

14/84

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1 ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Génie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES



Etude des catalyseurs
mixtes Cr-Cu dans une
réaction d'oxydation
de l'isopropanol

Proposé par :

R. Belabbes
S. Haddoum

Etudié par :

Yahi



Dirigé par :

R. Belabbes
S. Haddoum

PROMOTION : Janvier 84

172

Les Parents

Les Frères.

et la Soeur.

-oOo- -oOo- -oOo-

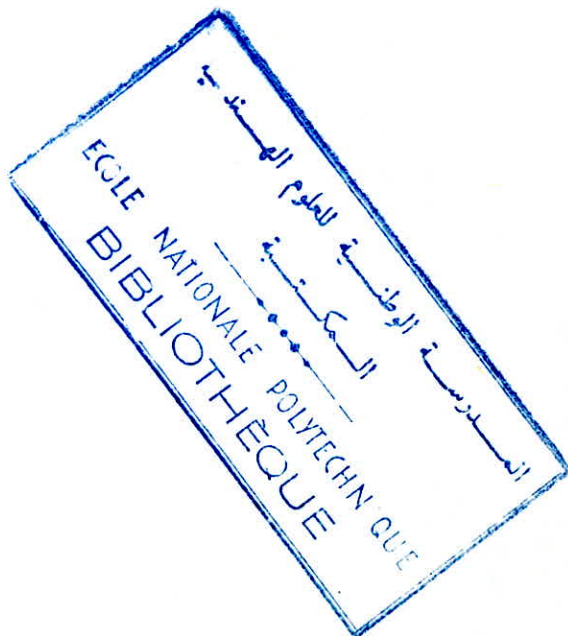
-oOo- R E M E R C I E M E N T S -oOo-

Mes remerciements s'adressent à Mr R. BELABBES qui m'a soutenu jusqu'à la fin,
et Mme S. HADDOUM pour son aide précieuse ~~à~~

De même, je tiens à remercier Mr S.E. CHITOUR et Mr TYCZKOWSKI et Mme
A. MEFTI de m'avoir fait l'honneur de juger ce modeste travail.

Je tiens, également, à remercier tous mes amis qui m'ont prêté main forte.

= * = * = * = * = * = * =



/)/)-MEMBRES DU JURY.

/)/)onsieur	S.E. CHÉTOUR	Professeur et Directeur de l'Ecole Nationale Polytechnique.
/)/)onsieur	R. BELABBES	Professeur et Directeur de la Post - Graduation à L' E . N . P . A .
/)/)onsieur	J. TYCZKOWSKI	Maitre de Conférences à L' E . N . P . A .
/)/)me	A. MEFTI	Maitre Assistante à L' E . N . P . A .
/)/)me	S. HADDOUM	Maitre Assistante à L' E . N . P . A .

ETUDE DE CATALYSEURS MIXTES CHROME - CUIVRE DANS UNE
REACTION D'OXYDATION DE L'ISOPROPANOL.

RESUME.

Le présent travail a consisté à étudier trois catalyseurs mixtes cr - cu à différentes teneurs, (10,50 et 66,6 %) dans une réaction test d'oxydation de l'alcool isopropylique.

Les produits de la réaction ont été analysés quantitativement par chromatographie en phase gazeuse. Le meilleur taux de conversion en acétone a été obtenu avec le catalyseur à 66,6% en chrome activé à 350°C et utilisé à une température de réaction de 250°C.

SUMMARY.

The present work has been consisted to study three mixed catalysts cr - cu at different composition (10,50 and 66,6%) in an oxydation test reaction of isopropyl alcohole.

The productes of the reaction have been analysed quantitatively by ges chromatography.

The best rate of conversion in acetone has been obtained with the catalyst at 66,6% in chromium actived at 350°C and used at a temperature of reaction at 250°C.

SOMMAIRE.

Introduction Générale.

PARTIE THEORIQUE.

A)- Adsorption et catalyse.

I - Adsorption physique.

- 1°) Adsorption physique.
- 2°) Adsorption chimique.

II - Catalyse

I°) L'activité catalytique.

1-1. Evaluation de l'activité d'un catalyseur

1.2. Mesure de l'activité pour les catalyseurs non-metallique

2°) Sélectivité d'un catalyseur.

B)- Etude des catalyseurs.

I - Classifications des catalyseurs.

- 1°) catalyseurs métalliques.
- 2°) oxydes d'éléments à valence variable.
- 3°) oxydes d'éléments à valence fixe.
- 4°) catalyseurs bifonctionnels.

II - Types de réactions catalysées.

C)- Oxydation.

1°) catalyseurs d'oxydation.

- a/ les métaux.
- b/ les sels métalliques.
- c/ Oxydes métalliques.

2°) Oxydation des alcools.

- a/ Alcools primaires saturés.
- b/ Alcools secondaires.
- c/ Alcools tertiaires.
- d/ Alcools insaturés.

PARTIE EXPERIMENTALE.

I - Préparation des catalyseurs.

- 1°) Précipitation.
- 2°) Décomposition thermique ou réaction à l'état solide.

II - ETUDE CINETIQUE.

1°) Mesure de l'activité catalytique.

a/ Principe.

b/ Appareillage.

2°) Conditions de travail du réacteur.

3°) Analyse des produits d'oxydation.

III - RESULTATS ET INTERPRETATIONS.

Conclusion Générale.

INTRODUCTION GENERALE

L'oxydation ménagée des oléfines est l'une des techniques importantes de l'industrie pétrolière, par suite de l'augmentation du nombre et de la capacité des unités de craquage à la vapeur.

Dans le choix du catalyseur, l'industriel est guidé, tant par l'activité de la masse de contact, que par la sélectivité de celle-ci. Très souvent, ces deux facteurs sont opposés. Il faut aussi souligner l'intérêt de catalyseurs qui obéissent simultanément à ces deux critères.

Le but de notre travail est de fabriquer des catalyseurs mixtes à base de chrome et de cuivre pour ensuite étudier leurs performances.

Ces différents catalyseurs activés à différentes températures sont utilisés dans la réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique. Enfin, les produits de cette réaction seront analysés par chromatographie en phase gazeuse.

L'objectif visé dans ce travail sera la détermination du meilleur catalyseur dans les meilleures conditions d'utilisation.

P A R T I E

T H E O R I Q U E

INTRODUCTION

L'oxydation catalytique par l'oxygène moléculaire de différents substrats organiques et inorganique constitue un domaine très intéressant en raison du nombre important de procédés industriels utilisant ce type de réaction. Aussi, une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation catalytique peut présenter un intérêt plus qu'académique.

Certains travaux [1] ont permis d'émettre certains mécanismes possibles en catalyse hétérogène et ce, à partir de la chimie de coordination de l'oxygène moléculaire d'une part, et du mécanisme d'oxydation à partir d'espèces homologues métal-oxo d'autre part.

Nous rappellerons tout d'abord les phénomènes d'adsorption et de manière plus générale ceux intervenant dans la catalyse afin d'évaluer l'activité et la sélectivité des différentes familles de catalyseurs vis à vis des réactions d'oxydation notamment.

A. ADSORPTION ET CATALYSE

I. Adsorption.

L'étude expérimentale des phénomènes d'adsorption montre que l'on distingue deux types d'adsorption [2] :

1°) Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est peu spécifique, en raison de la nature des forces de liaison y intervenant qui sont précisément celles de Van der Waals. L'énergie mise en jeu est faible, de l'ordre de 10 Kcal, voire moins et s'observe aux basses températures. Il est peu probable que l'adsorption physique joue un rôle en catalyse ; dans beaucoup de cas, elle est négligeable à la température de travail du catalyseur.

2°) Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique est hautement spécifique. Les énergies impliquées dans la chimisorption sont plus élevées que celles mises en jeu en physisorption. Elles sont comprises entre 20 et 100 Kcal.mole et correspondent à des liaisons beaucoup plus fortes entre les molécules adsorbées et la surface. La chimisorption est lente aux basses températures et la vitesse croît avec la température. Elle a donc les caractères d'une véritable réaction chimique superficielle, et la molécule adsorbée se trouve dans un état notablement différent de l'état initial.

Ce principe, qui paraît général, a invité les chercheurs à élucider le phénomène de chimisorption, comme l'une des étapes élémentaires du mécanisme de la catalyse.

II. Catalyse

C'est un domaine qui n'est pas bien exploré bien qu'il occupe une place importante dans la technique industrielle [2]

A l'heure actuelle, la catalyse est une branche de la cinétique chimique. Alors que la catalyse homogène entre assez facilement dans le cadre de l'étude générale des mécanismes de réactions à étapes, la catalyse hétérogène touche à la science encore peu parfaite de l'état solide ce qui signifie un traitement particulier.

Il y a catalyse hétérogène lorsque le catalyseur est insoluble dans les systèmes chimiques dont il provoque la transformation, et forme une phase distincte, le plus souvent solide. Dans beaucoup de cas, la réaction est localisée à la surface de contact solide - fluide et n'est pas observée dans la phase qui contient les réactifs.

La catalyse hétérogène classique est donc limitée à l'étude des réactions provoquées par action sur les molécules du champ de force du solide.

Si une réaction, homogène, le plus souvent en phase gazeuse, voit sa cinétique modifiée par la présence d'un solide qui n'est pas consommée, on dit qu'il y a catalyse hétérogène.

On ne connaît guère d'exemple de catalyseurs solides à structure moléculaire et à fortiori, de catalyseur hétérogène liquide, ceci explique que la plupart des catalyseurs soient des métaux, des composés métalliques (oxydes, sulfures) ou des sels (sulfates, silicates, phosphates).

BALUNDIN [3] considère que dans une réaction catalytique hétérogène il y a six (06) étapes consécutives, il admet que les processus élémentaires sont indispensables au déroulement de la réaction.

