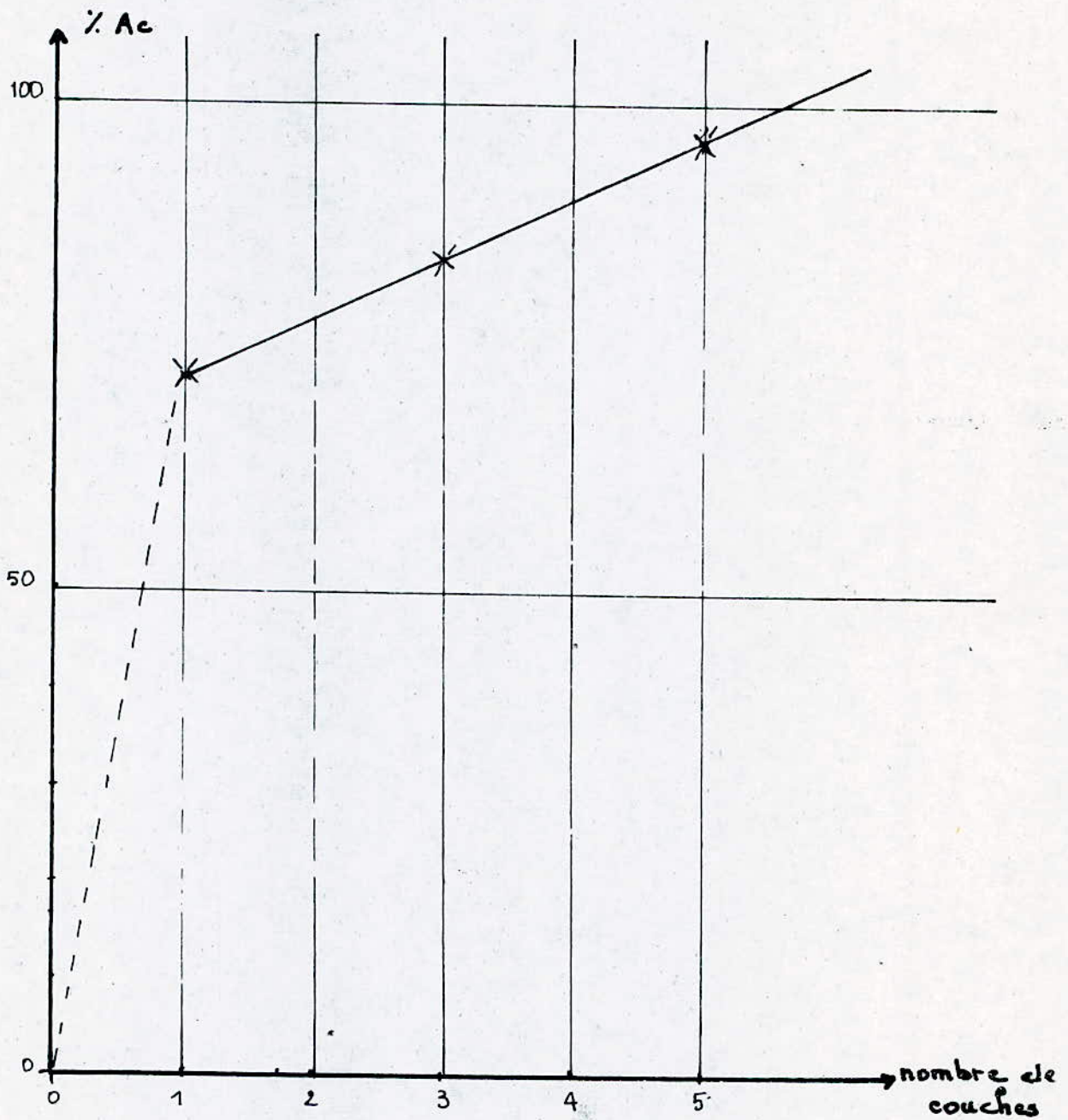
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.786	1.09	237	02
2	17.813	1.51	5373	02
3	81.401	1.89	24553	03
TOTAL	100.		30163	

RESULTATS OBTENUS AVEC LE CATALYSEUR N° 1
 (CU-Cr) (50%-50%) POUR UNE MASSE $m=25g$ AU NIVEAU DE L'OPÉRIUM

Tf=210°C Tb=50°C

EN FAISANT VARIER LE NOMBRE DE COUCHES DE CATALYSEUR .

	Aire (Ap) du 1er barboteur	Aire (Ap) du 2 ^e barboteur	Aire totale	%Acétone formé
1er couche	16571	-	16591	66.28
3 couche	1137	7968	19280	77.11
5 COUCHE	13541	9579	23120	92.47



Graphique : Donnent le Pourcentage d'Acetone formé en fonction du nombre de couches de catalyseurs
 $\% \text{ Ac} = F(n)$

III-4 Interprétation des résultats

Après avoir tracé toutes les courbes, et déterminé les conditions opératoires optimales, à savoir :

- La meilleur température du bain $T_b = 50^\circ\text{C}$
- La meilleur température du four $T_b = 210^\circ\text{C}$

Nous avons constaté que :

1 - Le meilleur pourcentage d'acétone formé est obtenu avec le catalyseur, le plus riche en cuivre, ceci s'explique par le fait que le cuivre est un fort réducteur, et que ces sites réducteurs sont très actifs ce qui donne au catalyseur une grande activité.

2 - Le pourcentage en acétone devient faible au delà de 50°C car le débit d'alcool devient élevé, ce qui minimise son temps de séjour dans le réacteur.

Cette constatation nous a conduit à diminuer le débit d'air à l'entrée.

3 - De même le pourcentage d'acétone formé diminue au delà d'une température de four de 210°C . Ceci peut être dû au fait que pour les températures élevées du réacteur il se produit d'autres réactions telles que la dégradation de la molécule d'alcool d'où la diminution du taux de conversion.

4 - Il faut souligner également que l'augmentation du nombre de couches de catalyseurs améliorerait le taux de conversion car la surface de contact devient plus importante.

C'est ainsi qu'en travaillant avec une masse de 23 g du catalyseur (Cu - Cr) (50% - 50%) répartie en 5 couches alternées avec les billes de verre, nous obtenons un taux de conversion élevé.

