

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie chimique.**

Présenté par :

**Mr Hemza HASSAINE**

Intitulé du mémoire

**Détermination des propriétés de surfaces des oxydes mixtes  
Cr-Al à l'aide de la réaction de conversion de l'isopropanol**

**Dirigé par :**

Pr R. Issaadi Université de Blida 1

Année universitaire 2016/2017

# Remerciements

Je remercie "**Dieu**" le tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé sous la direction de monsieur **R. Issaadi**, professeur à l'université de Blida 1.

J'exprime ma reconnaissance à monsieur **R. Issaadi** pour m'avoir encadré et guidé tout le long de ce travail, pour sa patience et ses encouragements, pour l'aide, les nombreux conseils et critiques qu'il m'a prodigués, pour les informations et la bibliographie qu'il m'a fourni.

Je remercie en particulier Mr **A. Ikrelef** et Melle **L. Nadji** doctorants pour leur aide.

Je remercie enfin tous les membres de ma famille, en particulier mon père pour ses sacrifices et son soutien moral. Je remercie tous mes collègues et amis de l'université de Blida 1 pour leur concours sympathique et leurs encouragements.

# Dédicace

*Au Nom de Dieu Clément est Miséricordieux*

*A mon père*

*Tu as su te montrer patient, compréhensif et encourageant.  
Ta chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand  
réconfort.*

*Alors pour moi ainsi que pour toi, accepte ce modeste travail en  
signe de reconnaissance envers toi.*

*A ma mère*

*Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient  
montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi.  
Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les  
années de mes études, tu as toujours été  
présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait.*

*En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail  
en signe de ma vive reconnaissance et ma  
profonde estime.*

*Mes sœurs & mes frères*

*Vous m'avez encouragé et soutenu dans mes moments les plus  
difficiles. Que l'excellence recherchée dans ce travail symbolise la  
perfection d'un amour, d'une attention, d'un soutien que vous n'avez  
cessé de me donner au cours des années passées.*

*Nulle dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments et mon  
profond attachement.*

*A tout membre de ma famille*

*Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon  
affection*

*A mes chère(s) ami(e)s*

*A tous ceux qui ont cru en ce projet et m'ont encouragé tout au  
long de cette démarche.*

*Hemza*

## Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE I CONTEXTE ET BIBLIOGRAPHIE.....	3
1. Introduction :.....	3
2. Catalyse et catalyseur : .....	3
2.1. Cycle et modèles de réaction catalytique : .....	5
2.2. Les catalyseurs solides : .....	5
2.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs : .....	6
2.4. La désactivation des catalyseurs solides : .....	7
2.5. Catalyse par les oxydes de métaux :.....	7
2.6 Oxydes simples et oxydes mixtes :.....	8
3. Les Oxydes de chrome :.....	9
3.1. L'Oxyde de chrome (III) : .....	11
3.2. Les Oxydes de chrome supportés :.....	12
3. Les alcools : .....	14
4.1 Classification des alcools : .....	14
4.2 L'éthanol : .....	15
4.3 L'isopropanol : .....	18
4.4. La réaction de transformation des alcools :.....	20
5. Le test catalytique : .....	22
6. Conclusion.....	23
CHAPITRE II PREPARATIONS DES CATALYSEURS .....	24
1 Préparation des oxydes mixtes :.....	24
1.2 Préparation des supports :.....	24
1.3Préparation des catalyseurs : .....	25
CHAPITRE III TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	27
1. Généralités sur la conversion des alcools : .....	27
2. Le test catalytique : .....	27
Mode opératoire : .....	28
3.1 Analyse des produits : .....	29
3.2 Détermination des conditions opératoires : .....	30
3.3 Etude de la variation du temps de séjour :.....	30
3.4 Etude de la variation de température : .....	31
3.5. Etude de la variation de diamètre de la particule : .....	31

4. Exploitation des résultats catalytiques : .....	31
4.1 Taux de conversion de l'isopropanol : .....	31
4.2 Sélectivité en produits i : .....	32
4.3 Le temps de séjour : .....	32
CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	34
1. Détermination des conditions opératoires de la réaction de conversion de l'isopropanol : .....	34
1.1 Détermination du débit optimal de la réaction de conversion d'isopropanol : .....	34
2.2 Détermination de la température de la réaction : .....	35
2.3 Etude de l'effet de diamètre de la particule : .....	37
3. Sélectivité : .....	38
4. caractérisation des catalyseurs préparés : .....	39
4.1 Catalyseurs préparés avec un support (préparé) non calciné : .....	39
4.2 Catalyseurs préparer à base d'un support (préparé) calciné : .....	39
4.3 Catalyseurs préparer à base d'un support (Commercial) non-calciné : .....	39
4.4 Catalyseurs préparer à base d'un support (Commercial) calciné : .....	39
Références bibliographiques .....	45
Annexes .....	48

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> Maille cristalline de l'oxyde de ome(II) .....	9
<b>Figure I.2</b> structure cristalline de l'oxyde de chrome (III) .....	10
<b>Figure I.3</b> Maille cristalline du dioxyde de chrome.....	10
<b>Figure I.4</b> Schéma de conversion de l'éthanol sur les oxydes métallique.....	17
<b>Figure I.5</b> Schéma de conversion de l'isopropanol sur les oxydes métallique.....	18
<b>Figure III.1</b> dispositif expérimental du test catalytique.....	30
<b>Figure III.2</b> Schéma du dispositif expérimental de test catalytique .....	31
<b>Figure III.3</b> micro-seringue 10 $\mu$ l.....	31
<b>Figure III.4</b> Chromatographie phase gazeuse.....	32
<b>Figure IV-1</b> variation de la conversion en fonction de la variation de temps séjour.....	36
<b>Figure IV-2</b> la variation de la conversion de l'isopropanol en fonction de la température.	37
<b>Figure IV-3</b> variation de la conversion de l'isopropanol en fonction de diamètre de la particule.....	39

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1</b> Caractéristiques des oxydes de chrome.....	11
<b>Tableau I.2</b> Surface BET de Catalyseur D'oxyde de chrome supporté. ....	14
<b>Tableau I.3</b> Décomposition de l'isopropanol sur un catalyseur Cr/Al.....	19
<b>Tableau IV.1</b> la variation de la conversion de l'isopropanol en fonction de temps de séjour.....	35
<b>Tableau IV-2</b> variation de la conversion de l'isopropanol en fonction de la température.....	37
<b>Tableau IV-3</b> variation de la conversion en fonction de diamètre de la particule.....	38
<b>Tableau IV-4</b> la sélectivité du catalyseur Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
<b>Tableau IV-5</b> la conversion de l'isopropanol sur le Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et la sélectivité vers les différents produits.....	41

## Résumé

Des catalyseurs  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  de différent pourcentage massique en chrome sont préparé par la méthode d'imprégnation. L'imprégnation de chrome (III) chlorure ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) se fait avant la calcination du support pour certains catalyseurs et pour d'autres catalyseurs l'imprégnation se fait après la calcination du support qui a été calciné à  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Les catalyseurs préparés sont testés avec la réaction de décomposition de l'isopropanol afin de déterminer la nature de leur surface externe.

D'après les résultats obtenus on remarque que le produit principal de la réaction est l'acétone avec une sélectivité environ 100% avec les différents catalyseurs. On conclut que notre réaction est une réaction de déshydrogénation alors le  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  est de nature oxyde ou basique.

**Mots-clés :** Chrome ; Décomposition de l'isopropanol ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Acétone ; Imprégnation ; Calcination ; Oxydes Mixtes.



## Abstract

$\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts with different mass amount on chromium were prepared by impregnation method. The impregnation of chromium (III) chloride ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) is made before the calcination of the support for some catalysts and other catalysts is made after calcination of the support which has been calcined at  $500^\circ \text{C}$ . The catalysts prepared were tested with isopropanol decomposition reaction to determine the nature of their outer surface.

According to the results we note that the main product of the reaction is acetone with 100% selectivity with different catalysts. We conclude that our reaction is a dehydrogenation reaction while  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  is oxide or basic.

**Keywords:** chromium; decomposition of isopropanol;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ; Acetone; Calcination; Impregnation; Mixed Oxides.

## الملخص

قمنا بتحضير مجموعة من المحفزات الكيميائية  $Cr_2O_3 / Al_2O_3$  بمختلف التراكيز بطريقة التشريب. قمنا بتشريب الأسس بمحلول chromium (III) chloride ( $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ) قبل كلسنة الأسس لبعض المحفزات اما في تحضير محفزات أخرى قمنا بالتشريب بعد كلسنة الأسس في درجة حرارة  $500^\circ$  المحفزات المحضرة اختبرت عن طريق التفاعل الكيميائي لكحول الإيزوبرورانول لتحديد طبيعة سطحها الخارجي.