- a). Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur, cette diffusion est due à l'existence d'un gradient de pression des réactifs.
- b). L'orientation des molécules réactantes dans "un champ" de la surface du catalyseur

- c). L'adsorption chimique d'un ou plusieurs réactifs vers la surface du catalyseur. Cette adsorption active les réactifs en modifiant les liaisons entre les atomes de gaz et augmente leurs concentrations locales.
- d). La réaction chimique entre les molécules adsorbées ou entre les molécules adsorbées et les autres molécules provenant de la phase gazeuse.
- e). La désorption des produits de la réaction.
- f). La diffusion des produits formés loin de la surface du catalyseur.

Parmi les différents types de catalyse hétérogène, on peut citer la catalyse par les polymères, la catalyse par les enzymes.

La catalyse par les polymères fait appel à des catalyseurs organiques, hauts polymères ne renfermant aucun élément métallique dans leur molécule. Il semblerait que l'activité de ces polymères soit liée à la présence de centre paramagnétiques. Lorsque ces centres sont bloqués superficiellement par un radical libre, ils font baisser l'activité catalytique, voire même l'annuler.

La catalyse enzymatique est assez particulière. Un enzyme ou diastase est un produit de sécrétion des cellules vivantes provoquant des transformations des produits biologiques indispensables pour le métabolisme. Ces diastases agissent à l'état de traces de plus on admet l'existence sur ces enzymes de sites d'adsorption spécifiques.

Si on dégrade un enzyme, les divers fragments présentent eux aussi une activité catalytique ; ce qui milite pour la multiplicité des centres actifs.

Depuis longtemps, la catalyse est restée intuitive. Elle employait plusieurs catalyseurs différents et l'on s'aperçoit que l'un d'eux favorisait préférentiellement tel ou tel type de réaction dans de grandes proportions. Pour comprendre comment un solide peut avoir une telle ou telle action, il est nécessaire de connaître d'abord ses propriétés fondamentales. Le caractère des réactifs, la nature des liaisons catalyseurs - réactifs.

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

1°). L'activité catalytique.

On définit l'activité catalytique comme l'accroissement relatif de la vitesse de réaction. Lorsqu'on dit d'un catalyseur qu'il est bon catalyseur de cette réaction, ceci implique souvent une estimation relative non chiffrée de plusieurs qualités. L'une d'elles prime sur les autres puisque sans elle le catalyseur n'a plus sa raison d'être : c'est sa faculté d'accélérer une réaction, à savoir son activité. D'autres telles que la stabilité, facilité de régénération sont très importantes mais n'ont de sens que si une activité a été décelée. L'activité est définie par la vitesse d'une réaction catalysée dans des conditions bien déterminées.

1.1). Evaluation de l'activité d'un catalyseur

Pour évaluer l'activité d'un catalyseur solide, on peut soit faire appel à la mesure de rendement, soit à la mesure de constantes physiques? Pour des mesures cinétiques, il faut bien connaître la pression et la température à la surface du catalyseur. Ceci est plus aisé avec les réacteurs différentiels et à agitation parfaite où les effets de la diffusion sont diminués. L'étude des vitesses initiales permet de suivre l'activité des centres sans qu'ils soient gênés par les produits.

1.2). Mesure de l'activité pour les catalyseurs non-metalliques

Pour des catalyseurs non-metalliques, on peut mesurer également leur activité en faisant appel à des réactions tests spécifiques. Il vient qu'on peut sélectionner des catalyseurs en se plaçant du point de vue de l'adsorption et des vitesses de réactions.

2°). Sélectivité du catalyseur

La sélectivité n'est autre qu'un corollaire de l'activité et pourra s'exprimer quantitativement par les rapports des activités d'un catalyseur relatives à différentes réactions. Un catalyseur possède une activité différente pour diverses réactions, il peut être actif pour une réaction et inactif pour une autre réaction.

B. ETUDE DES CATALYSEURS.

I. Classification des catalyseurs

On divise les masses de contact en deux grandes familles :

- Les catalyseurs métalliques, dont la phase active est un métal
- 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 phase active, on classe les catalyseurs en trois groupes :

les conducteurs, les semi-conducteurs, et les isolants.

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

Ragrunski [4] classe les catalyseurs en deux grands groupes:

- * Les solides qui possèdent une conductibilité électronique.

Ce groupe comprend deux sous-groupes importants :

- Les catalyseurs conducteurs :

Ils offrent une faible résistance à la circulation des électrons (courant électrique). La conductibilité varie de 10^6 à 10^7 $\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

Cette conductibilité 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 stoechiométrique ; la conductivité est intermédiaire et varie de 10^{-10} à 10^2 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ce sont des oxydes et des sulfures des métaux.

- * Les solides qui ne possèdent pas de conductivité électronique

On les appelle des isolants, ils peuvent être des oxydes ou des sulfures stoechiométriques de composés cristallisés ou amorphes tels que les gels.

Exemple : SiO_2 , Al_2O_3 , gels de silice.

Leur conductivité électrique est très faible.

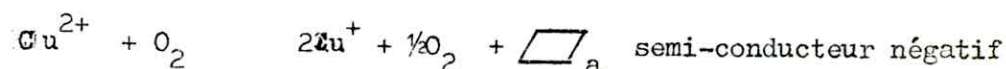
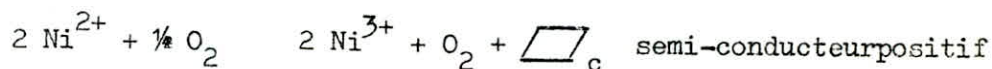
1°). Catalyseurs métalliques.

Les métaux forment des solides cristallisés composés d'atomes identiques assemblés en structure compacte, chaque atome étant entouré d'un nombre maximum d'autres atomes que le permet la géométrie. Ces métaux cristallisent dans des systèmes simples (cubique, hexagonal) ou complexes (orthorhombique, rhomboédrique). 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).

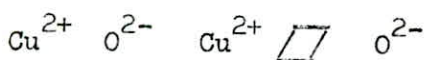
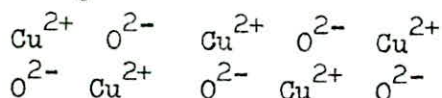
2°). Oxydes d'éléments à valeurs variables.

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. Ils sont alors appelés semi-conducteurs.

Exemple ; NiO ou CuO

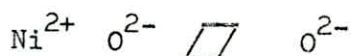
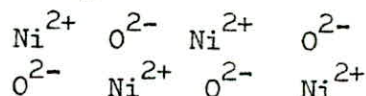


\square_c : Lacune cationique



Lacune anionique

\square_a Lacune anionique



Lacune cationique

A haute température, la composition de l'oxyde dépend du pouvoir oxydo-réducteur. ~~du milieu.~~ Les défauts formés sont gelés à basse température. Il est parfois difficile de séparer ces réactions des processus de chimisorption mixtes (Bi - Mo - O), (S_{a_1} - S_{b_1} - O) un cation sélectif (Mo , S_b) à un cation activant O_2 (S_{a_1} , Bi) pour avoir une activité et une sélectivité acceptable.

L'oxydation sélective des hydrocarbures est généralisée et liée à leur adsorption dissociatives par coupure successive de une, deux ou plusieurs liaisons (C - H). Les oxydes peu réductibles (Cr_2O_3 et ZnO) adsorbant H_2 et sont des catalyseurs d'hydrogénation.

3°). Oxydes d'éléments à valence fixe.

Parmi les oxydes d'éléments à valence fixe, on distingue deux classes :

- oxydes acides

Les oxydes acides ont comme type l'alumine. Les actifs résultent de la déshydratation thermique des hydroxydes $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ et $Al_2O_3 \cdot H_2O$ en Al_2O_3 . L'activité acide est liée à la présence dans les états intermédiaires de la déshydratation de cation Al^{3+} en position tétraédrique et d'hydroxyles OH^- résiduaux structure absente dans les hydroxyles et dans l'alumine (alumine stable à $1000^\circ C$ et catalytiquement inerte).

On obtient des catalyseurs acides beaucoup plus actifs en associant l'alumine à la silice dans les oxydes mixtes SiO_2 amorphes, Si^{4+} tétraédrique induit des Al tétraédriques constituants autant de groupes AlO_4H fortement acides, puisque leur force est compatible à celle d'un acide sulfurique concentré, cet effet est net dans les oxydes mixtes riches en silice.

- Les oxydes basiques.

Ce sont les oxydes dont l'activité catalytique des centres O^{2-} prédomine, c'est le cas de CaO ou MgO et des oxydes acides dont on a neutralisé les centres par la soude. La basicité n'apparaît que par un traitement thermique approprié (départ $H_2O - CO_2$). La force basique est liée à la basicité du métal.

La catalyse des molécules organiques nécessite des centres de force suffisante pour arracher un proton : les hydrocarbures forment alors des carbocations.

La catalyse des molécules oxygénées (alcooles, aldéhydes) est plus faible car leur acidité est plus élevée.

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

4°). Catalyseurs bifonctionnels :

Les oxydes métalliques anhydres possèdent des centres d'acides et basiques de Lewis (anions et cations de surface). Leur hydratation fait en outre apparaître des centres acides protoniques. De tels centres existent aussi sur les oxydes de métaux à valence variable qui ont aussi des centres actifs oxydo-réducteurs. Sur de tels oxydes, on peut catalyser à la fois des réactions rédox (oxydation, deshydrogénation) et des réactions acido-basiques, déshydratation, isomérisation). Ce sont alors des catalyseurs bifonctionnels.