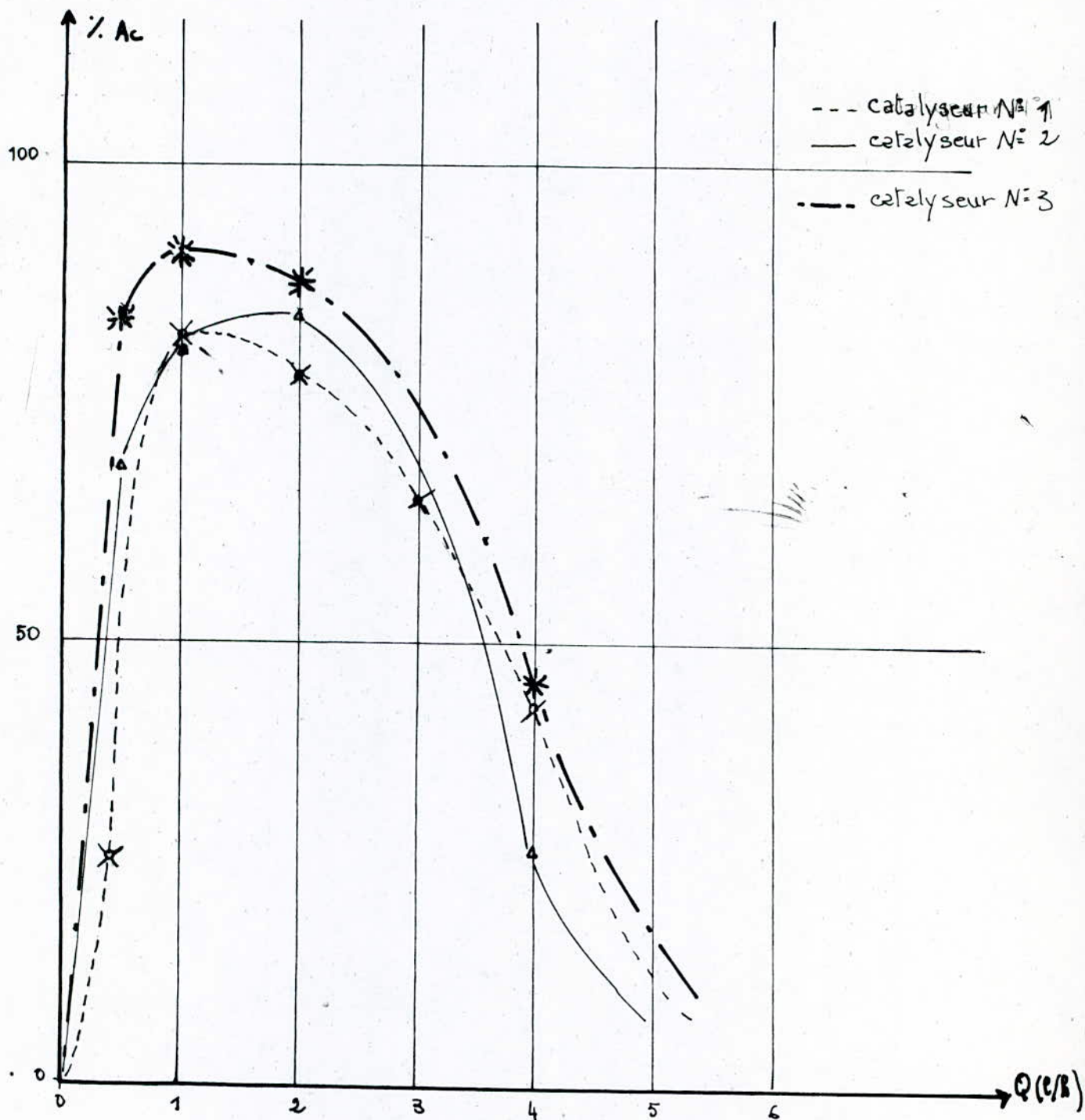
Essais pour l'amélioration du taux de conversion

Afin d'améliorer encore plus le taux de conversion du propanol - 2 au niveau de l'optimum ($T_{four} = 210^{\circ}C$, $T_b = 50^{\circ}C$), nous avons travaillé avec des débits d'air plus faibles allant de 4 l / h jusqu'a 0,5 l / h.

Les résultats obtenus montrent que le meilleur débit était de 1 l / h. Pour 0,5 l / h, le taux de conversion diminue car dans ce cas, la quantité d'alcool entraînée est trop faible.

débit d'air (l/h)	4	2	1	0.5
CATALYSEUR N° 1				
Aire totale	16571	18087	21091	6445
CATALYSEUR N° 12				
Art	17666	20774	21868	6860
CATALYSEUR N° 3				
Art	22172	23897	23899	9877

debit d'air (e/h)	4	2	1	0,55
catalyseur N° 1				
%Ac formé	66.27	72.34	84.35	25.77
catalyseur N°2				
% Ac formé	70.65	83,09	87.86	27,43
catalyseur N°3				
% Ac formé	88.69	95.58	95.58	39.50



Graphique : Donnant le pourcentage d'Acétone formé en fonction du débit d'air; $\% Ac = f(Q)$

IV ETUDE CINETIQUE

Une fois que les conditions optimales sont déterminées à savoir :

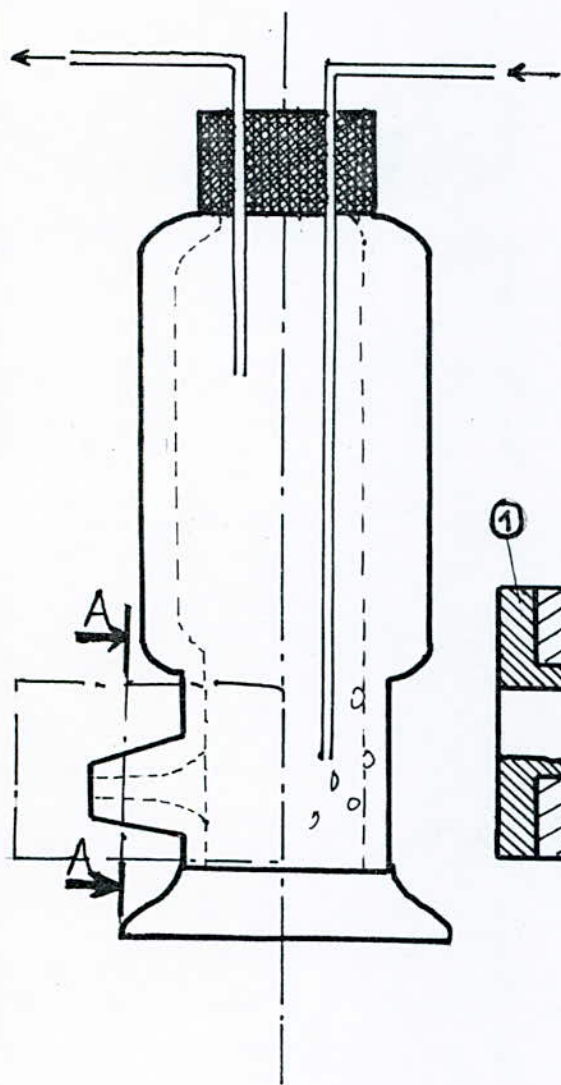
- le meilleur catalyseur (Cu-Cr) (90%-10%)
- la meilleure température du four $T_f = 210^\circ\text{C}$
- la meilleure température du bain $T_b = 50^\circ\text{C}$
- le meilleur débit d'air à l'entrée 4l/h