وفقا لنتائج نلاحظ أن المنتج الرئيسي للتفاعل هو الأستون مع  $100\%$  الانتقائية مع المحفزات مختلفة. نخلص إلى أن رد فعلنا هو رد فعل نزع الهيدروجين في حين  $Cr_2O_3 / Al_2O_3$  هو أكسيد أو الأساسي.

## الكلمات الدلالية:

$Cr_2O_3 / Al_2O_3$ , التفاعل الكيميائي لكحول الإيزوبرورانول، بطريقة التشريب، كلسنة، المحفزات الكيميائية

## INTRODUCTION GENERALE

Les procédés de déshydratation et de déshydrogénation d'alcools sont bien connus et couramment utilisés en tant que modèles pour des réactions d'identification des centres actifs acido-basiques des catalyseurs solides [1-4]. Ces réactions conduisent à des oléfines et des éthers dans le cas de la déshydratation, ou des aldéhydes et des cétones dans le processus de déshydrogénation. Comme il ressort de données de la littérature, la décomposition de l'isopropanol par l'intermédiaire de la réaction de déshydratation en présence de catalyseurs inorganiques (oxydes métalliques) fonctionne avec implication de centres acides principalement, tandis que par l'autre réaction de déshydrogénation implique des sites d'oxydo-réduction [5]. Cette règle est très satisfaite pour les catalyseurs basiques tels que MgO [6] ou les acides tels que ceux CrAlPO-5 [2].

Gervasini et al [7], rapporte d'autres mécanismes et centre actifs possibles dans la décomposition de l'isopropanol. Selon le schéma proposé, le propylène peut être formé non seulement sur les centres acides forts de Brønsted ou de Lewis, mais également de la paire de base et acide de Lewis. Dans ce dernier cas, le diisopropyle éther peut également se produire. D'autre part, Jacobs et Uytterhoeven [8] supposent que, pour obtenir de l'acétone dans la réaction de décomposition de l'isopropanol la présence de la paire des sites acides et basiques de Lewis est nécessaire [8]. Mais il a été prouvé [1] que la déshydrogénation en acétone sur les catalyseurs à base d'oxydes de métaux se produit également sur des centres redox. D'autres travaux montrent que la déshydrogénation et la déshydratation de l'isopropanol ne sont pas seulement déterminées par les propriétés surfaciques acido-basiques du catalyseur, mais aussi fortement affectés par les conditions employées de la réaction, telles que la température de réaction, la pression partielle de l'isopropanol et le caractère oxydant du gaz vecteur [9, 10].

Aramendia et al. [3] ont comparé les résultats de la réaction de décomposition de l'isopropanol avec ceux des autres réactions test (transformation de 1-phenylathanol et de 2-méthyl-3-butyne-2-ol) et ont démontré qu'elles conduisent à des résultats concordants sur la caractéristique acido-basique des catalyseurs.

Les catalyseurs à base de chrome ont été largement étudié dans les réactions tels que la polymérisation, l'hydrogénation-déshydrogénation, l'isomérisation, l'aromatization,

l'oxydation partielle, et la réaction de dénitrification à cause des caractéristiques particulières des espèces d'oxyde de Cr, (état d'oxydation, état de l'environnement de coordination, et du degré de polymérisation) [11]. Cette versatilité du catalyseur d'oxyde de chrome supporté ou non a conduit à de vastes études fondamentales sur les paramètres contrôlant la structure moléculaire de l'oxyde de chrome sur la surface du catalyseur.

Dans notre cas, on s'est intéressé à un catalyseur commercial oxyde de Cr supporté sur alumine. Pour la caractérisation de ses propriétés de surface, on utilise la réaction de conversion de l'isopropanol. En parallèle à ce catalyseur plusieurs catalyseurs oxyde de Cr déposé sur alumine ont été préparés en faisant varier le % massique de Cr ainsi que la méthode de préparation (essentiellement liée au support) et ont été également testés dans la conversion de l'isopropanol.

La première partie de ce mémoire est consacrée à une étude bibliographique concernant la réaction de conversion des alcools, et l'utilisation de l'oxyde de Cr étant que catalyseur.

Un deuxième chapitre dans laquelle nous exposons, la préparation de nos catalyseurs, leur caractérisation et enfin les tests catalytiques effectués sur ces derniers.

Les techniques et méthodes expérimentales utilisées lors ce travail fait l'objet d'un troisième chapitre.

Nous présentons dans le quatrième chapitre les principaux résultats obtenus lors de la réaction de conversion de l'isopropanol sur les différents catalyseurs oxyde Cr/alumine. L'influence de plusieurs paramètres sur l'évolution de la réaction à savoir ont été particulièrement étudiés à savoir : le temps du séjour ; la température, la granulométrie de la particule de catalyseur.

Enfin, dans la dernière partie de ce travail, nous présenterons une discussion générale avec une conclusion sur les résultats auxquels nous sommes parvenus.

## CHAPITRE I

### CONTEXTE ET BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre rappelle le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de notre étude. Nous verrons dans une première partie des généralités sur la catalyse de façon générale et la catalyse hétérogène par les oxydes de métaux (oxydes simples et mixtes) en particulier l'oxyde de chrome.

Enfin dans une dernière partie, nous exposerons quelques travaux effectués dans le domaine de caractérisation à l'aide d'une réaction modèle de conversion des alcools ; réaction choisie pour tester les performances catalytiques de notre catalyseur.

#### 1. Introduction :

Le terme catalyse a été introduit par Berzelius [13] pour désigner le phénomène par lequel la vitesse des réactions chimiques peut être modifiée en la présence de certaines petites quantités de substances appelées catalyseurs.

L'espèce chimique qui détermine ce phénomène n'apparaît pas dans l'équation bilan de la réaction : il y a donc une association temporaire du catalyseur avec un ou plusieurs réactifs. Puisque le catalyseur n'est pas consommé pendant la réaction, même s'il a subi des modifications provisoires, une faible quantité de catalyseur par rapport aux réactifs en présence doit, en règle générale, permettre la transformation d'une très grande quantité de réactif [14].

#### 2. Catalyse et catalyseur :

La catalyse en augmentant substantiellement la vitesse des transformations chimiques et en améliorant la sélectivité de la réaction vers le produit recherché accroît considérablement la capacité de production des unités industrielles. Cette augmentation de productivité, grâce à la catalyse, permet de diminuer les dimensions des unités de production, d'où une économie dans l'investissement et de matières premières. L'importance de la catalyse sur notre société est non seulement basée sur son impact économique mais aussi sur son impact dans la

production d'une très large gamme de produits de nos jours nécessaires et qui améliorent notre qualité de vie. Des sources d'énergie alternatives ont vu un développement rapide par des procédés catalytiques, la protection de notre environnement est améliorée par des procédés basés sur la catalyse. Les possibilités que la catalyse ouvre, pour améliorer les procédés chimiques sont grandes. La catalyse devrait permettre de trouver des solutions ingénieuses pour élaborer plus efficacement (économie de matières premières, d'énergie, d'investissement) les molécules chimiques que nous utilisons [12].

Le thème principal en catalyse est le désir de contrôler les réactions chimiques d'essai et le thème secondaire est de comprendre les mécanismes de contrôle [14].

La présence d'un catalyseur ne peut modifier les grandeurs thermodynamiques qui ne dépendent pas de la présence du catalyseur, et la constante d'équilibre liée à ces grandeurs, mais elle peut favoriser cinétiquement une réaction difficile à réaliser au point de vue thermodynamique.

La catalyse n'a donc d'effet sur la réaction que si celle-ci est thermodynamiquement possible, il y a une diminution de l'énergie libre. Par ailleurs, le fait que dans des conditions opératoires données, le catalyseur permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre implique que le catalyseur régit également la réaction inverse. C'est en s'associant provisoirement à certains réactifs que les catalyseurs modifient le mécanisme réactionnel, en abaissant l'énergie nécessaire à la réaction (dite énergie d'activation) ou en l'accéléralant

Si les réactifs et le catalyseur constituent deux phases distinctes, on parle de catalyse hétérogène ou de catalyse de contact ou encore de catalyse inter-faciale.

La catalyse hétérogène la plus importante est celle faisant intervenir un catalyseur solide, dans un milieu réactionnel gazeux. La réaction est localisée dans un espace bidimensionnel à savoir la surface du catalyseur (d'où l'importance de l'état de division du catalyseur). Les phénomènes d'adsorption et de désorption jouent un rôle prépondérant.