II. Types de réactions catalysés.

Les différents types de catalyseurs cités plus haut catalysent les réactions spécifiques, sans que la frontière soit pour autant bien définie. Alors présentons dans le tableau suivant [57] les trois groupes de catalyseurs solides : métaux , oxydes semi-conducteurs, oxydes isolants, et les familles de réaction qu'ils peuvent catalyser :

CLASSE DE SOLIDES	FAMILLES DE REACTIONS	EXEMPLE
1. Métaux Conducteurs	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrogénation - Deshydratation - Hydrogénolyse - Oxydation (synthèse de NH_3) 	Fe - Co - Ni Ru - Rh - Pd Ir - Pt Ag - Cu - Zn
2. Oxydes et sulfures métalliques (semi-conducteurs)	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydations - Réductions - Deshydratations - Cyclisation - Hydrogénation - Desulfuration - Désazotation 	NiO - CuO - ZnO CoO - Cr_2O_3 V_2O_5 - MoO_3 WS_2 - MoS_2 Ni_3S_2 - Co_9S_8
3. Oxydes isolants et acides	<ul style="list-style-type: none"> - Hydratations - Deshydratation - Isonérisation - Polymérisations - Alkylation - Cracking - etc 	Zeolithes échangées SiO_2 - Al_2O_3 SiO_2 - MgO Al_2O_3 + $\text{Cl}(\text{Ca}, \text{F})$ Acides supportés

C. OXYDATION

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. On fait barbotter 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 [6].

1°. Catalyseur d'oxydation.

Les catalyseurs qui provoquent l'oxydation des composés organiques sont généralement soit des métaux, soit des sels métalliques soit des oxydes.

a). Les métaux.

Nous rappelons que le cuivre, l'or ou l'argent ayant leur orbitale (d) saturée en électrons ne jouent pas un grand rôle dans l'oxydation. Ce sont les métaux du groupe VIII qui sont particulièrement actifs pour l'oxydation.

L'un des premiers catalyseurs connus fut le platine chauffé employé sous forme de fil ou de spirale, vint ensuite le noir de platine, l'amiante platinée et le platine colloïdal [7].

b). Les sels métalliques.

Si on emploie les sels métalliques comme catalyseur d'oxydation, en fait l'oxygène qui intervient n'est pas l'oxygène moléculaire mais l'oxygène atomique.

c). Oxydes métalliques

Ces catalyseurs ont été très étudiés par Sabatier [8]. certains tels que les oxydes de Ni, Co, Cr, Mn, U à 200°C dans un mélange d'air et d'hydrocarbures aliphatiques, deviennent incandescents et transforment intégralement les hydrocarbures en CO_2 et H_2O .

On classe en trois groupes les oxydes qui entrent dans la constitution des catalyseurs hétérogènes.

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

- les semi-conducteurs du type (n) V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 qui sont actifs mais plus sélectifs.

- Les oxydes des éléments de sous-groupes SuO , Bi_2O_3 , Sc_2O_3 , FeO qui sont peu actifs mais très sélectifs.

On trouve que d'une façon générale, les oxydes de type "p)" favorisent l'oxydation complète des hydrocarbures en CO_2 et H_2O alors que mes oxydes de type "n" permettent l'oxydation ménagée de ces mêmes hydrocarbures. Mais industriellement, la plupart des catalyseurs d'oxydation ménagée sont en effet 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 en régime qui, particulièrement réduit favorise davantage les réactions de dégradation de la molécule d'hydrocarbure [9], [10]

SABATIER et MAICHE [11] dans un travail classique sur la décomposition des alcools en phase vapeur, ont trouvé qu'entre l'alumine et la thoria (Al_2O_3 , ThO_2) catalyseurs de deshydratation et les oxydes de manganèse et de cadmium (MnO , CdO), catalyseurs de déshydrogénation, se placent les oxydes tels que ceux de titane, chrome, molybdène, Vanadium, Zinc, Uranium, (TiO_2 , Cr_2O_3 , Mo_2O_5 , V_2O_3 , ZnO , U_2O_3) qui provoquent simultanément les deux réactions avec une sélectivité variable selon les conditions opératoires choisies notamment de température.

2°). Oxydation des alcools

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

a). Alcools primaires saturés

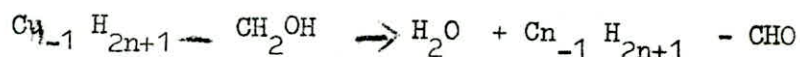
L'oxydation des alcools primaires conduit dans un premier temps à la formation des aldéhydes, puis dans un deuxième temps à des acides.

Il est à remarquer que les alcools normaux aliphatique s'oxydent suivant deux schémas :

- en présence d'alumine, on a la réaction



- en présence de cuivre



Le premier de la série le méthanol est oxydé par l'air, avec formation d'aldéhyde méthylique, en passant sur une spirale de platine chauffé au rouge sombre par un courant électrique [12].

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'argent, soit seuls, soit sous forme d'amiante argentée [13].

En phase liquide, on oxyde l'alcool méthylique par l'acide nitrique catalysé par des sels de cérium tétravalents [14].

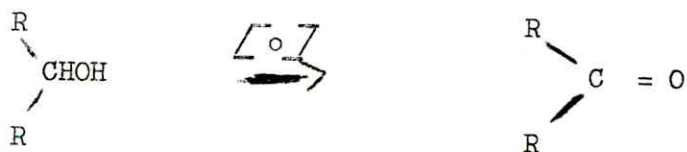
D'autres auteurs [15] étudièrent l'oxydation catalytique du méthanol sur des catalyseurs mixtes d'oxydes d'étain-antimoine et d'étain-molybdène.

. L'éthanol et ses homologues sont oxydés par l'air en présence du noir de platine, ou par l'oxyde de cuivre activé par les oxydes de molybdène, de cerium ou de lantane.

Le propanol est oxydé en aldéhyde en présence d'argent activé par les oxydes de samarium ou de lantane, et on obtient soit du propanal soit du formol et de l'éthanol.

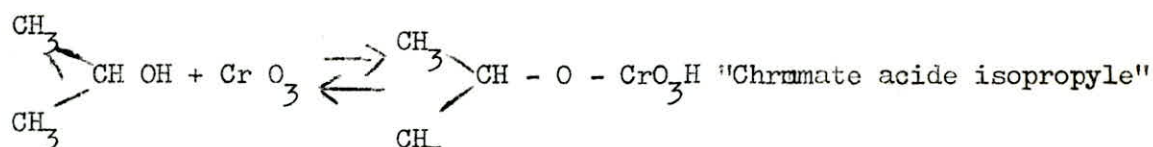
b). Alcools secondaires.

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



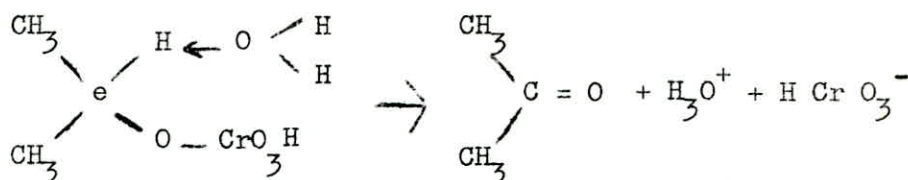
L'oxydation des alcools secondaires au delà du stade cétone est difficile et conduit à une dégradation.

Le propanol 2 donne la propanone. L'oxydation par l'air de l'alcool isopropylique en présence de catalyseurs est une opération industrielle. On a beaucoup étudié le mécanisme de l'oxydation de l'alcool isopropylique en acétone par l'acide chromique. Il est très intéressant par ce qu'il révèle comment apparaissent des changements de degrés d'oxydation entre un composé minéral typique et un composé organique typique. Il se forme réversiblement dans l'étape initiale, un chromate acide isopropyle, très instable et généralement non isolé (bien que son isolement soit possible, en travaillant rapidement et à froid).



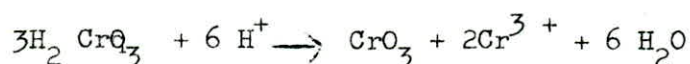
Ensuite, c'est l'étape lente de cette réaction, dans laquelle une base (l'eau) attaque vraisemblablement l'hydrogène en α de l'ester chromique en même temps que s'élimine le groupe HCrO_3

Cette étape présente une analogie évidente avec une réaction E_2



La transformation de l'acide chromique (H_2CrO_4) en H_2CrO_3 revient à la réduction du chrome du degré d'oxydation +6 au degré +4.

La dismutation de Cr^{IV} a lieu rapidement et donne des dérivés de Cr^{III} et Cr^{VI}



BURE VOVA et KOMAROV [16] ont étudié l'interaction de vapeur d'alcool isopropylique avec des oxydes de cuivre. Partant d'un mélange d'oxyde cuivreux, d'oxyde cuivrique et de cuivre. Ils aboutissent au bout d'un temps assez long à un catalyseur ne contenant que du cuivre avec un pourcentage très faible d'oxyde cuivreux : cette teneur étant inversement proportionnelle à la température. Ils remarquèrent qu'un catalyseur incomplètement réduit produit de plus grandes quantités d'acétone. Les produits d'oxydation dépendent de la température de travail [17]. Aux basses températures, il se forme uniquement de l'acétone et de l'eau. La réaction est en effet totalement sélective vis-à-vis de l'acétone.