nous avons étudié la cinétique en suivant l'évolution de la réaction pour différents temps de contact nous prélevons directement du barboteur une quantité infime (0,2ul) de solution (sans pour autant modifier l'équilibre) que nous analysons par chromatographie en phase gazeuse ..

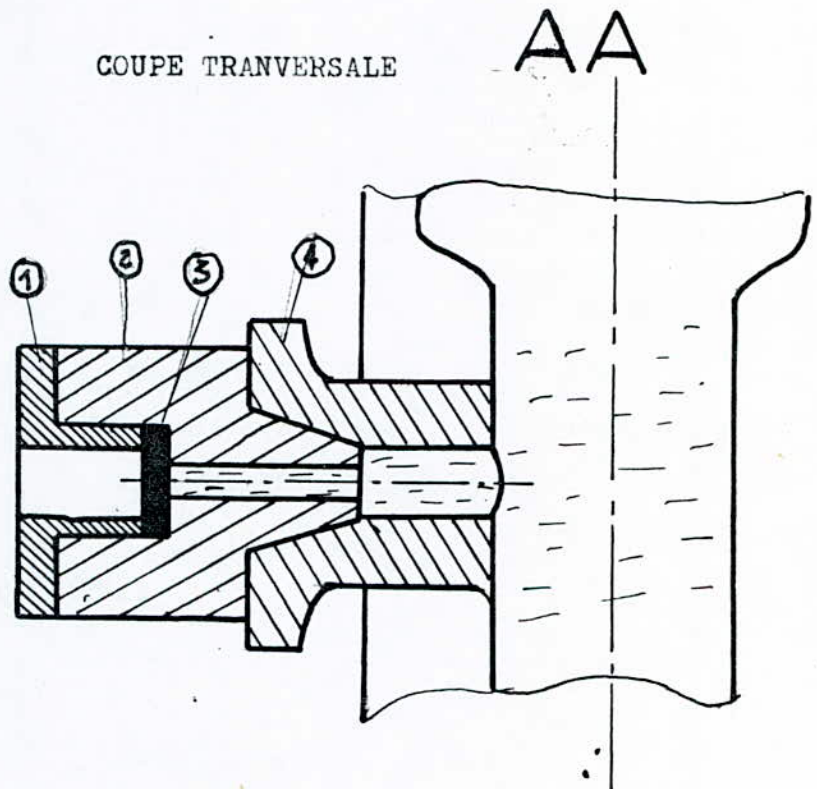
Résultats obtenus

Temps (min)	5	10	20	25	30	40	80	95
Temps (Ap)	4264	5137	25726	30249	33198	39576	48142	56647
Temps (min)	105	120	135	150				
Ap	62445	64131	65134	65100				