## 2.1. Cycle et modèles de réaction catalytique :

Le cycle catalytique résume tous les processus se produisant pendant la réaction de catalyse. Il commence par le transfert des réactifs vers la surface du solide, et leur adsorption sur le catalyseur. Ces deux premières étapes physiques sont suivies de l'interaction entre réactifs et la désorption des produits de la surface catalytique. Le cycle se termine par un transfert des produits dans le sens inverse [15] quittant le catalyseur. Selon l'étape déterminante de réaction, et d'après les équations de vitesse macroscopique, deux types de modèles se présentent :

Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood : l'interaction se fait entre deux molécules ou atomes à l'état adsorbé. ·

Mécanisme de Rideal-Eley : l'interaction se produit entre une molécule de phase gazeuse et une à l'état adsorbé [16].

## 2.2. Les catalyseurs solides :

Les catalyseurs solides peuvent être regroupés dans des classes où se retrouvent des types de composés qui sont susceptibles de catalyser des réactions diverses.

### 2.2.1. Les oxydes métalliques :

On distingue deux classes :

- a) Les oxydes qui, par chauffage, peuvent perdre ou fixer de l'oxygène dans leur réseau cristallin : ils possèdent pour cette raison une certaine conductivité électrique. On les appelle oxydes semi-conducteurs.
- b) Les oxydes métalliques dont le réseau cristallin est parfaitement stœchiométrique et pour lesquels la température ou toute autre action ne modifient pas la conductivité électrique ; on les nomme oxydes isolants. [14]

Les catalyseurs solides utilisés dans l'industrie sont constitués essentiellement par un centre actif ou encore composant actif parfois dispersé sur un support et les promoteurs.

La catalyse étant un phénomène de surface, l'activité du site actif (métal) sera d'autant plus grande que son aire spécifique-rapport de la surface par unité de masse (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) sera plus élevée.

### 2.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs :

#### 2.3.1. Activité :

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de vitesse de la réaction [17]. L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs : sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail.

Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement.

#### 2.3.2. Sélectivité :

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction précise. Il peut aussi activer d'autres réactions [18], mais il n'existe pas de catalyseur universel. En effet, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut diriger une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création des composés intermédiaires. Si le catalyseur ne peut pas entrer en réaction avec les produits présents, on dit qu'il est inactif.

La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support [19], soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température) [20].

#### 2.3.3 Stabilité :

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support.



Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif.

#### 2.4. La désactivation des catalyseurs solides :

La durée de vie d'un catalyseur solide (activité/ et ou sélectivité) est limitée par celle de ses centres actifs. Parmi les causes les plus fréquentes concernant la désactivation, on citera :

- L'attrition, c'est à dire la chute de l'aire spécifique par coalescence des grains avec, comme effet, la disparition progressive de la porosité provoquée par une température trop élevée, la diminution de l'aire spécifique est un processus physique irréversible qui est dû à l'instabilité thermodynamique des petits grains par rapport aux gros (énergie superficielle). [14]

- L'empoisonnement du catalyseur se produit lorsqu'on introduit accidentellement dans le milieu, un corps, dit « poison », dont les molécules sont très fortement adsorbées par les centres actifs, qui se trouvent ainsi bloqués.

- L'encrassement du catalyseur est observé lorsqu'une réaction secondaire forme à sa surface des produits indésirables de grande masse moléculaire. Ainsi dans de nombreux traitements catalytiques des hydrocarbures, des produits lourds, mal définis sous le nom de coke, bloquent lentement les centres actifs. L'empoisonnement et l'encrassement sont considérés comme réversibles.

#### 2.5. Catalyse par les oxydes de métaux :

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (catalyse homogène) ou ne l'est pas (catalyse hétérogène). Cette dernière est un domaine pluridisciplinaire nécessitant des connaissances sur les catalyseurs solides, allant de leur préparation à leur caractérisation, mais aussi sur les réactions (cinétique et mécanismes) et leur mise en œuvre [21 - 25]. En effet, près de 80 % de l'industrie chimique mis en œuvre font appel à la catalyse hétérogène [12].

La majorité des solides utilisés en catalyse hétérogène sont à base de métaux de transition sous différentes formes et différents états d'oxydation. Leur place particulière s'explique par leur grande réactivité, due essentiellement à leurs orbitales d partiellement occupées, leur activité catalytique dans de nombreuses réactions et leur coût bien inférieur à celui, par exemple, des métaux nobles [26].

Les catalyseurs à base de métaux de transition, notamment sous forme d'oxydes [26-34], interviennent dans de nombreux secteurs économiques et dans des procédés industriels très importants (la chimie fine, la pétrochimie, l'agrochimie, la pharmaco-chimie, l'environnement, l'industrie céramique, électronique, nucléaire...). Cette multiplicité d'applications est liée à leurs caractéristiques structurales, électroniques et chimiques qui leur permet d'intervenir aussi bien en catalyse acide, qu'en catalyse basique et en catalyse d'oxydoréduction afin d'améliorer la réactivité, la sélectivité et la stabilité thermique des catalyseurs [35].

## 2.6 Oxydes simples et oxydes mixtes :

Les oxydes de métaux sont des phases solides homogènes comportant un ou plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes  $O^{2-}$  pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la conductivité électrique et la surface spécifique induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique et catalytique de ces matériaux.

Le groupe oxyde est donc l'une des classes de minéraux les plus variées dans les propriétés physiques et chimiques.

Généralement, les oxydes simples comme l'alumine, la silice, l'oxyde de zirconium et l'oxyde de titane peuvent être utilisés comme supports de phases actives pour plusieurs réactions chimiques. Ils peuvent être aussi utilisés comme catalyseurs, mais leurs propriétés superficielles, notamment l'acido-basicité, ne sont pas toujours optimisées pour la réaction considérée. Ainsi, il a été montré que l'emploi des oxydes mixtes pouvait être adapté et

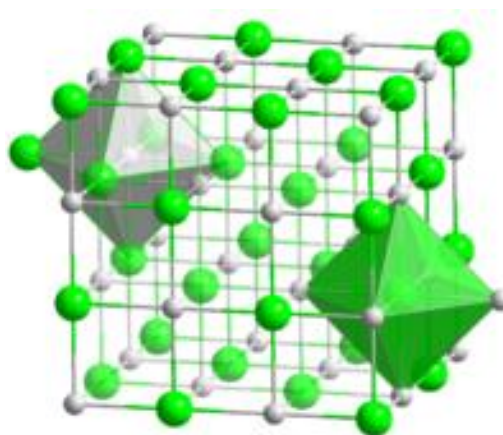
plusieurs travaux ont été orientés vers l'étude des propriétés physico-chimiques et du comportement catalytique de ce type de matériaux.

Les oxydes mixtes contenant deux ou plusieurs composants présentent des propriétés légèrement ou très différentes des oxydes simples correspondants. Une propriété particulièrement intéressante est la production des sites très acides liée à l'interface ou à la liaison entre les deux composantes [37].

### 3. Les Oxydes de chrome :

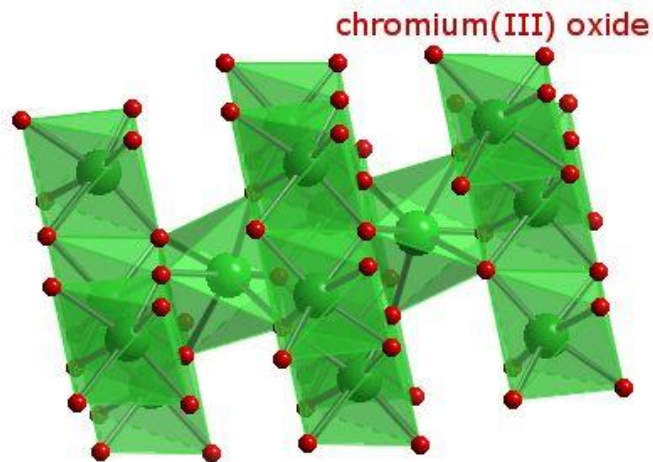
Les oxydes de chrome sont classés selon leur réduction d'oxygène alors on distingue quatre types d'oxydes de chrome :

- L'oxyde de chrome(II) est un composé chimique de formule  $\text{CrO}$ . C'est un solide noir qui cristallise dans une maille cubique de type sel gemme, obtenue à une température de calcination égale à  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . La figure I.1 schématise Maille cristalline de l'oxyde de chrome(II)



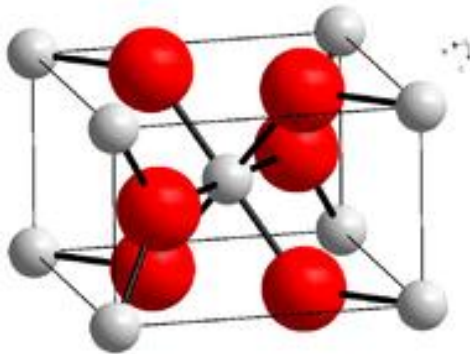
**Figure I.1** Maille cristalline de l'oxyde de chrome(II)

- L'oxyde de chrome(III) est le composé chimique de formule  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . C'est l'un des principaux oxydes du chrome. On le trouve naturellement dans un minéral rare, l'eskolaite. Il est utilisé généralement comme pigment. On obtient le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par la calcination à  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . La figure I.2 représente structure cristalline de l'oxyde de chrome (III)



**Figure I.2** structure cristalline de l'oxyde de chrome (III)

- Le dioxyde de chrome, ou oxyde de chrome(IV), est un composé chimique de formule  $\text{CrO}_2$ . Il se présente comme un solide cristallisé dans une maille de type rutile. Il est obtenu par calcination à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . La figure I.3 schématise la maille cristalline du dioxyde de chrome



**Figure I.3** Maille cristalline du dioxyde de chrome.

- Le trioxyde de chrome ou oxyde de chrome(VI) ( $\text{CrO}_3$ ) est coloré rouge foncé ou brun orangé, soluble dans l'eau, se présente sous la forme de granulés solides stables. A  $750\text{ }^\circ\text{C}$  on obtient le Cr(VI), qui est un puissant oxydant réagissant avec de nombreux produits oxydables : l'éthanol s'enflamme à son contact.