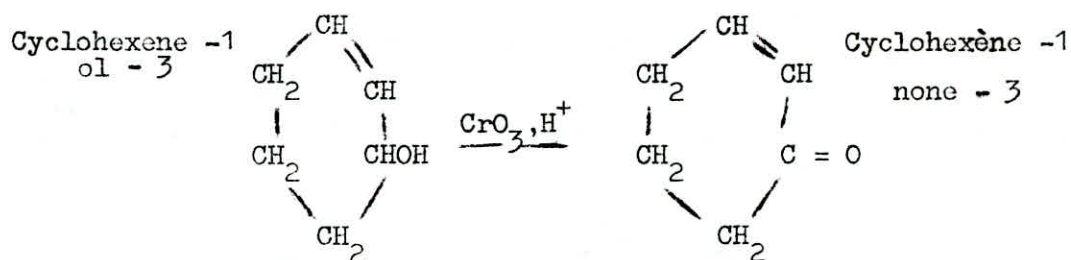
Au dessus de 300°C, les produits d'oxydation totale (gaz carbonique) commencent à apparaitre.

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 [18].

d). Alcools insaturés

On peut distinguer sélectivement des alcools non saturés oxyder en cétones non saturés avec l'acide chromique, car ce réactif attaque assez lentement les doubles liaisons [18].



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

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I. PREPARATION DES CATALYSEURS

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

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

Dans la plupart des cas, les catalyseurs solides s'obtiennent pour l'une des méthodes suivantes :

- par voie sèche (calcination)
- par voie humide (précipitation et co-précipitation)
- par dissolution
- méthode spécifique de préparation des catalyseurs colloïdaux.

Nous allons nous intéresser, dans notre cas, à la méthode de préparation par voie humide.

1°). La préparation

Un grand nombre d'hydroxydes, sulfures, carbonates, phosphate, etc ... sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, et précipitables à partir de sels solubles [2].

Le sel métallique fournissant le cation est très généralement un nitrate à cause de la solubilité bien connue des nitrates et de leur élimination facile sous forme d'ions NO_3^- du produit final.

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

La concentration des solutions, la vitesse de l'opération, la température sont des facteurs très importants notamment pour la texture du précipité.

Par exemple, la précipitation de l'oxyde de chrome [19], catalyseur de dihydrogénation très courant, se fait par action de l'ammoniaque sur une solution de nitrate de chrome, lavage soigné du précipité, séchage à 50°C, puis à l'étuve sous vide durant 8 heures à 250°C.

Le procédé de précipitation présente l'avantage de s'adapter très facilement à la préparation de catalyseurs mixtes ; il suffit pour cela de mettre en solution deux sels métalliques en proportion convenable (co-précipitation).

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

On peut citer le catalyseur d'oxyde de chrome-alumine [20] qui est obtenu par co-précipitation du chrome et d'alumine par l'ammoniaque.

On peut effectuer la précipitation en présence d'un support mis en suspension dans la solution, ce qui conduit directement à un catalyseur sur support.

Exemple : le catalyseur précédent peut aussi être obtenu par précipitation de l'oxyde de chrome sur les grains d'alumine [21].

Il faut remarquer que les précipités ainsi obtenus sont souvent des gels amorphes, rarement des précipités microcristallins.

2°). Décomposition thermique ou réactions à l'état solide

La décomposition des hydroxydes ou des carbonates de métaux lourds avec formation d'eau et de gaz carbonique respectivement, a lieu à des températures peu élevées et conduit à l'oxyde de métal dans un état de grande division.

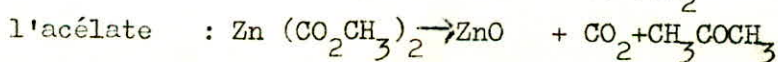
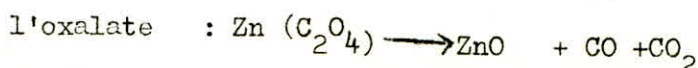
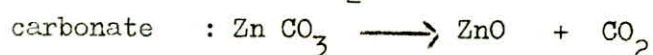
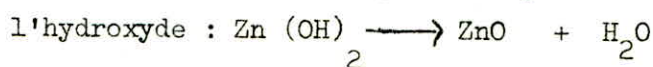
On traite d'ailleurs des solides déjà très divisés obtenus par précipitation.

Exemple ; L'oxyde de nickel s'obtient par décomposition de l'hydroxyde ou du carbonate :



De nombreux sels organiques de métaux lourds et leur nitrate donnent également l'oxyde par décomposition thermique.

Exemple : l'oxyde de Zine obtenu par décomposition de l'hydroxyde :



La texture de l'oxyde dépend évidemment de la température de réaction et du corps de départ. Aussi pouvons-nous nous attendre à des différences d'activité ou de sélectivité.

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

Vu que les catalyseurs mixtes, notamment ceux renfermant du chrome, présentent une très grande activité catalytique dans beaucoup de réactions utilisées industriellement, nous nous sommes proposés de préparer des catalyseurs mixtes à base de cuivre et de chrome et les tester en faisant une oxydation de l'isopropanol.

Trois échantillons ont été préparés selon les rapports atomiques en cuivre suivants :

1 : 1 , 1 : 9 et 2 : 1

Les solutions utilisées sont des solutions

- de nitrate de chrome : 1 M
- de sulfate de cuivre : 1 M
- d'ammoniaque : 2 M

La préparation est faite selon le protocole opératoire suivant :

On mélange des quantités connues de nitrate, de chrome et de sulfate de cuivre.

On ajoute de l'ammoniaque par petites quantités tout en maintenant une bonne agitation jusqu'à précipitation complète qu'on peut vérifier par la valeur du PH devant être comprise entre 6 et 6,5 [22]. On laisse décanter durant quelques heures, puis on filtre sur bûchner. On procède plusieurs fois à des lavages avec de l'eau distillée et ce, jusqu'à élimination totale des sulfates (qui sont très difficiles à enlever).

On vérifie la disparition complète des ions sulfates " SO_4^- " par ajout d'une solution de chlorure de barium (BaCl_2) à un échantillon prélevé de la solution filtrée. La présence d'un précipité blanc de Ba SO_4 caractérisant que le lavage est insuffisant.

Par contre l'élimination des ions nitrates " NO_3^- " est facile et on peut la vérifier par ajout de la brucine à un échantillon de la solution mère [17].

Quand on a obtenu le produit final (sans ions nitrates et sulfates); on le met dans un presseur pour fabriquer des "spaghetti" qu'on dépose sur du papier. Ensuite on les sèche à l'étuve à 60°C, durant plusieurs heures.

Enfin, on les retire pour fabriquer des granulés. Avant de les utiliser, on les active durant six heures [29].

II. ETUDE CINÉTIQUE

1°. Mesure de l'activité catalytique

a). - Principe.

La loi cinétique et le mécanisme réactionnel de la réaction catalytique n'étant pas connus à priori, nous avons utilisé un réacteur dans lequel l'influence des réactifs peut-être séparément étudiée en modifiant leurs pressions partielles.

Pour calculer une vitesse de réaction, il est nécessaire de connaître avec précision la température, les concentrations et le temps de contact.

b). - L'appareillage

Le montage utilisé est schématisé sur la figure jointe.

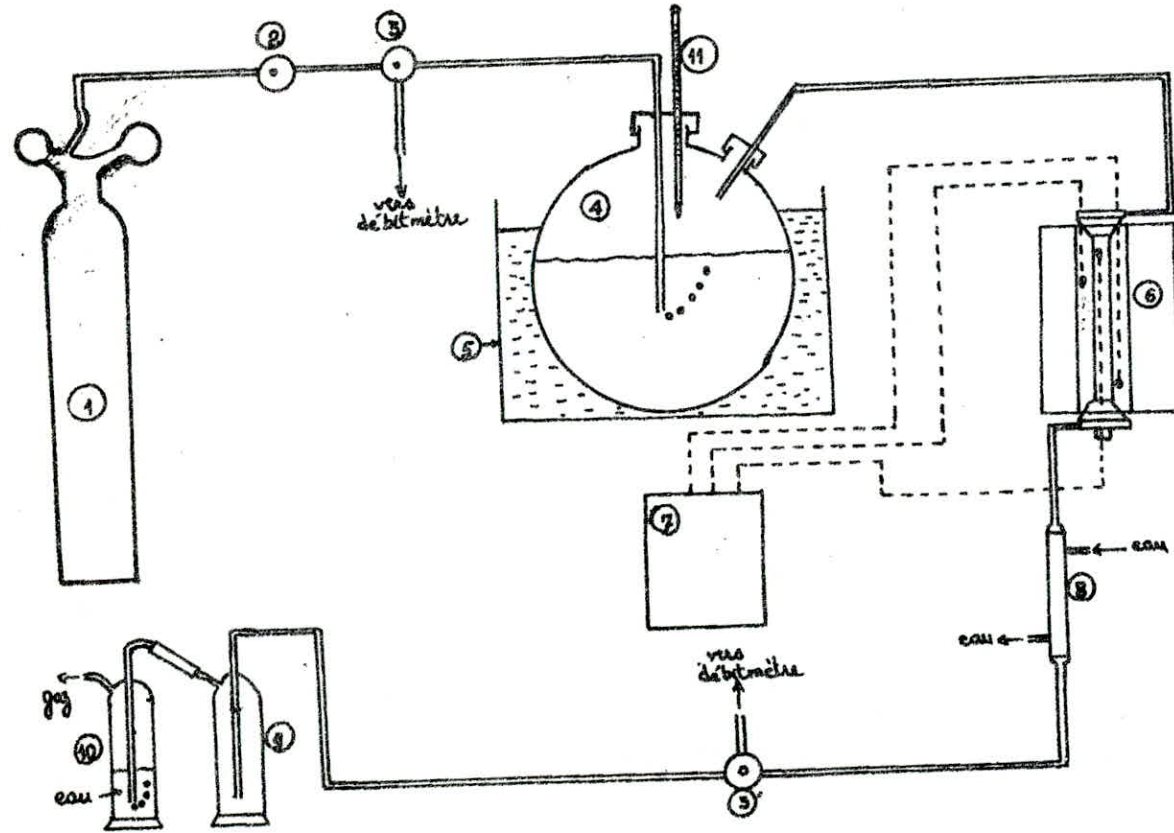
On utilise de manière continue un courant d'air dont le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon. La pression partielle de l'oxygène est constante et égale à sa pression partielle dans l'air. Le gaz passe ensuite dans l'alcool isopropylique contenu dans un ballon plongé dans un bain thermostaté chauffé au préalable à une température de 80°C. En barbotant, le gaz entraîne l'alcool évaporé. Le mélange réactionnel à l'état de vapeur passe ensuite dans le réacteur où est placé catalyseur et support.