DISPOSITIF PERMETTANT LE PRELEVEMENT DIRECTE
DU BARBOTTEUR



COUPE TRANVERSALE



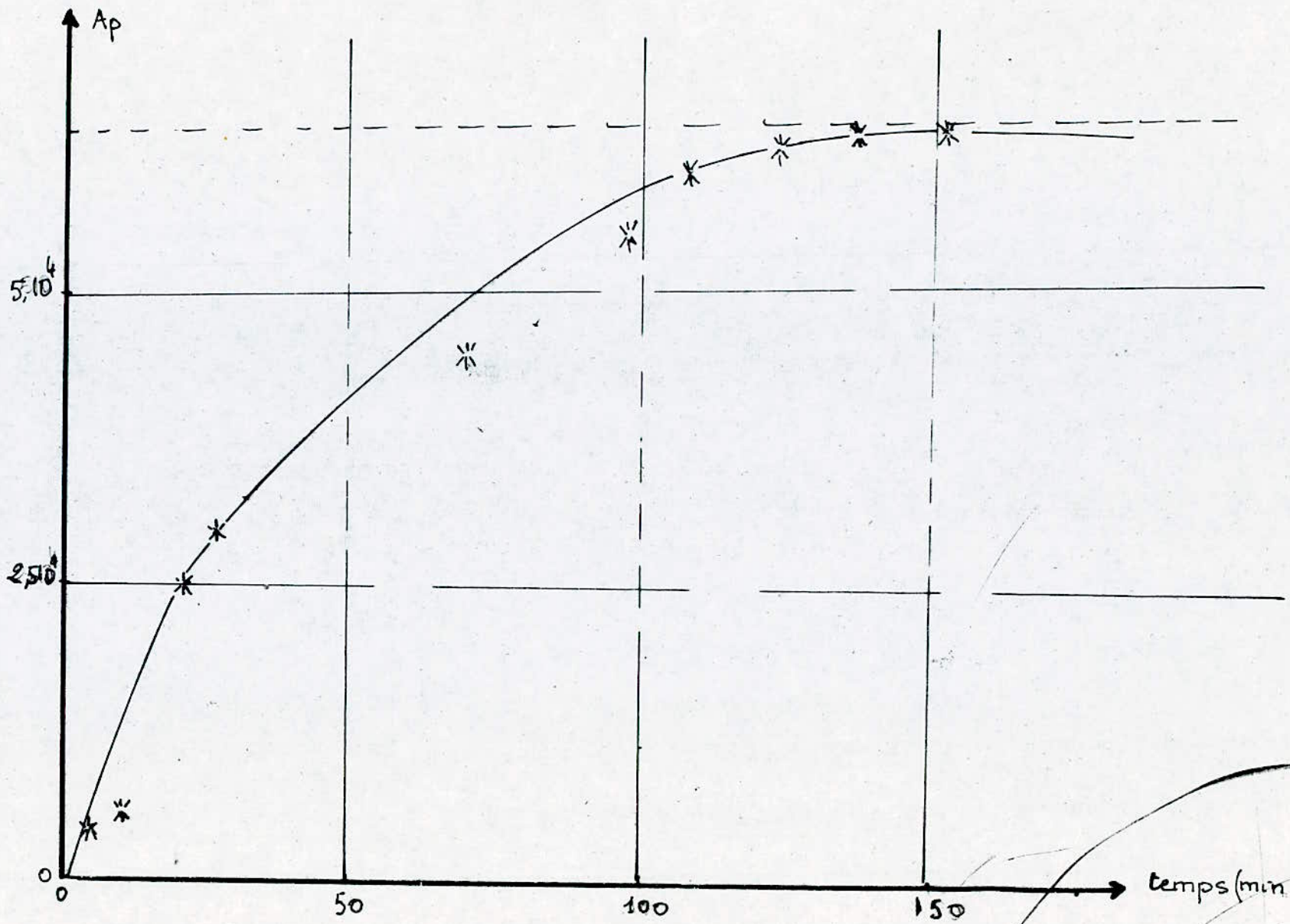
4- BARBOTTEUR

3- SEPTUM

2- SUPPORT DE SEPTUM

1- PIEGE DE FIXATION DU SUPPORT

GRAPHE n° VARIATION DE L'AIRES DU PIC D'ACETONE FORME EN FONCTION DU TEMPS.



En traçant l'aire du pic d'acétone formé en fonction du temps de contact correspondant nous remarquons que l'aire du pic d'acétone augmente rapidement en fonction du temps jusqu'à 105 minute et à partir de ce temps cette aire devient pratiquement constante (il ya formation d'un palier).

On dira donc qu'au delà de 150 minute on ne peut plus améliorer le taux de conversion.

VI CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Spectros copie Infra-rouge

Dans le souci d'avoir de plus amples renseignements sur l'évolution de nos masses de contact au cours de la réaction, nous sommes proposés de passer nos catalyseurs en Infra rouge avant et après réaction..

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil spectrophotomètre PERKIN ELMER 983 G dont le domaine du nombre d'onde s'étend entre 100 et 4000 cm

Les échantillons pulvérisés sont portés au préalable à l'étuve à 110°C jusqu'à poids constants puis pastillés à l'aide du bromure de potassium KBr ..

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

Les spectres obtenus sont portés sur les figures ci-contre .

Interprétation des spectres obtenus

L'étude Infra rouge du catalyseur peut être menée soit par caractérisation des espèces adsorbées et leurs modifications éventuelles soit par la caractérisation de la perturbation du solide par l'adsorbat. Dans ce cas, l'étude de la perturbation se limite souvent à celle d'un groupe chimiquement actif tel que par exemple un groupement OH .

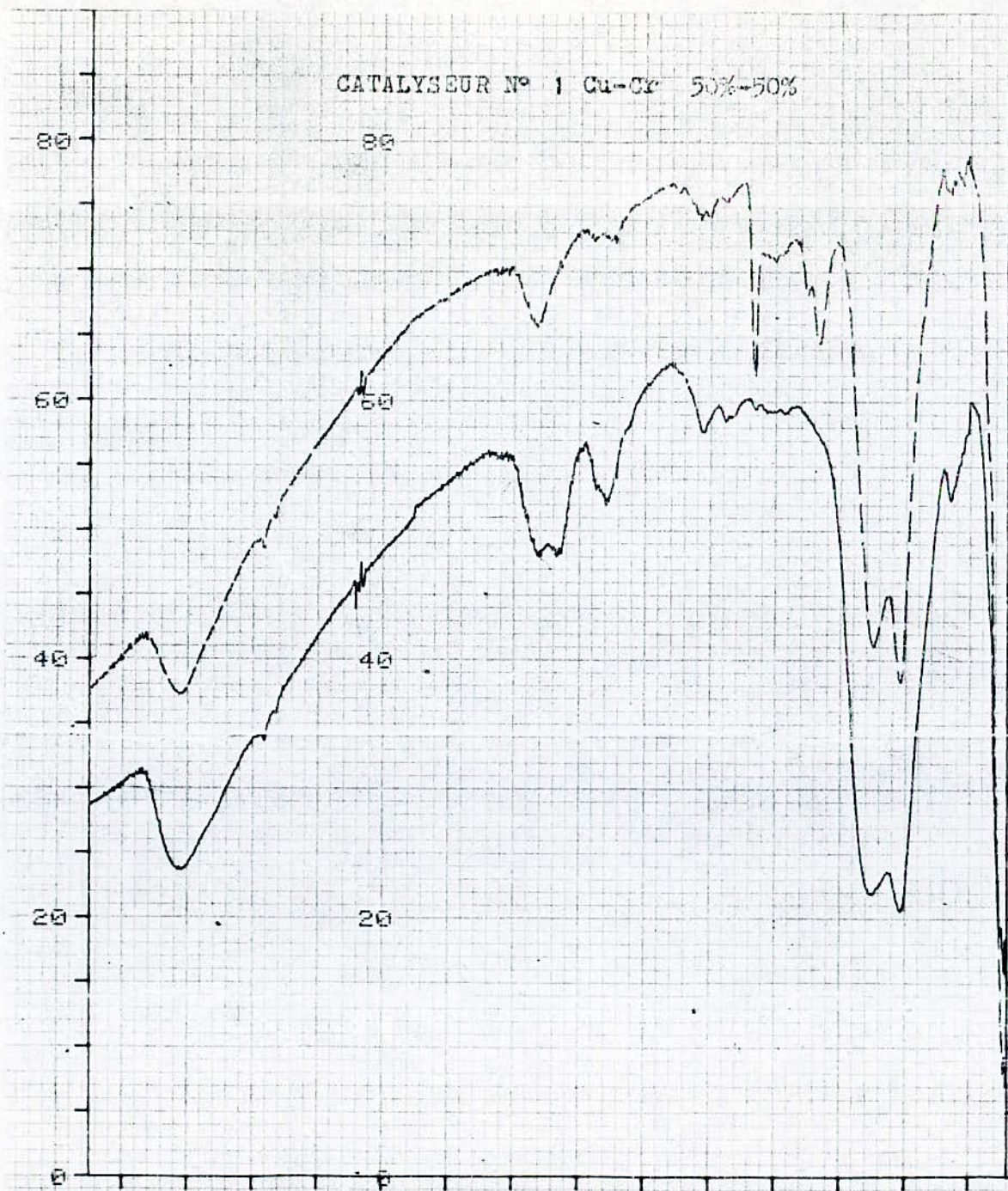
L'analyse des spectres dans notre cas concernera surtout le second aspect

Une étude de l'ensemble des spectres montre l'existence d'une bande commune centrée sur 3400 cm, qui est caractéristique des groupements hydroxyles en liaison hydrogène .