E. M. Ezzo et al [38], par exemple ont préparé un oxyde mixte oxyde de chrome supporté sur alumine. Le tableau I.1 montre les résultats de la caractérisation par différents techniques (BET, ATG, DRX) des oxydes de chrome préparés avant d'être supportés sur l'alumine :

**Tableau I.1** Caractéristiques des oxydes de chrome [38]

Catalyseur	Température de calcination (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume des pores (ml g <sup>-1</sup> )	Mass perdu (%)	Taille de cristallite °A
Cr II	400	80	0.1168	20.62	3.48
Cr III	500	120	0.2011	25.63	-
Cr IV	600	150	0.1713	29.45	4.02
Cr V	750	150	0.4332	31.42	2.15

A partir de ce tableau on constate que la surface BET de l'oxyde de chrome augment avec la température de calcination et le degré d'oxydation de Cr.

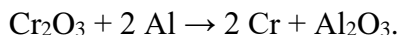
### 3.1. L'Oxyde de chrome (III) :

L'oxyde de chrome (III) est le composé chimique de formule Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. C'est l'un des principaux oxydes de chrome.

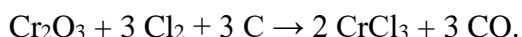
Il existe une seule variété de l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont la maille est un empilement hexagonal compact d'ions oxygène. Sa densité est de 5.22 g/cm<sup>3</sup>. Les températures d'ébullition et de vaporisation sont respectivement de l'ordre de 2330°C et de 3000°C. Il est insoluble dans l'eau et même dans l'éthanol [39]. L'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est antiferromagnétique avec une température de Néel de 307 K, la structure magnétique de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> garde la même structure à toutes les températures en dessous de la température de Néel, les spins étant dirigés le long de l'axe. Il en résulte que chaque feuillet est antiferromagnétique et présente un couplage antiferromagnétique avec ses voisins. [40]

### 3.1.1. Propriétés réactionnelles :

L'oxyde de chrome (III) est amphotère. Il est insoluble dans l'eau mais se dissout dans l'acide en produisant des ions de chrome hydratés  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Il se dissout dans les bases alcalines concentrées en donnant des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ . Il redonne le chrome métallique lorsqu'il est chauffé en présence d'aluminium ou de carbone finement divisé :

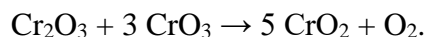


Il donne du chlorure de chrome(III)  $\text{CrCl}_3$  lorsqu'il est chauffé en présence de dichlore  $\text{Cl}_2$  et de carbone :



### 3.1.2. Utilisation industrielle :

Ce composé est un pigment vert couramment utilisé, grâce à sa grande stabilité. On le trouve dans le verre, les encres (il était autrefois utilisé pour imprimer des billets de banque comme le dollar américain) et la peinture (gouache). Il est aussi couramment utilisé en pâte à aiguiser et polir pour les rasoirs droits ainsi qu'en pâte de polissage pour bijoutiers. C'est le précurseur du dioxyde de chrome  $\text{CrO}_2$  selon la réaction [41] :



### 3.2. Les Oxydes de chrome supportés :

Afin d'améliorer les performances catalytiques des oxydes de chrome (III), ces derniers sont généralement déposés sur différents supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) [42].

L'oxyde de chrome supporté a trouvé une large application dans l'industrie pétrochimique [43]. Il a été utilisé dans de nombreux procédés industriels : reformage du naphta, fabrication de butadiène, conversion de l'hydrogène en ortho-para dans la fabrication de l'hydrogène liquide, purification des gaz d'échappement automobile et production de polyéthylène. Ces applications sont une conséquence directe de l'activité élevée d'oxyde de chrome supportés dans les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation d'hydrocarbures, la deshydrocyclisation des paraffines, et la polymérisation d'oléfines.

L'importance industrielle des catalyseurs d'oxyde de chrome supportés a suscité beaucoup d'intérêt quant à leurs propriétés physicochimiques. [57 – 59]

FRANKLIN D et al [42], ont caractérisé l'oxyde de chrome supporté sur différents supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) avec la spectroscopie de Raman. Ils ont déterminé l'influence du type de support, de la température de calcination et du changement de l'état moléculaire de l'oxyde de chrome supporté. Montrent que les supports d'oxydes stabilisent l'oxyde de chrome en tant que Cr (VI) en coordination tétraédrique dans des couvertures d'oxyde de chrome modérées. La surface de l'oxyde de chrome présente en tant que monomères et dimères sur de l'alumine, les monomères et éventuellement les dimères de l'oxyde de titane, et des monomères et polymères (dimères, trimères et tétramères) sur silice. Sur le support d'alumine, le rapport des dimères / monomères augmente avec la couverture d'oxyde de chrome.

G. Neri et al [47], ont étudié la réaction de déshydrogénation oxydative de l'isobutane sur un catalyseur d'oxyde de chrome imprégné sur Ca et supporté par l'alumine. Ils ont trouvé que l'activité catalytique dans la réaction ODH d'isobutane augmente en présence d'un teneur de Ca supérieur à 2% en masse, et diminue avec la diminution de la teneur de Ca. Les résultats obtenus montrent que l'activité et la sélectivité en l'isobutane est due à la bonne dispersion des ions  $\text{Cr}^{6+}$  sur la surface d'alumine, et que les particules de chromate sont moins actives et ont une tendance à donner  $\text{CO}_x$ .

Tao Xing et al [48], ont travaillé la combustion catalytique de benzène sur un catalyseur d'oxyde de chrome supporté sur l'alumine ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation, variant la teneur en Cr de 1.7 à 13% masse. Les résultats obtenus après caractérisation des catalyseurs montrent la bonne dispersion de chrome sur la surface de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La combustion de benzène dépend de la charge de chrome présent dans le catalyseur. Une complète combustion de benzène atteint avec un catalyseur de 8.5% masse de chrome à une température de 350°C qui reste une température basse par rapport à celle nécessaire avec autres catalyseurs indiquant ainsi que les catalyseurs avec une dispersion de chrome en monocouche montrent une combustion optimale de benzène.

Dexian Shi et al [49], ont fait la caractérisation et la détermination des performances catalytique d'oxyde de chrome supporté de l'hydro-dés-alkylation des  $\text{C}_{10+}$  aromatique. Le chrome a été imprégné sur deux différents support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ . Les catalyseurs ont été

caractérisé par BET, XRD, UV-vis DRS et H<sub>2</sub>-TPR. Les résultats obtenus indiquent que l'activité catalytique des catalyseurs supportés sur SiO<sub>2</sub> est plus élevée que celle des catalyseurs supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le tableau I.2 donne une comparaison de la surface BET entre les deux catalyseurs utilisés :

**Tableau I.2** Surface BET de Catalyseur D'oxyde de chrome supporté. [52]

Cr/Si (mol%)	SiO <sub>2</sub>		Cr/Al (mol%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Charge de Cr Cr/nm <sup>2</sup>	BET SA (m <sup>2</sup> /g)		Charge de Cr Cr/nm <sup>2</sup>	BET SA (m <sup>2</sup> /g)
0	0	342	0	0	179
0.5	0.15	341	1	0.55	195
1	0.29	337	3	1.65	167
2	0.59	335	8	4.41	118
4	1.17	327	11	6.06	119.6
12	3.52	276	13	7.17	119
20	5.87	257	27	14.89	102

D'après les résultats présentés dans ce tableau, on remarque la grande différence de la surface BET entre les deux catalyseurs. On remarque aussi une diminution de surface BET avec l'augmentation du rapport Cr/Si et Cr/Al expliquée par le blocage des pores avec la charge de chrome.