Le réacteur est chauffé par deux résistances, l'une placée en haut du réacteur, l'autre en bas. Les températures à l'intérieur du réacteur sont données par trois thermocouples, placés en haut au milieu et en bas du réacteur. Ces dernières sont ensuite enregistrées.

Après que la réaction ait lieu dans le réacteur. Les produits de la réaction sont refroidis par passage dans un réfrigérant. La partie liquide est recueillie dans un premier barboteur, et par mesure de sécurité, on a placé en série un deuxième barboteur contenant de l'eau distillée pour éventuellement piéger l'acétone non condensée.

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

Schema d'installation de L'oxydation de L'isopropanol



- 1 - bouteille d'air comprimé
- 2 - Robinet à deux voies
- 3,3' - Robinets à trois voies
- 4 - Ballon contenant de l'isopropanol
- 5 - Bain thermostaté
- 6 - Réacteur
- 7 - Enregistreur de Température
- 8 - Réfrigérant
- 9 - Barboteur pour recueillir le liquide
- 10 - Barboteur contenant de l'eau pour piéger l'acétone.
- 11 - Thermomètre pour mesurer la température des vapeurs d'isopropanol.

2°). Conditions de travail de réacteur

Les conditions avec lesquelles nous avons travaillé durant l'oxydation catalytique de l'isopropanol se répartissent en deux groupes :

* celles maintenues constantes durant les réactions :

- le débit d'air à l'entrée = 15 l/h
- la température du bain = 80°C

* celles que nous avons fait varier durant ces expériences :

- la température du réacteur : (200 - 500°C)
- la température d'activation (200, 350, 500°C)
- la quantité de catalyseur : (5 et 9 g)
- la composition des catalyseurs : (Cr : Cu = 1:1, 1:9 et 2:1)

On a aussi utilisé un support de catalyseur dont la composition est la suivante :

- 89,28 % d'aluminium
- 10,00 % de potassium
- 0,30 % de sodium
- 0,30 % de fer
- 0,10 % de silicium
- 0,01 % de calcium
- 0,01 % de magnésium.

3°) Analyse des produits d'oxydation

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

L'appareil utilisé est un chromatographe Hewlett Packard n°5720 A

Les conditions sont les suivantes :

- Colonne à 5 % d'E.G.S. (Ethylène glycol Succinate) sur CHROM W, AW - DMCS, 80 - 100 meshes, de longueur 8 pieds et de diamètre intérieur 1/16 de pouce en acier inox.
- température du catharomètre : 250°C
- Température de la chambre d'injection : 150°C
- Température de la colonne : 60°C
- Intensité du courant de filament = 150 mA
- Sensibilité = 32

Il y a lieu de signaler que plusieurs essais préalables nous ont permis d'optimiser ces conditions opératoires d'élution de mélange isopropanol, acétone et eau. Aussi, pour une analyse quantitative, la mesure recueilli toutefois, il faut préciser que la réponse au détecteur des différents produits a été considéré comme étant la même.

Lors de l'oxydation catalytique de l'isopropanol, nous analyserons les produits recueillis, tant dans le premier barboteur que dans le second ou nous avons placé de l'eau distillée pour piéger éventuellement l'acétone non condensée dans le premier.

Par analyse chromatographique fig.6, nous avons déterminé les différents taux de transformation de l'isopropanol en acétone pour différentes expériences.

Le calcul est le suivant :

On divise des surfaces des pics en triangles puis on calcule respectivement la surface de chaque triangle. La somme de toutes ces surfaces correspond à 100%.

$$\frac{4 \times 2}{2} + \frac{7 \times 25}{2} + \frac{14,5 \times 63}{2} + \frac{27 \times 6,5}{2} + \frac{23 \times 3}{2} + \frac{23 \times 22}{2} + \frac{38 \times 5}{2} = 1013,25.$$

La surface du pic de l'acétone est : $\frac{7 \times 25}{2} = 85,5$

Donc 1013,25 correspond à 100%
85,5 correspond à x

$$\text{d'ou } x = \frac{100 \times 85,5}{1013,25} = 8,4 \%$$

Où x : représente le pourcentage d'acétone dans ce chromatogramme.

Les résultats de ces analyses sont portés dans le tableau n° 6.

Ensuite, nous avons tracé les courbes de 1 à 5 donnant le pourcentage d'acétone en fonction de la température de réaction d'une part, et en fonction du pourcentage en chrome d'autre part.

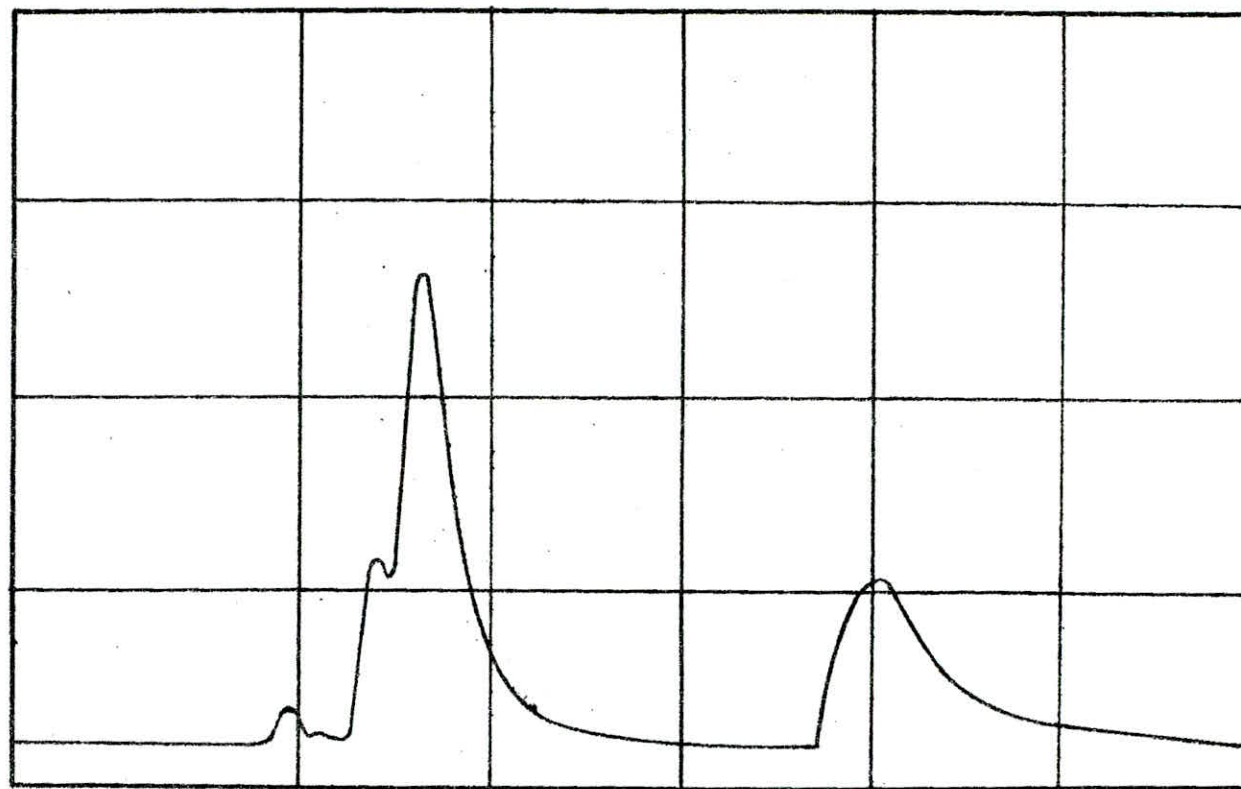


Fig.6 - Exemple de calcul de l'aire du pic de l'acétone.

Tableau 6 : Avec contribution du Support

	Catalyseur N°1 50% en chrome et 50% en Cuivre														
Température du réacteur (°C)	200			250			300			400			500		
Température d'activation (°C)	500	350	200	500	350	200	500	350	200	500	350	200	500	350	200
% d'acétone pour 5g	0	6,5	20,0	0	20,4	-	6,5	10,8	-	29,8	-	-	50,2	-	-
% d'acétone pour 9g	0	7,4	22,1	0	34,2	-	8,1	22,4	-	38,8	-	-	64,8	-	-
	Catalyseur N°2 10% en chrome et 90% en Cuivre														
% d'acétone pour 5g	0	0	1,5	4,8	7,3	-	11,0	15,2	-	28,2	-	-	47,5	-	-
% d'acétone pour 9g	0	0,8	2,1	12,2	14,5	-	14,8	23,1	-	36,1	-	-	57,3	-	-
	Catalyseur N°5 66,6% en Chrome et 33,3% en Cuivre														
% d'acétone pour 5g	0	10,9	10,2	6,1	52,3	-	14,9	26,0	-	26,4	-	-	48,5	-	-
% d'acétone pour 9g	0	14,6	12,6	7,8	54,8	-	18,3	39,2	-	32,9	-	-	53,1	-	-