Néanmoins cette bande s'atténue par utilisation du catalyseur .

Les spectres montrent en outre la présence d'une bande

AVANT REACTION



CATALYSEUR N° 1 Cu-Cr 50%-50%

SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORDINATE MODE %T
 RANGE 4000.0-100.0
 ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 2 %T	
CM-1	%T
3443.0	35.12
1633.0	65.13
1099.0	73.90
960.0	61.70
754.0	64.09
597.0	40.59
513.0	37.95
361.0	75.40

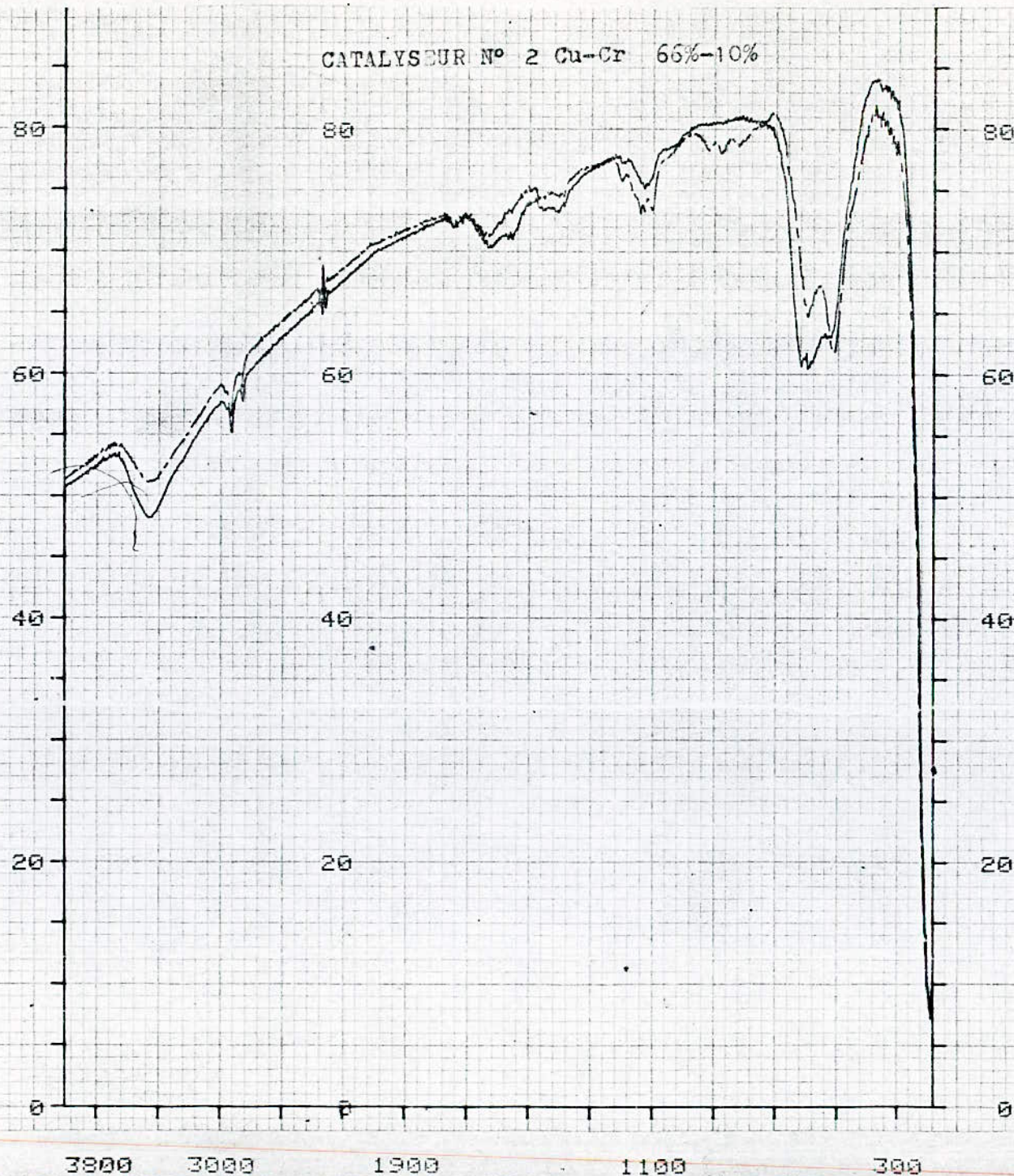
APRES REACTION

OPERATOR
 SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORDINATE MODE %T
 RANGE 4000.0-100.0
 ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 2 %T	
CM-1	%T
3460.0	23.54
2362.0	43.85
1568.0	47.83
1416.0	51.88
1116.0	57.53
515.0	20.44
356.0	52.27