L'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grâce à sa grande stabilité, a été également testé dans la réaction d'oxydation des alcanes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>[50]. Le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un bon catalyseur pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane [51].

### 3. Les alcools :

Un alcool est un composé organique dont l'un des carbones (celui-ci étant tétraédrique) est lié à un groupe hydroxyle (-OH)

#### 4.1 Classification des alcools :

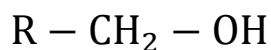
De manière générique, un alcool contient donc la séquence R – OH où R est un radical organique variable, souvent un alkyle.



Selon la nature du carbone portant le groupement alcool, on distingue :

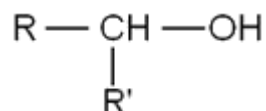
a) Les alcools primaires :

Dont le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à au moins deux atomes d'hydrogène et un radical organique R :



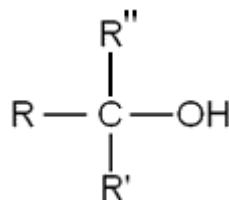
b) Les alcools secondaires :

Dont le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à un atome d'hydrogène et deux radicaux organiques R et R' :



c) Les alcools tertiaires :

Dont le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à trois radicaux organiques R, R' et R'' :

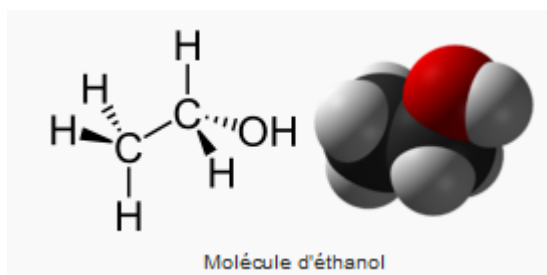


D'après la littérature [54-58] et les travaux effectués dans le domaine de caractérisation des catalyseurs on a trouvé que la réaction de conversion de l'éthanol et de l'isopropanol est la plus utilisée comme réaction modèle pour déterminer les propriétés de surface des catalyseurs.

#### 4.2 L'éthanol :

L'éthanol, ou alcool éthylique (ou plus simplement alcool), est un alcool de formule semi-développée  $CH_3-CH_2-OH$ . C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à

l'eau en toutes proportions. L'éthanol est un alcool primaire à deux carbones de formule brute  $C_2H_6O$  et de formule semi-développée  $CH_3CH_2OH$ , indiquant que le carbone du groupe méthyle ( $CH_3-$ ) est attaché au groupement méthylène ( $-CH_2-$ ) lui-même attaché au groupement hydroxyle ( $-OH$ ). C'est un isomère de constitution de l'éther méthylique.



#### 4.2.1 Déshydratation de l'éthanol :

L'utilisation d'acides forts peut permettre de déshydrater l'éthanol pour former de l'éther di éthylique [53] et plusieurs tonnes d'éther di éthylique sont produites chaque année en utilisant de l'acide sulfurique comme catalyseur. La réaction peut être décrite comme suit :

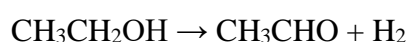


L'éthylène est le produit majoritaire lorsque la température excède  $160 \text{ } ^\circ\text{C}$  :



#### 4.2.2 Oxydation de l'éthanol :

L'oxydation (ou déshydrogénation) de l'éthanol en présence de catalyseurs permet d'obtenir de l'éthanal (ou acétaldéhyde), suivant la réaction suivante [53] :

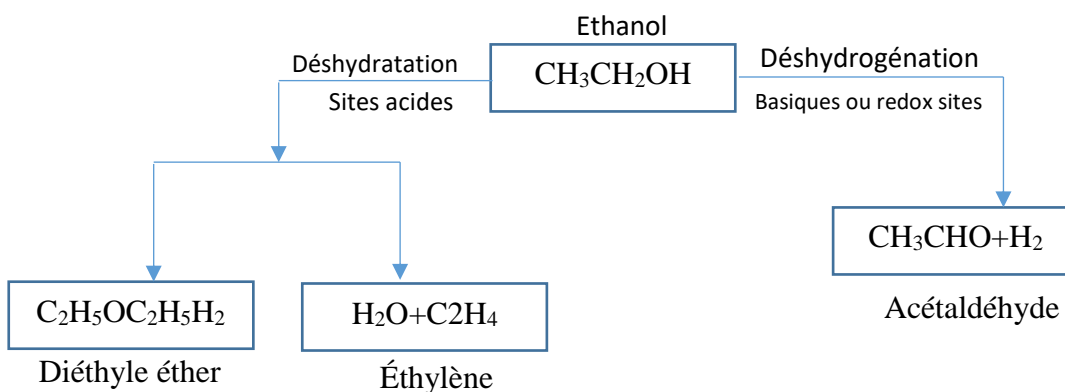


Il existe des dizaines de travaux de recherches sur la conversion de l'éthanol. On présente quelques travaux ci-dessus :

Lixia Wang et al [54], ont fait la transformation directe de l'éthanol à éthyle acétate sur un catalyseur Cu/ZrO<sub>2</sub>. Les performances catalytiques de l'oxyde mixtes Cu-Zr était non infectées la variation du rapport molaire entre le Cu et le Zr. La plus haute sélectivité à l'éthyle acétate a été trouvée avec catalyseurs de rapport molaire entre le Cu et le Zr égale à 1. Les résultats montrent aussi que la présence des ions Cu<sup>+</sup> a un rôle très important pour améliorer la sélectivité d'éthyle acétate.

M.M. Doheim et al [55], ils font la conversion catalytique de l'éthanol sur un oxyde mixte Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé par Na<sub>2</sub>O. À partir des résultats obtenus, on note que les alcools déshydratés avec des catalyseurs acides et les produits généralement sont des éthers et oléfines mais avec les catalyseurs basiques les alcools sont déshydrogénés et donne des aldéhydes ou cétones. On remarque aussi que la conversion de l'éthanol augmenté de 22% à 92% grâce à l'addition de 3 mol% de Na<sub>2</sub>O, c'est à dire que l'augmentation de la conversion augment avec la présence des sites acide.

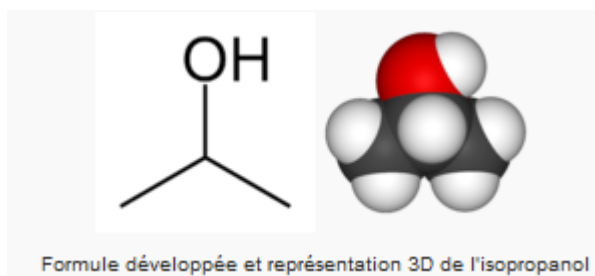
Hala R. Mahmoud [56] a étudié la conversion catalytique sur un oxyde mixte binaire de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Les résultats montrent que la déshydratation de l'éthanol sur un catalyseur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> donne de l'éthylène ou diéthyle éther et la déshydrogénation de l'éthanol sur le même catalyseur donne l'acétaldéhyde. La figure I.4 montre la conversion de l'éthanol sur les oxydes métalliques.



**Figure I.4** Schéma de conversion de l'éthanol sur les oxydes métallique.

### 4.3 L'isopropanol :

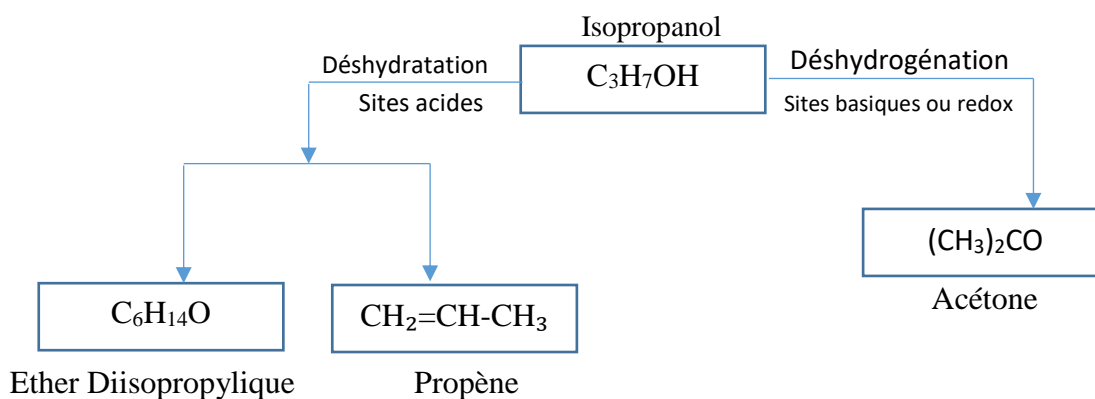
L'isopropanol ou alcool isopropylique est le nom commun pour le propan-2-ol, composé chimique sans couleur et inflammable dont la formule chimique est  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ . C'est l'un des deux isomères du propanol (l'autre étant le propan-1-ol).