Tableau 7 : Sans Contribution du Support

	Catalyseur N°1 50% en chrome et 50% en Cuivre														
Température du réacteur (°C)	200			250			300			400			500		
Température d'activation (°C)	500	350	200	500	350	200	500	350	200	500	350	200	500	350	200
% d'acétone pour 5g	0	6,5	20,0	0	19,1	—	3,8	8,1	—	12,3	—	—	19,4	—	—
% d'acétone pour 9g	0	7,4	22,1	0	32,9	—	5,4	19,7	—	21,3	—	—	34,0	—	—
	Catalyseur N°2 10% en chrome et 90% en Cuivre														
% d'acétone pour 5g	0	0	4,5	3,5	6,0	—	8,3	12,5	—	10,7	—	—	16,7	—	—
% d'acétone pour 9g	0	0,8	2,1	10,9	13,2	—	12,1	20,4	—	18,6	—	—	26,5	—	—
	Catalyseur N°5 66,6% en chrome et 33,3% en Cuivre														
% d'acétone pour 5g	0	10,9	10,2	4,8	51,0	—	12,2	23,3	—	8,9	—	—	17,7	—	—
% d'acétone pour 9g	0	14,6	12,6	6,5	53,5	—	15,6	36,5	—	15,4	—	—	22,3	—	—

Tableau 1 : Température d'activation = 500°C

Température du réacteur (°C)		200	250	300	400	500
Cr:Cu = 1:1 (50% en Cr)	5g	0	0	3,8	12,3	19,4
	9g	0	0	5,4	21,3	34,0
Cr:Cu = 1:9 (10% en Cr)	5g	0	3,5	8,3	10,7	16,7
	9g	0	10,9	12,1	18,6	26,5
Cr:Cu = 2:1 (66,6% en Cr)	5g	0	4,8	12,2	8,9	17,7
	9g	0	6,5	15,6	15,4	22,3

Tableau 2 : Température d'activation = 350°C

Température du réacteur (°C)		200	250	300	400	500
Cr:Cu = 1:1 (50% en Cr)	5g	6,5	19,1	8,1	-	-
	9g	7,4	32,9	19,7	-	-
Cr:Cu = 1:9 (10% en Cr)	5g	0	6,0	12,5	-	-
	9g	0,8	13,2	20,4	-	-
Cr:Cu = 2:1 (66,6% en Cr)	5g	10,9	51,0	23,3	-	-
	9g	14,6	53,5	36,5	-	-

acetone

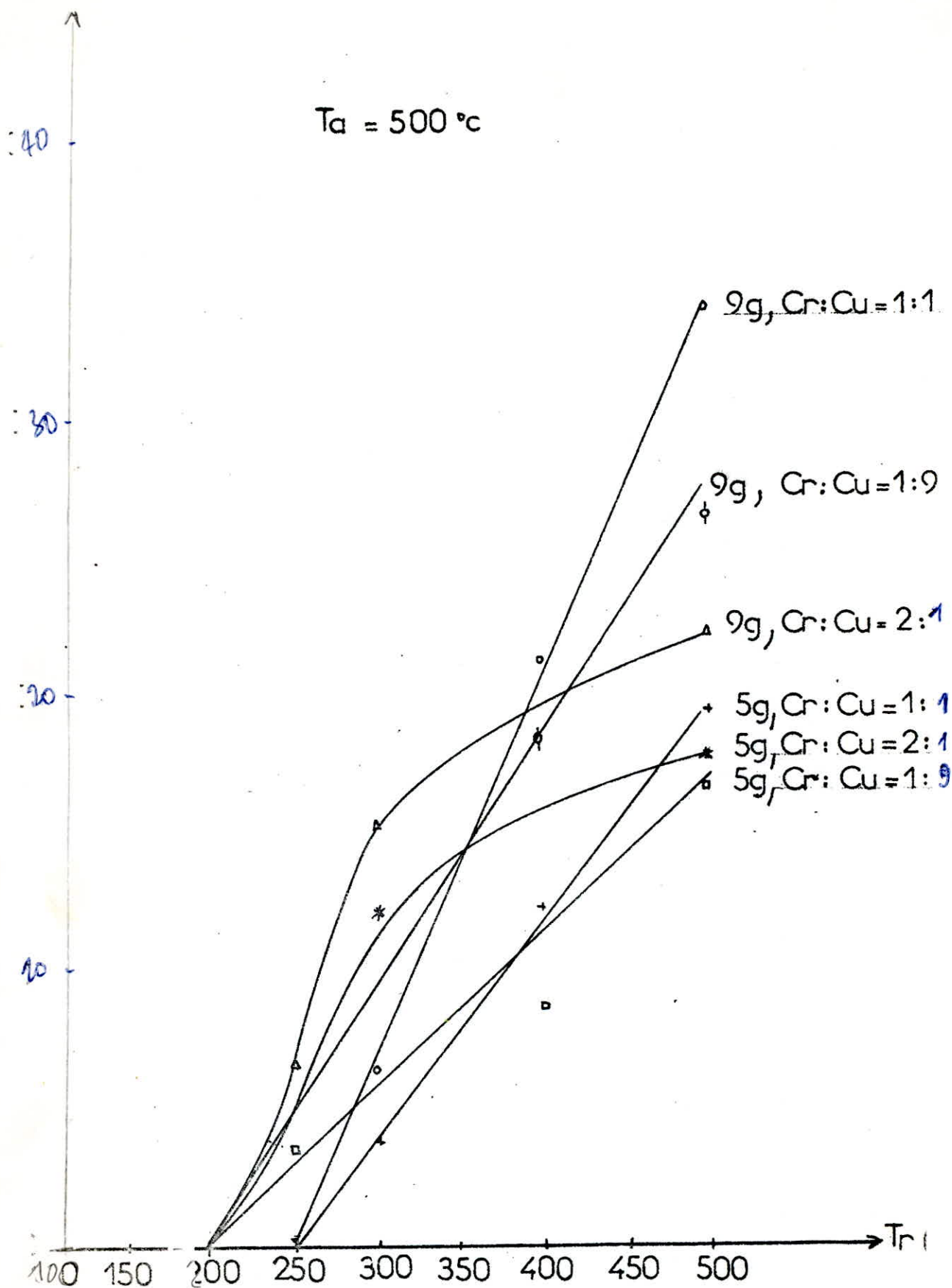


Fig 1

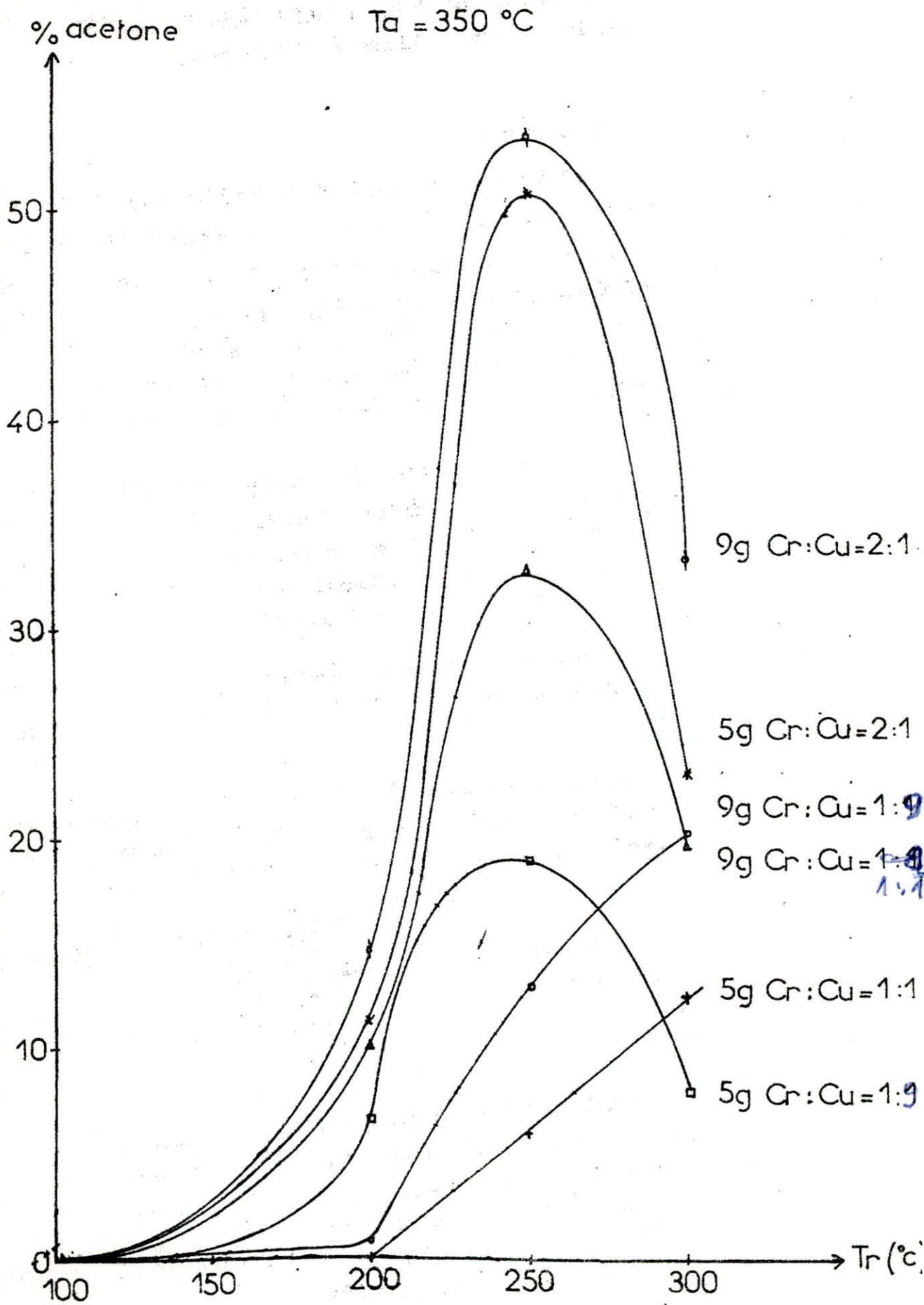


Fig 2

Tableau 3 : Température d'activation = 500°C

% en chrome		10	50	66,6
T _a = 200°C	5g	8,3	3,8	12,2
	9g	12,1	5,4	15,6
T _a = 400°C	5g	10,7	12,3	8,9
	9g	18,6	21,3	15,4
T _a = 500°C	5g	16,7	19,4	17,7
	9g	26,5	34,0	22,3