AVANT REACTION

CATALYSEUR N° 2 Cu-Cr 66%-10%



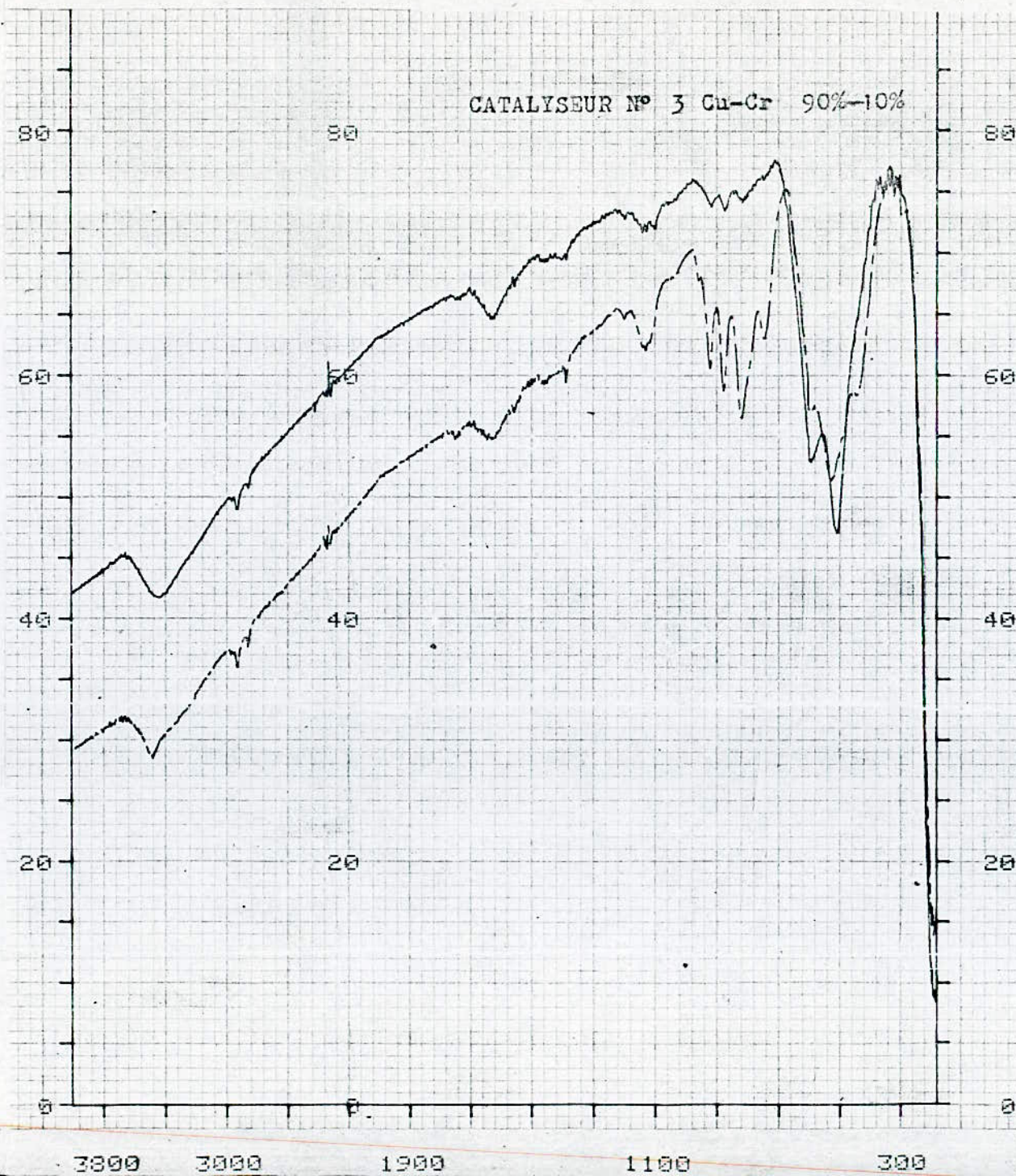
SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORDINATE MODE %T
 RANGE 3835.0-180.0
 ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 2 %T	
CM-1	%T
3443.0	50.46
2925.0	56.12
2316.0	66.19
1633.0	70.79
1126.0	72.99
596.0	64.47
509.0	61.54
190.0	7.39

APRES REACTION

SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORDINATE MODE %T
 RANGE 4000.0-180.0
 ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 2 %T	
CM-1	%T
3462.0	48.13
2925.0	55.07
2316.0	65.30
1633.0	70.22
1126.0	75.07
596.0	60.43



AVANT REACTION

SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORDINATE MODE %T
 RANGE 4000.0- 100.0
 ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 2 %T	
CM-1	%T
3447.0	41.62
2315.0	58.20
1633.0	64.50
873.0	73.39
591.0	52.75
509.0	46.92
185.0	8.31

APRES REACTION

SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORDINATE MODE %T
 RANGE 4000.0- 100.0
 ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 2 %T	
CM-1	%T
3945.0	28.86
3468.0	28.15
1633.0	54.03
1125.0	61.96
918.0	68.43
874.0	58.54
813.0	55.86

Les spectres montrent en outre la présence d'une bande vers 1633⁻¹cm qui comme la première s'atténue lorsque le solide est utilisé .

Celle ci peut être attribuée à la présence de carbonates pouvant provenir des multiples lavages à l'eau du catalyseur lors de sa préparation .

Par ailleurs l'existence d'une bande entre 500 et 600⁻¹cm, correspondant aux vibrations de la liaison métal oxygène.

Conclusion

Cependant la technique Infra rouge ne peut à elle seule expliquer le mécanisme réactionnel . D'autres techniques telles que : la microscopie électronique, la diffraction X, les mesures d'aire spécifiques l'analyse thermomagnétique devront être utilisées afin de confirmer cette interprétation des résultats obtenus .

CONCLUSION GENERALE

L'intérêt porté aux catalyseurs mixtes Cr - Cu (plus communément appelé chromites de cuivre) réside dans leur utilisation pour de nombreuses réactions organiques et parmi elles, l'oxydation ménagée des alcools. Aussi nous avons préparé trois catalyseurs à différentes teneurs en cuivre 50 %, 66 %, 90 %.

La réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique a été prise comme réaction test et menée dans des conditions opératoires différentes.

Les produits issus de cette réaction ont été analysés quantitativement par chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons pu ainsi déterminer les conditions opératoires optimales et le catalyseur le plus approprié. Il s'agit en l'occurrence du catalyseur à 90 % en Cu activé à 350°C et utilisé à des températures de 50°C pour le bain et 210°C pour le four.

Toutefois, il est à noter qu'un présent travail ne constitue qu'une ébauche. En effet, pour une meilleure connaissance de ce type de catalyseurs, une gamme élargie allant de 0 à 100% en ch. devra être fabriqué et testée.

En conclusion, nous avons pu démontrer que les catalyseurs mixtes Cr - Cu sont plus performants que les catalyseurs Cr seuls.