#### 4.3.1 La décomposition de l'isopropanol :

La décomposition du 2-propanol est fréquemment utilisée comme réaction test par plusieurs auteurs pour caractériser les propriétés des oxydes métalliques [24–39]. Elle se produit par deux réactions parallèles : la déshydratation de l'alcool en propène et en éther diisopropylique qui s'effectue sur des sites acides et sa déshydrogénéation en acétone qui s'effectue soit sur une paire de sites acides-bases ou des sites redox.

La déshydratation et la déshydrogénéation de l'alcool dépendent aussi bien de la surface d'acidité ou des propriétés basique et/ou redox du solide respectivement, que des conditions opératoires telles que la température de réaction et la pression de l'isopropanol.



**Figure I.5** Schéma de conversion de l'isopropanol sur les oxydes métallique.

E. M. EZZO et al [57], ont étudié la conversion de l'isopropanol sur un oxyde mixte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , l'activité catalytique a été mesurée entre 270-380 °C avec un temps de contact entre  $(1.37\text{-}2.30) \cdot 10^{-2}$  min. les résultats de l'analyse chromatographie indiquent la présence d'acétaldéhyde, acétone, éther et l'eau et de l'isopropanol non réagi. M.A Aramendia et al [58] ont utilisé les réactions de déshydratation et déshydrogénation de l'isopropanol comme des réactions modèles pour déterminer les propriétés acido-basiques des catalyseurs MgO, ZrO<sub>2</sub> et 80 :20 m/m SiO<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub> (PM2). Les résultats montrent que le PM2 a une grande acidité par rapport aux autres catalyseurs et l'oxyde de magnésium montre une basicité important, la même chose pour le catalyseur B50  $(\text{mg}(\text{OH})_2/\text{B}_2\text{O}_3)$ .

B. Grzybowska et al [59], ont étudié la déshydrogénation oxydative de l'isobutane sur un catalyseur oxyde de chrome sur l'alumine. Le catalyseur a été caractérisé par différents techniques de caractérisation telle que XRD, XPS, BET, spectroscopie de Raman ...etc. La réaction de conversion de l'isopropanol a été utilisée comme une réaction modèle afin de déterminer les propriétés chimiques de ce catalyseur. La décomposition de l'isopropanol donne l'acétone et le propène comme produits. Le tableau I.3 ci-dessous présenté par ces auteurs montre les résultats de la réaction de décomposition de l'isopropanol sur des différents catalyseurs de l'oxyde de chrome sur l'alumine en faisant varier la quantité de l'oxyde de chrome.

**Tableau I.3** Décomposition de l'isopropanol sur un catalyseur CrAl[59]

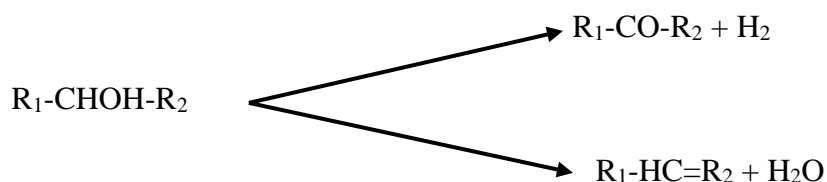
Catalyseur	$\text{C}_3\text{H}_6 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Acétone $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$	Acétone/ $\text{C}_3\text{H}_6$
1CrAl	0.04	0.17	4.3
2 CrAl	0.06	0.29	4.8
5 CrAl	0.10	0.48	4.8
10 CrAl	0.08	0.50	6.3
20 CrAl	0.10	0.45	4.5
50 CrAl	0.10	0.37	3.7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cryst	0.56	1.33	2.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.03	-

La déshydrogénation de l'isopropanol en acétone est une réaction prédominante sur ces échantillons de catalyseurs. La vitesse de la formation de l'acétone augmente avec l'augmentation du Cr sur le catalyseur jusqu'à environ  $10 \text{ nm}^{-2}$  après légèrement diminué. La vitesse de déshydratation de l'isopropanol en propène augmente avec le catalyseur à  $5 \text{ Cr nm}^{-2}$  et les catalyseurs avec une grande teneur en Cr ( $20 \text{ Cr nm}^{-2}$  et  $50 \text{ Cr nm}^{-2}$ ). Les cristallines de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  montrent une grande activité dans les deux réactions de déshydrogénation et de déshydratation. On constate aussi que le rapport acétone/propane est plus petit que celle des autres catalyseurs mixtes (CrAl).

#### 4.4. La réaction de transformation des alcools :

Ces réactions sont très importantes dans l'industrie chimique et pétrochimique car elles permettent de produire des aldéhydes ou des cétones par déshydrogénation ou encore des alcènes par déshydratation selon le catalyseur utilisé [50].

C'est aussi un très bon test pour caractériser l'acidité d'un catalyseur. La réaction s'écrit :



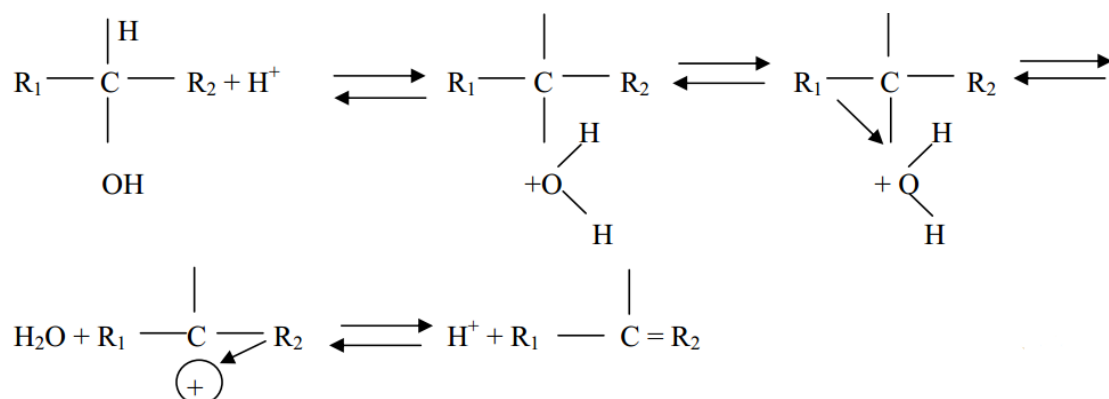
Où  $\text{R}_2 = \text{H}$  pour un alcool primaire ou un radical alkyl ou aryle pour un alcool secondaire.

La déshydratation est favorisée lorsqu'il y a présence de sites acides de Bronsted sur le catalyseur et est d'autant plus facile que la classe de l'alcool est élevée (tertiaire > secondaire > primaire).

L'idée d'utiliser donc des alcools avec différents degrés de substitution se manifeste par la mesure de différentes réactivités pour la formation d'oléfines liées à la force d'acidité du catalyseur.

D'ailleurs des corrélations ont pu être établies entre la force des sites acides déterminés par microcalorimétrie de différents oxydes de métaux et zéolites et la vitesse de déshydratation observée.

Le schéma réactionnel proposé [61] suppose que le complexe formé par adsorption de l'alcool sur un site acide de Brønsted est un ion oxonium du type  $[R_1-CHOH_2^+-R_2]$  qui après déshydratation conduit à la formation de l'eau et d'un ion carbonium  $[R_1-C^+-R_2]$  qui en s'inversant perd un proton et se désorbe en oléfine  $R_1-C=R_2$  :



A l'inverse, la déshydrogénation est favorisée sur des oxydes de métaux à tendance basique (ex : ZrO, MgO, CuO) ou encore sur des métaux déposés sur des supports (ex : Cu/ZrO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt, Ni, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/carbone).

On donne dans ce qui suit un aperçu bibliographique sur les réactions de transformation des alcools dans l'étude des propriétés acido- basique de surface des oxydes de métaux.

Comme il a été mentionné précédemment, la décomposition des alcools, sur les catalyseurs solides se produit par deux processus : la déshydratation qui est généralement catalysée par des sites acides, et la déshydrogénation qui est catalysée sur des sites basiques ou à la fois des sites acido- basique.

Ce type de décomposition est un indicateur des sites acides et basiques de la surface du catalyseur solide. Lorsque l'alcool est décomposé sur le catalyseur, les vitesses relatives de réaction de déshydratation et déshydrogénation peuvent être utilisées pour caractériser les propriétés acides et basiques du catalyseur.

Dans le but d'étudier la conversion catalytique de l'éthanol, G.A. El-Shobaky et al [72] ont effectué une conversion catalytique de l'éthanol sur un catalyseur sur un catalyseur  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  à une température entre 250 et 500 C avec un teneur molaire de cobalt comprise entre 4.76 et 16.70%. Ils ont trouvé que le catalyseur  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  a une bonne performance catalytique et qu'il fonction comme un catalyseur de déshydrogénation.