Tableau 4 Température d'activation = 350°C

% en chrome		10	50	66,6
T _a = 200°C	5g	0,8	6,5	10,9
	9g	0,8	7,4	14,6
T _a = 300°C	5g	6,0	19,1	51,0
	9g	13,2	32,9	53,5
T _a = 300°C	5g	12,5	8,1	23,3
	9g	20,4	19,1	36,5

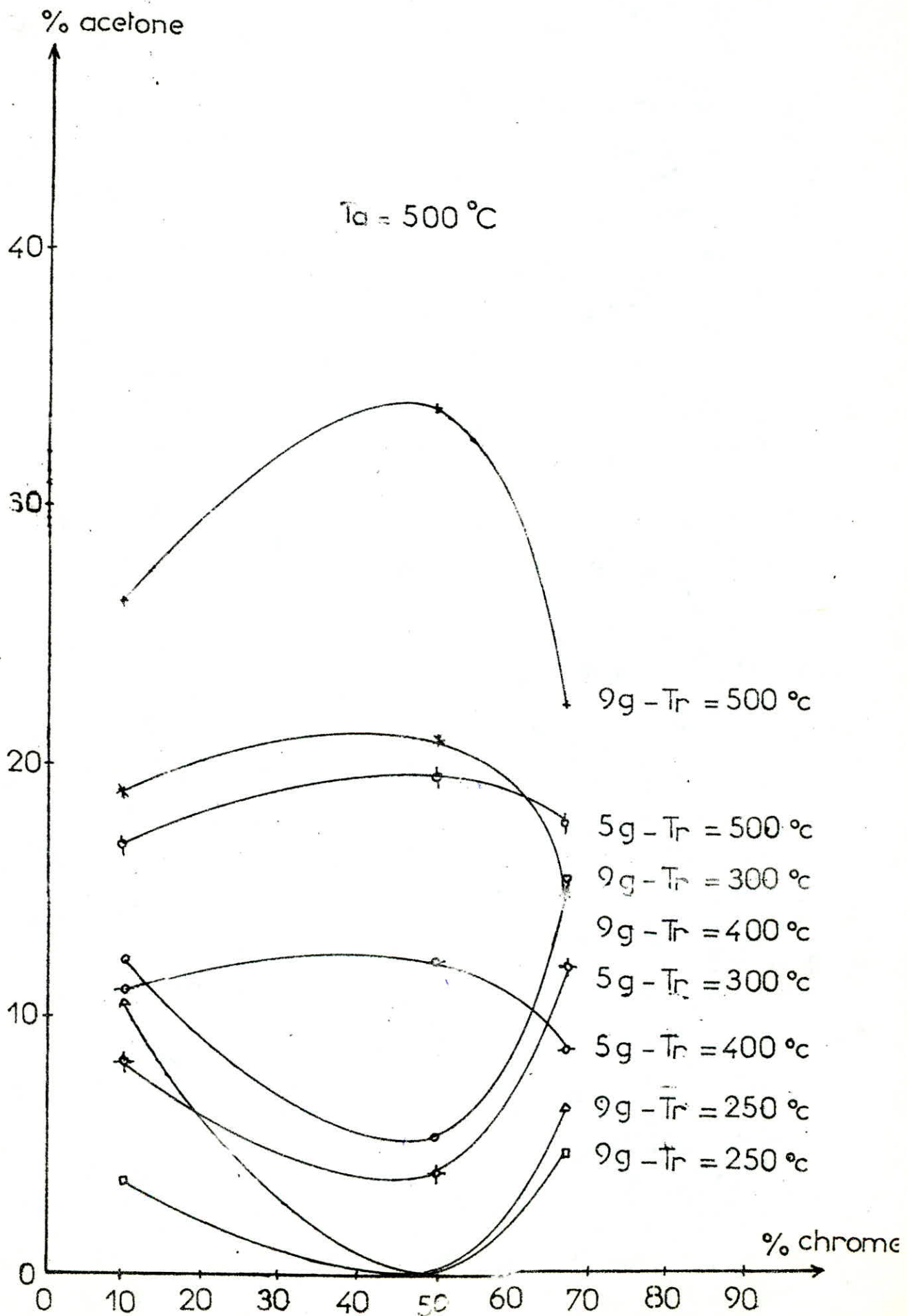


Fig 3

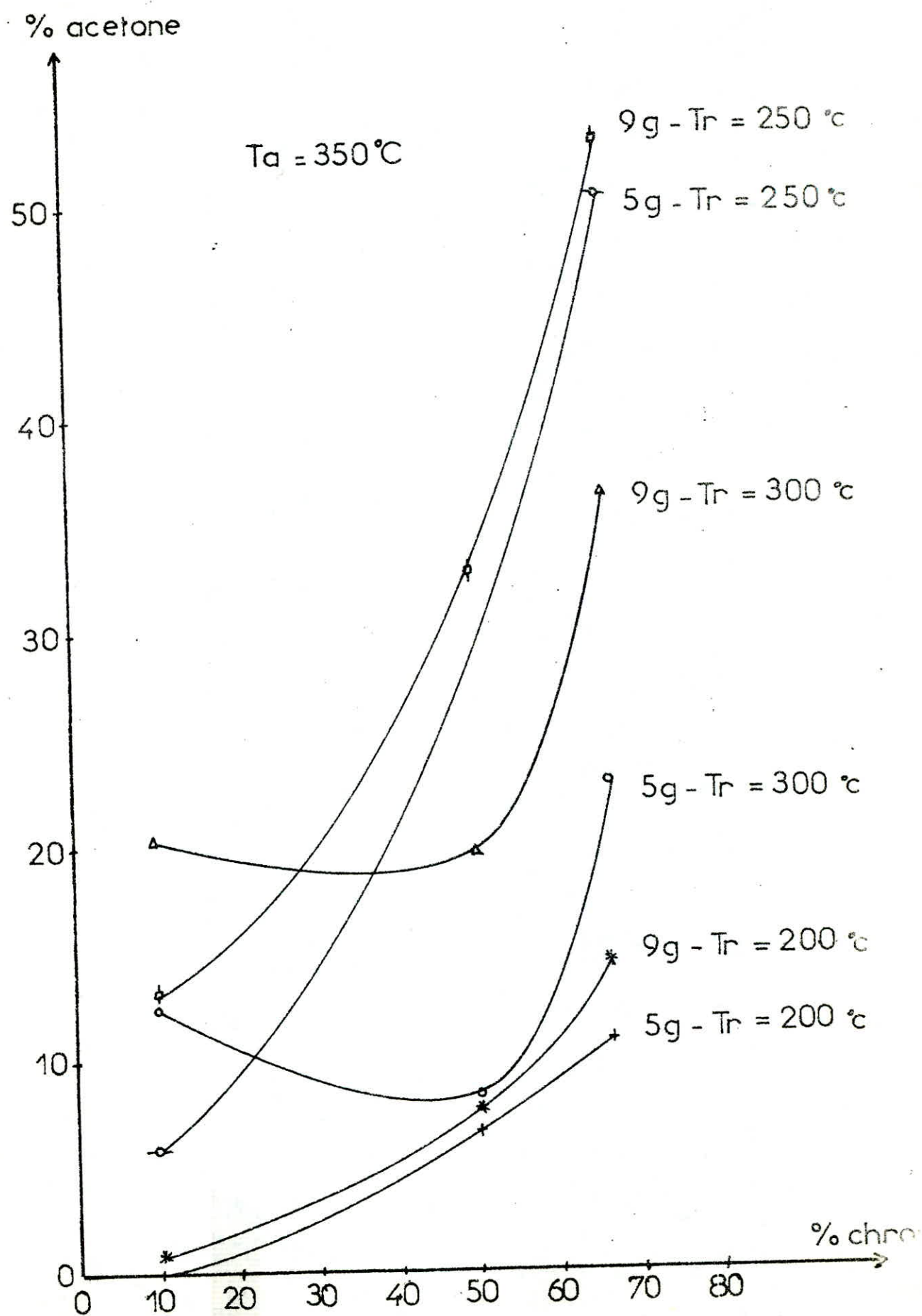


Fig 4

Tableau 5 Température d'activation = 200

% en chrome		10	50	66,6
T _r = 200°C	5g	1,5	20,0	10,2
	9g	2,1	22,1	12,6

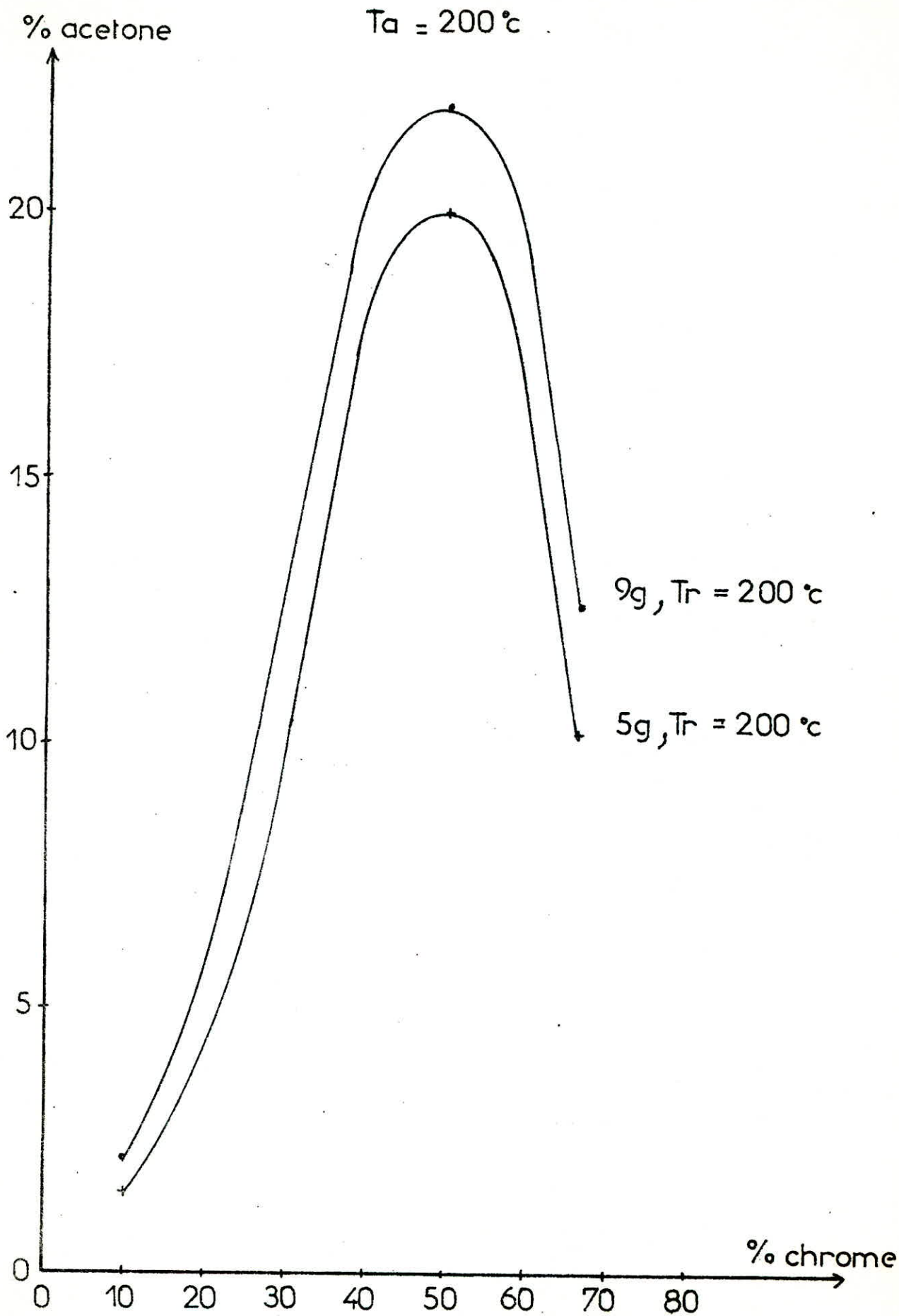


Fig 5

RECAPITULATIF DU MATERIEL ET PRODUITS UTILISES

MATERIEL

- Réacteur de 200 ml
- Ballon bicol d'1 litre
- Débitmètre à bulles de savon
- Bouteille d'air
- Bain thermostaté
- Piège et barboteur
- Chromatographe HP. 5720 A
- Etuve à vide.

PRODUITS

- Alcool isopropylique MERCK
- Eau distillée
- Acétone MERCK
- Support à base d'alumine
- Ammoniaque R.P. Prolabo.
- Sulfate de cuivre B D H
- Nitrate de chrome Prolabo.

INTERPRETATION DES COURBES.

Tout d'abord, nous remarquons que d'après toutes les courbes tracées, lorsqu'on augmente la quantité de catalyseur, il y a automatiquement plus d'acétone qui se forme, chose du reste prévisible intuitivement.

La figure 1 représente les pourcentage d'acétone en fonction de la température de réaction lorsque le catalyseur est activé à 500°c.

D'une façon générale, quand la température augmente, le pourcentage en acétone augmente.

Pour le catalyseur (66,6% en chrome), la conversion de l'isopropanol en acétone est importante aux basses températures ; par contre, aux hautes températures, la conversion est lente. Alors que pour les catalyseurs 10% et 50% en chrome, la production d'acétone est linéaire.

La figure 2 rapporte les courbes pourcentage d'acétone en fonction de la température de réaction à température d'activation 350°c.

Les courbes relatives aux catalyseurs 50% et 66,6% en chrome présentent des maximums pour une température de réaction de 250°c, sauf pour le catalyseur 10% en chrome où le pourcentage d'acétone augmente en fonction de la température de réaction.

Cependant, nous constatons qu'avec 9 grammes de ce même catalyseur on commence à observer une légère courbure à $T_{\text{réaction}} = 300^{\circ}\text{c}$. Cela laisse présumer une diminution à des températures supérieures. La figure 2 montre que la meilleure conversion obtenue avec le catalyseur 66,6% en chrome à une température de réaction égale à 250°c.

Sur la figure 3 sont portées les courbes pourcentage d'acétone en fonction de la teneur en chrome des catalyseurs, à différentes températures de réaction et pour une activation de 500°c.

On remarque tout d'abord, qu'aux basses températures (250 - 300°c) le catalyseur 50% en chrome présente un taux de transformation négligeable par rapport aux deux autres. Ceci militerait à choisir, dans ce domaine de température des catalyseurs riches en cuivre ou en chrome (exemple les catalyseurs 10% ou le 66,6% en chrome).

Par contre, aux hautes températures, le phénomène observé est inversé puisque le taux de conversion est relativement élevée pour le catalyseur 50% en chrome.

On note également le résultat déjà observé par d'autres auteurs [17] dans le cas d'oxydes cuivriques à savoir qu'aux basses températures (inférieures à 300°C), la réaction d'oxydation conduit à la formation d'acétone. Alors qu'aux températures supérieures à 300°C, la réaction se transforme progressivement en une combustion complète.