ANNE KES

ANNEXE N° 1

THEORIE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE CPG

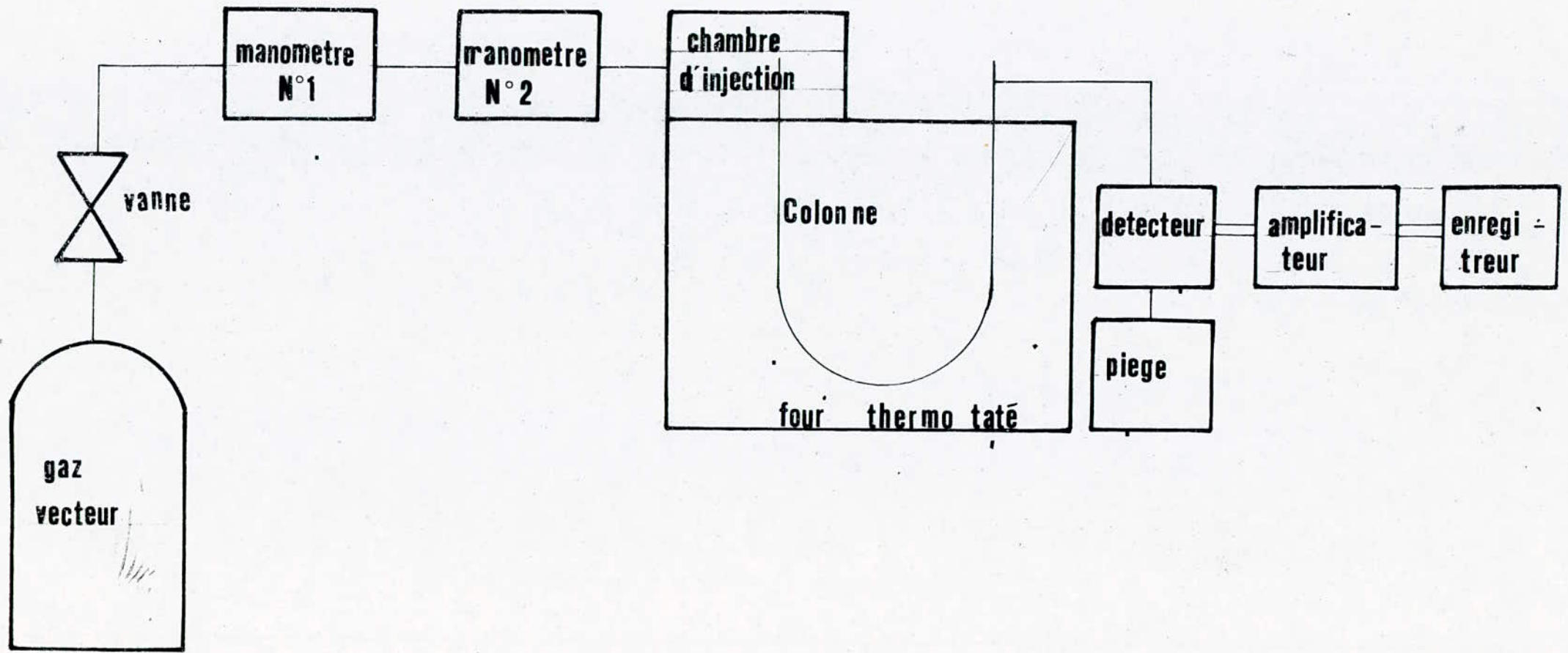
La chromatographie est une méthode physico-chimique de séparation des composés d'un mélange .

Le nom de chromatographie vient du fait que cette méthode a été utilisée pour la première fois pour séparer des substances colorées et le mot gazeuse provient du fait qu'on utilise un gaz vecteur .

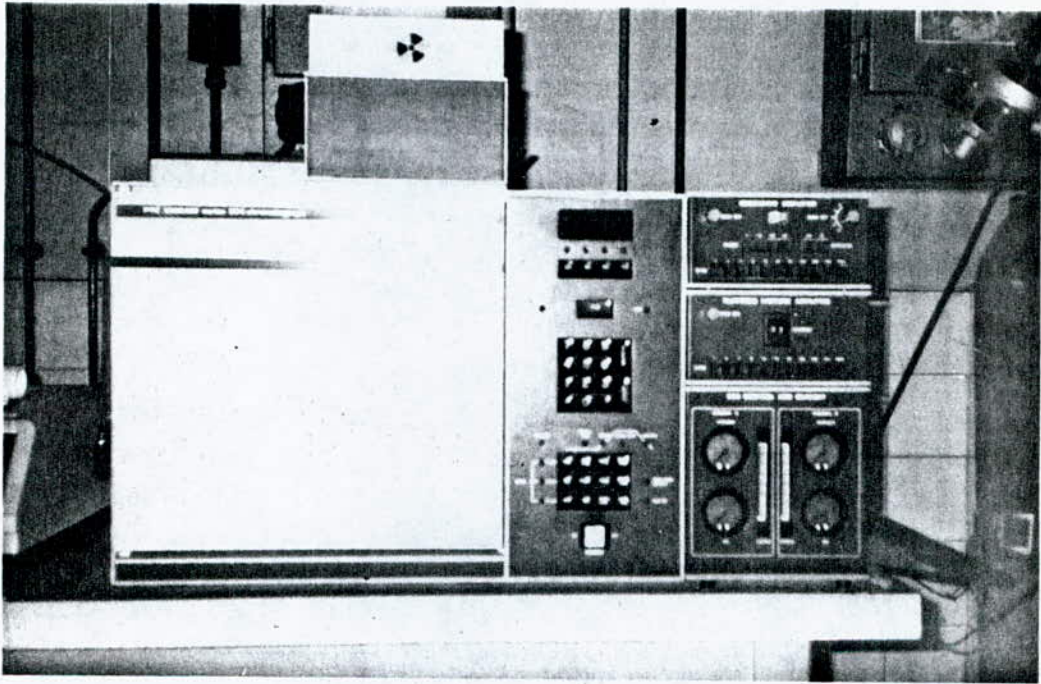
Ce type de chromatographie , a pris le nom de chromatographie en phase gazeuse .

C'est l'une des méthodes les plus puissantes et les plus fines pour séparer et identifier aussi bien des corps gazeux et liquides que des solides volatilisables .

Elle permet aussi d'approcher des propriétés thermodynamiques tels que la chaleur de vaporisation , isotherme d'adsorption , coefficients d'activité .



SCHEMA D UN CHROMATOGAPHE.



PARA STRONG



THEORIE INFRA-ROUGE

A l'état fondamental , une molécule possède une énergie E_0 .
Lorsqu'elle est soumise à un rayonnement électromagnétique , elle peut passer de cet état fondamental à un état excité d'énergie E .

SI la fréquence d'un rayonnement est telle que :