M.M. Doheim et H.G. El-Shobaky [55], ont étudié la conversion catalytique de l'isopropanol et l'éthanol sur le système 0,1%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  traité avec ZnO (1,33–5,12 % entre 250 et 400 C. Ils ont trouvé que les catalyseurs solides ont un rôle de déshydratation et déshydrogénation dans la réaction de conversion de ces alcools. En outre, le traitement avec le ZnO mené à augmenter la performance catalytique de ces catalyseurs à une valeur maximale en présence de 2,63% masse de ZnO. En plus ce traitement avec ZnO affecter un abaissement de la sélectivité de déshydrogénation et une augmentation sur la sélectivité d'hydratation.

#### 5. Le test catalytique :

Le dispositif expérimental choisi dépend des réactifs utilisés et des conditions opératoires de la réaction. LIXIA WANG et al [54] par exemple, ont utilisé un réacteur à lit fixe pour effectuer le test catalytique sous les conditions opératoires suivant :  $P=1\text{Atm}$  ;  $T=270\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $VVH: 1\text{ h}^{-1}$ . Dans chaque expérience, ils ont utilisé 2 ml de catalyseur et le réacteur est alimenté par l'éthanol à l'aide d'une pompe. Les effluents ont été analysés par la chromatographie en phase gazeuse placée en ligne, équipé d'un détecteur de flamme et une colonne en acier inoxydable rempli de 40 à 60 maille PEG-20000 déposé sur support blanc.

Beata Krzyżyńska et al [73], ont travaillé sur un montage utilisant la méthode d'impulsion dans un réacteur en verre à lit fixe utilisant des petites quantités de catalyseur (0.02 g) à une température comprise entre 423 à 723 K. L'isopropanol est injecté (0,2 $\mu\text{l}$ ) à l'aide d'une micro-seringue. Les produits de déshydratation et la déshydrogénation ont été analysés en utilisant un chromatographe en phase gazeuse (relié en ligne avec réacteur) équipé d'un détecteur FID et d'une colonne de 2 m garnie de 30% Emulphor O supporté sur Chromosorb W. Le gaz vecteur était l'hélium.



## 6. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les différents types des oxydes mixtes et la caractérisation chimique de ces catalyseurs à l'aide d'une réaction modèle de conversion des alcools, en s'appuyant sur quelques travaux réalisés dans ce domaine. Généralement les alcools les plus utilisés sont l'éthanol et l'isopropanol pour déterminer les propriétés de surface des catalyseurs (acido-basique et redox).

Le but de notre étude est de déterminer les propriétés physico-chimiques et les performances catalytiques d'un catalyseur commercial de l'oxyde de chrome déposé sur un support d'alumine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à l'aide d'une réaction de conversion des alcools.

## Chapitre II

### Préparation des catalyseurs

#### 1 Préparation des oxydes mixtes :

##### 1.2 Préparation des supports :

L'hydroxyde d'aluminium est obtenu par précipitation d'une solution aqueuse de sel d'Aluminium  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 0,5M, par l'ajout d'une solution alcaline  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 30% jusqu'à un pH égale à 10.

Le gel blanchâtre obtenu, est lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des ions  $\text{Cl}^-$  en excès, puis filtré et séché à 110 °C.

Nous avons préparé 2 séries des catalyseurs  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La première série a été préparée à partir d'un support non calciné, la deuxième série a été préparée à partir d'un support calciné. Nous avons calciné notre support à une température de 500 °C durant 5 h.

Nous présentons dans ce qui suit un exemple de calcul effectué pour la préparation du catalyseur 5%  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tous les autres catalyseurs sont préparés de la même façon mais en faisant varier la quantité de précurseur à imprégner.

#### Préparation de l'alumine :

On prépare une solution de 0.5 M d'alumine.

$$m = C * M * V$$

$$m = 0.5 * 241.5 * 0.2$$

$$m = 24.15 \text{ g}$$

Les 24, 15 g d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 100 ml d'eau distillée. On fait le dosage par  $\text{NH}_4\text{OH}$  qui permet de la formation de gel à pH= 9 à 10. Celui-ci est ensuite rincé avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès d'ions  $\text{Cl}^-$ . Il est ensuite séché dans une étuve à 110 °C durant toute une nuit. Le support ainsi obtenu est stocké dans un endroit à l'abri de l'humidité. Une partie de ce support est calciné à une température de 500 °C pendant 5 h.

Préparation du précurseur et imprégnation :

1. La masse qu'on doit prendre de la poudre de chrome :



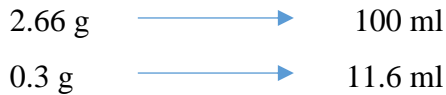
2. Dit que notre poudre elle est pure a 100% on doit calculer la masse réelle qu'on doit prendre :



3. Pour la préparation de la solution précurseur :

$$m = C M V = 266.45 * 0.1 * 0.1 = 2.66 \text{ g}$$

4. Le volume qu'on doit prendre pour imprégner :



Remuer jusqu'à ce que l'alumine soit complètement recouverte par la solution d'imprégnation. On le Laisse reposer quelque instant. On fait l'évaporation l'excès d'eau sur bain de sable. Faire sécher à 110C dans l'étuve durant la nuit. Après, Calciner à 500C dans le four pendant 5 heures.

1.3 Préparation des catalyseurs :

Nous avons préparé quatre types des catalyseurs par l'imprégnation de la phase active sur le support en faisant varier la nature de ce dernier à savoir :

- ❖ Support préparer non-calciné (sup-pré-non-cal) ;
- ❖ Support préparer et calciner à 500 °C (sup-pré-cal) ;
- ❖ Support commercial non-calciné (sup-com-non-cal);
- ❖ Support commercial calciné a 500 °C (sup-com-non-cal).

a- Cr/Al (sup-pré-non-cal) :

Nous avons préparé un catalyseur de 10% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir d'un support préparer non calciné.

La préparation se fait par l'imprégnation de chrome (III) chlorure(CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) sur un support préparé non calciné d'alumine.

Le mélange support et précurseur a été séché 110 °C durant la nuit et calciné à 500 °C pendant 5h.

b- Cr/Al (sup-pré-cal) :

Nous avons préparé à partir d'un support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deux catalyseurs de teneur massique 5% et 10% par l'imprégnation de chrome (III) chlorure ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). L'imprégnation de précurseur se fait après la calcination de notre support préparé sous une température de 500 °C durant 5 heures. Le mélange de support et précurseur a été séché à 110 °C durant la nuit et calciné à 500 °C pendant 5h.

c- Cr/Al (sup-com-non-cal) :

Nous avons préparé à partir d'un support commercial d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  trois catalyseurs de pourcentage massique 5%, 10% et 50% par l'imprégnation de chrome (III) chlorure ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Après l'imprégnation de précurseur sur l'Alumine, on laisse le mélange reposer quelques instants. Ensuite on fait évaporer l'excès d'eau sur un bain de sable. On finit l'opération par le séchage de notre catalyseur à 110°C dans une étuve durant la nuit et la calcination à 500C dans le four pendant 5 heures.

d- Cr/Al (sup-com-cal):

Nous avons préparé des catalyseurs de différentes teneurs massiques en chrome 20%, 50%, ces catalyseurs sont préparés à partir d'un support commercial d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## CHAPITRE III

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la description des moyennes mises en œuvre pour réaliser l'étude des différents paramètres de la réaction de conversion de l'alcool.

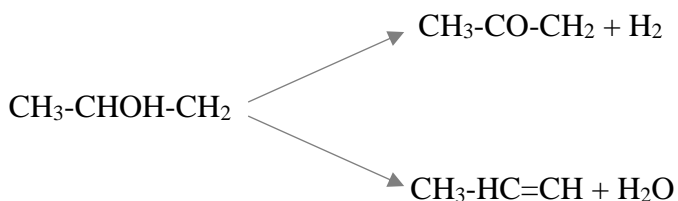
#### 1. Généralités sur la conversion des alcools :

Beaucoup de travaux sont consacrés à l'étude de la détermination de l'acidité des catalyseurs solides. Parmi les techniques d'analyse :

- La méthode des indicateurs colorés,
- La mesure de la quantité d'amines de différents  $pK_b$  et désorbe à différentes températures,
- L'analyse des spectres infra-rouge d'amines chimisorbées,
- Mesure de l'acidité du support par déshydratation des alcools.