La figure 4 représente le pourcentage d'acétone en fonction de la teneur en chrome des catalyseurs, à différentes températures de réaction et pour une activation de 350°C.

Ici, on remarque que le catalyseur 66,6% en chrome donne de meilleurs résultats, et ce à des températures moyennes, et notamment à 250°C.

Les deux autres catalyseurs restent toujours moins performants que le catalyseur 66,6% en chrome à basse température.

Sur la figure 5, nous avons porté pourcentage d'acétone en fonction de la teneur en chrome des catalyseurs, pour une activation de 200°C.

Dans ce cas, l'allure des courbes présente un maximum d'acétone correspondant au catalyseur 50% en chrome.

En conclusion, l'examen de l'ensemble de ces courbes figure 1 à 5 montre que le taux de conversion en acétone est obtenu avec le catalyseur 66,6% en chrome pour une température d'activation de 350°C et pour une température de réaction de 250°C.

CONCLUSION GENERALE

L'interêt 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 chrome 10%, 50% et 66,6%.

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 66,6% en chrome activé à 350°C et utilisé à une température de réaction de 250°C.

Toutefois, il est à noter que ~~ce~~ **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 chrome devra être fabriqué et testée. Quand à l'analyse chromatographique quantitative, elle devra être améliorée notamment par l'adjonction d'un intégrateur, ~~augmentant~~ ainsi la précision de nos résultats.

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

- 1°) Relations entre catalyse homogène et catalyse hétérogène colloques internationaux du C.N.R.S. N° 281. Edité en 1978.
- 2°) Catalyse hétérogène.
J.E. GERMAIN E.D. DUNOD (1959)
- 3°) Chimie des surfaces introduction à la catalyse.
S.E. CHITOUR Ed; OPU (1981)
- 4°) Utilisation des bentonites Algériennes comme catalyseurs de craking.
Proposé par S.E. CHITOUR
T.S. OBRIMOTENOV
D. DOUCHANOV
Etudié par N. KANOUN D. OUKALI (1981).
- 5°) Recherches et témoignages catalyse de contact J.F. LEPAGE IFP
64, (1978).
- 6°) Catalyse et catalyseur en chimie organique.
P. BRUN Ed. MASSON (1970)
- 7°) Trillat. Bull, Soc, 1902; 27, 797.
- 8°) SABATIER C.R. 1902, 142, 1394.
- 9°) JOFF (I.I), EZH KOVA (Z.I) et LYUBARSKII (A.G) Russ. J. Phys. Chem. traduction anglaise 35,1160, 1961.
- 10°) JOFF (I.I) EZH KOVA (Z.I) et LYUBARSKII Kinetika i Kataliz, 3,194,1962.
- 11°) SABATIER, la catalyse en chimie organique, 2ème ed, Paris 1920.
- 12°) TRILLAT, Soc, Chim, Soc, 1903, 29, 35.
- 13°) THOMAS, J. Am. Chim, Soc. 1920, 42867.
- 14°) R. DAVY et A. EISNER, J. Phys. Chim, 1932, 36, 1912.
- 15°) SHIV KUMAR DUBE, Thèse, New Delhi 1981
- 16°) V.A. KOMAROV, N.S. BUREVOVA. Ser; Khim. Nank, 15,188, 1957.
- 17°) Jean Claude VOLTA, Thèse LYON (1973).
- 18°) Chimie organique moderne. ROBERTS - CASERIO (1977)
- 19°) Frey, HUPPKE, I. and E.C., 25, 54, 1933.
- 20°) HUGHES, STINE, DARLING. I. and E.C. 37, 356, 1949.
- 21°) ARCHIBALD, GREENSPELDER, I. and E.C. 37, 356, 1945.
- 22°) A study of the catalytic properties of chromites.
Catalysis institute. Transited from Kinetika i Kataliz. (1968).

0