$$h\nu = E - E_0$$

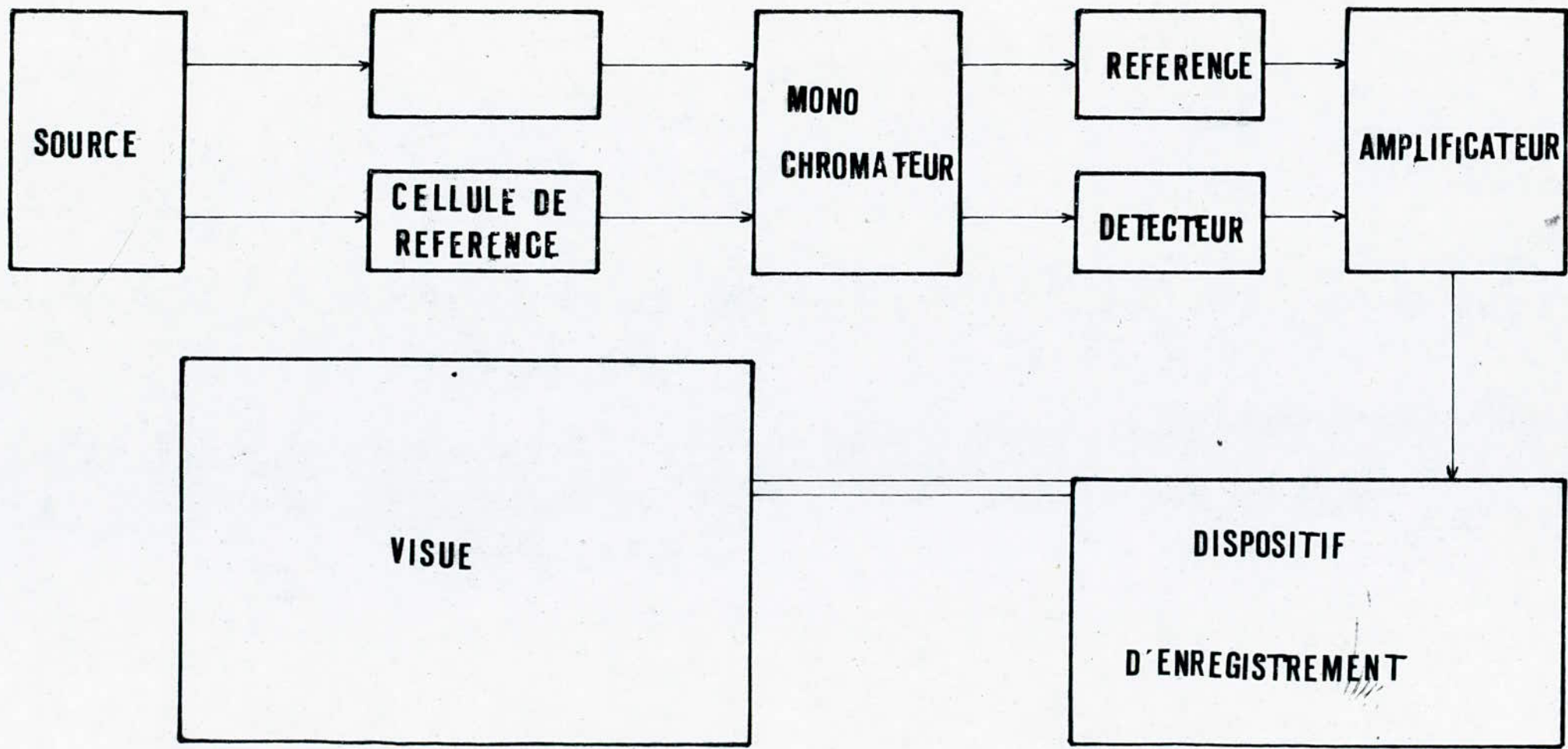
La molécule absorbe le rayonnement ; inversement en revenant à son état fondamental , elle émettra un rayonnement de $h\nu$.
selon le domaine énergétique du rayonnement , les transitions observées $E_0 \rightarrow E$ POURRONT correspondre à des vibrations , des rotations ...
Dans le domaine infra rouge habituellement utilisé (4000-200)cm les transitions observées seront dues aux vibrations .

En catalyse hétérogène , l'infra rouge peut apporter trois sortes de renseignements .

- Nombre de vibrations actives ; on s'en sert pour déterminer la géométrie des espèces chimiques .

- Fréquence de vibration ; utilisée pour déterminer la nature des espèces chimiques .

- LES intensités des bandes d'absorption ; ce type de renseignements permet de faire des mesures quantitatives .



PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU SPECTROMETRE

B I B L I O G R A P H I E
.....

- 1) UTILISATION DES BENTONITES ALGERIENNES COMME CATALYSEURS DE CRACKING
PROPOSE PAR -S.E CHITOUR
-T.S PBRETOTENOV
-D. DOUCHANOV
- 2) CATALYSE ET CATALYSEURS EN CHIMIE ORGANIQUE
-P. BRUN ED MASSON 1970
- 3) GUY EMSCHWILLER CHIMIE PHYSIQUE II EDITION 1961
- 4) RELATION ENTRE CATALYSE HOMOGENE ET CATALYSE HETEROGENE
COLLOQUES INTERNATIONNAUX DU C.N.R.S N° 281 EDITE EN 1978
- X 5) PROJET DE FIN D'ETUDE A. CHERIFI
- 6) CHIMIE DE SURFACES INTRODUCTION A LA CATALYSE
-S.E CHITOUR
- 7) JOFF(J.I) EZHKOVA (Z.I) ET LYUBARSKI KINETIKA KATALIZ 3, 194, 1962
- 8) JOFF(J.I) EZHKOVA (Z.I) ET LYUBARSKI I (A.G) RUSS. J. PHYS. CHEM.
TRADUCTION ANGLAISE 35. 1160. 1961
- 9) SABATIER LA CATALYSE EN CHIMIE ORGANIQUE 2eme EDITION 1920
- 10) TRILLAT, Soc, CHIM Soc, 1903?29,35
- 11) THOMAS, J. Am. CHIM, Soc, 1920 - 42867
- 13) CHIMIE ORGANIQUE MODERNE ROBERTS CASERIO 1977
- 15) O. KEEFFE AND F.S. STONE, J. PHYS. CHEM. SOLIDS, 23, 261, 1962.
- 16) TECHNIQUES DE L'INGENIEUR
- 17) W. E. GARNER, F.S. STONE, AND P.F. TILLEY, PROC. ROY. SOC.,
A 211, 472, 1954.
- 18) P. MARS, D.W. VAN KREVELEN, CHEM. ENG. SCIENCE SPEC. SUPP1., 3,41,1954.
- 19) catalyse au laboratoire et dans l'industrie
- 20) CHEMICAL ANPHYSICAL ASPECTS OF CATALYTIC OXYDATION
- 21) THE CHEMICAL PHYSICS OF SOLID SURFACES AND HETEROGENEOUS
- 22) PRINCIPES DE LA TECHNOLOGIE CHIMIQUE J.M MOUKHLENOV EDITIONS DE MOSCOU

.....

A N N E X E N ° 4

A B R E V I A T I O N S

- Ar. Aire du pic d'alcool
- %Ac pourcentage d'acétone formé
- Ap aire du pic d'acétone
- Qr débit d'alcool
- min minute
- l/h litres par heure
- v(ml) volume en millilitre
- T_b température du bain
- T_f température du four