Ces techniques de caractérisation sont complémentaires et aucune d'elles n'est suffisante pour caractériser correctement l'acidité de surface d'un solide (nombre de sites acides, force d'acidité)

Pour notre part, nous nous sommes proposé de mesurer l'acidité de nos catalyseurs par la conversion de l'isopropanol. En effet, la réaction peut conduire par déshydratation à l'alcène correspondant lorsqu'il y a présence de sites acides de Bronsted et par déshydrogénation à la cétone correspondante lorsqu'il y a des sites métalliques ou des sites d'oxydoréduction. La réaction s'écrit alors :



#### 2. Le test catalytique :

Dans notre étude nous avons utilisé un montage expérimental (Figure II.1) pour réaliser le test catalytique.

Mode opératoire :

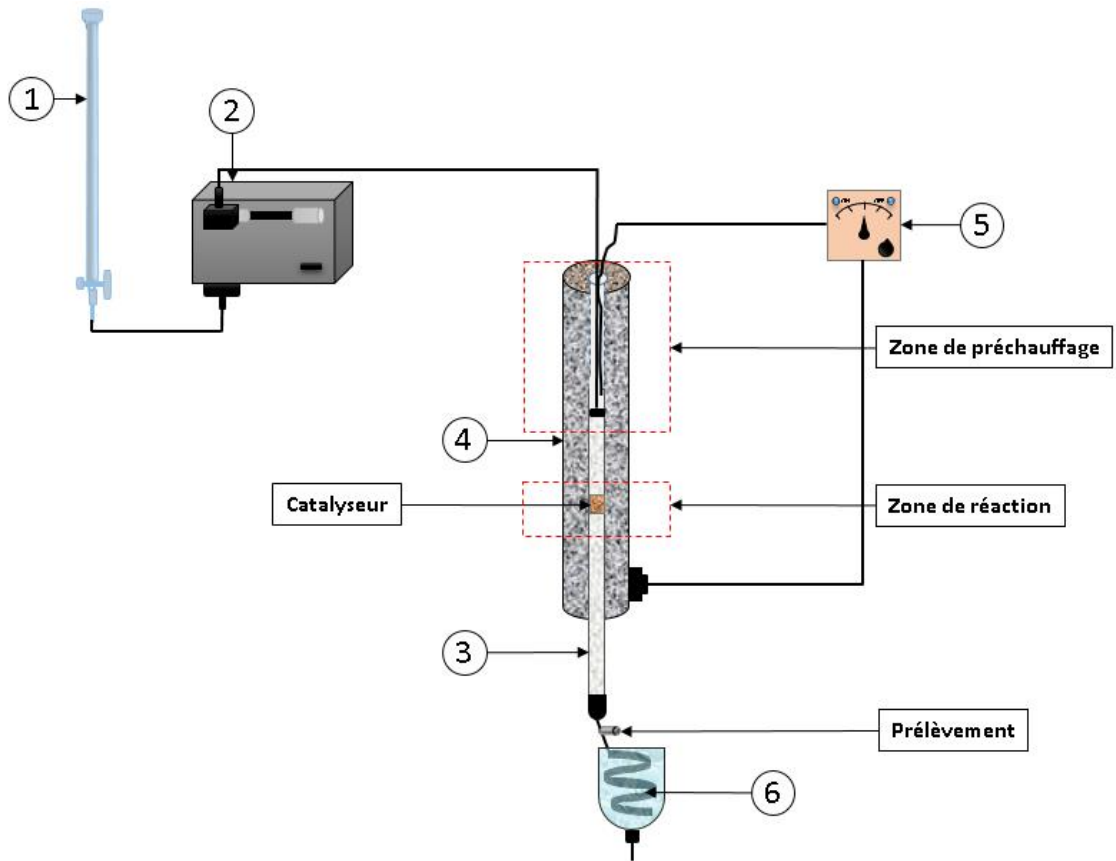
Le test catalytique a été réalisé à des températures allant de 150 °C à 300 °C et un débit liquide varie entre 0,1 l/h à 0,94 l/h. Le réactif (Isopropanol) est introduit dans une burette (1) puis entraîné sous forme liquide par une pompe (2) vers le réacteur (3) où se trouve le catalyseur (la masse varie entre 0.5g et 2g).

Le réacteur est chauffé à l'aide d'un four tubulaire (4) dont la température est réglée à l'aide d'un régulateur de température (5). Les produits de la réaction sont condensés par un refroidisseur serpentin (6).

Le schéma du dispositif expérimental est schématisé par la figure III.2.



**Figure III.1** dispositif expérimental du test catalytique



**Figure III.2** Schéma du dispositif expérimental de test catalytique

1- Burette ; 2- Pompe ; 3- Réacteur ; 4- Four ; 5- Régulateur ; 6- Réfrigérant.

### 3.1 Analyse des produits :

Les produits de la réaction sont prélevés à l'aide d'une micro-seringue (figure III.3) (3 seringues en chaque prélèvement) et analysée par une chromatographie phase gazeuses à l'aide d'un CPG Shimadzu type GC 17A (figure III.4) muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (SE 30. CB.0.25) de diamètre 0.25 mm et une longueur 25m.



**Figure III.3** micro-seringue 10 µl



**Figure III.4** Chromatographie phase gazeuse

### 3.2 Détermination des conditions opératoires :

Pour déterminer les conditions opératoires du CPG afin d'obtenir une bonne séparation des produits, nous avons préparé un mélange de l'isopropanol (réactif) + acétone (produit) puis nous avons varié la pression et le débit de gaz vecteur (hélium) ainsi que la température de la colonne. Les conditions opératoires obtenues sont les suivantes :

- Température de détecteur = 220 °C ;
- Température d'injecteur = 200 °C ;
- Débit de gaz vecteur (Hélium) 5ml/min et une pression de 50 KPa ;
- La durée de l'analyse chromatographique est d'environ 6 min dans des conditions isothermes à 25 °C. Un exemple de chromatogramme est donné en annexe 1

L'identification des produits a été faite selon leurs températures d'évaporation. (Un exemple est présenté dans l'annexe).

### 3.3 Etude de la variation du temps de séjour :

Afin de déterminer le débit d'injection des produits qui correspond à la meilleure conversion de l'isopropanol, nous avons choisi des différents débits et nous avons fixé la



température à 150 °C. Nous avons aussi utilisé deux différentes masses de catalyseur (1 g et 1,5g) afin de définir le domaine des valeurs du temps de séjour lequel nous mesurons la cinétique sans limitation diffusionnelle.

Débit (l/h)	0,1	0,18	0,38	0,54	0,69	0,81	0,94
-------------	-----	------	------	------	------	------	------

#### 3.4 Etude de la variation de température :

Nous avons étudié la variation de la conversion en fonction de la température de la réaction afin déterminer la température qui correspond à la meilleure conversion. Alors nous avons pris cinq différentes températures (150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C, 250 °C). Le débit a été choisi d'après l'étude précédent est nous avons pris 0,54 l/h durant toute la réaction. La masse de catalyseur a été fixé à 1g.

#### 3.5. Etude de la variation de diamètre de la particule :

Pour l'étude de l'effet du diamètre de la particule sur le taux de conversion de l'isopropanol, nous avons broyé et tamisé la poudre de catalyseur afin d'avoir des différents diamètres de particule. Le tableau suivant montre les différents diamètres choisis. Durant ce test, la température a été fixé à 250 °C, la masse du catalyseur et le débit respectivement 1,5 g et 0.54 l/h.

d>800 μm	800>d>630 μm	630>d>500 μm	500>d>125 μm	125>d>100 μm
----------	--------------	--------------	--------------	--------------

#### 4. Exploitation des résultats catalytiques :

Les résultats de l'analyse chromatographique sont exploités en calculant pour chaque test réalisé le taux de conversion de l'isopropanol et la sélectivité en produits de la réaction.

##### 4.1 Taux de conversion de l'isopropanol :

Le taux de conversion de l'isopropanol est défini comme étant le rapport entre la quantité du l'isopropanol réagit et la quantité introduite, multiplier par un facteur 100, tel que :

$$(T.C) = \frac{\text{Quantité de l'isopr ayant réagi}}{\text{Quantité de l'isopr introduite}} \times 100$$

L'intégrateur couplé au CPG nous donne directement la composition massique de l'échantillon. Le taux de conversion se déduit directement par la relation suivante :

$$(T.C) = 100 - (\% \text{ isopr non réagit})$$

#### 4.2 Sélectivité en produits i :

On définit une sélectivité vis-à-vis d'un produit i par le rapport la quantité i formée par la quantité du l'isopropanol ayant réagi, multiplié par le facteur 100 soit :

$$S = \frac{\text{Produit } i \text{ formé}}{\text{isopr ayant réagi}} \times 100$$

#### 4.3 Le temps de Contact :

Le temps de séjours a été calculé par la division de la masse de catalyseur sur le débit de pompage de réactif.

$$\tau = \frac{W}{F}$$

## CHAPITRE IV

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 1. Détermination des conditions opératoires de la réaction de conversion de l'isopropanol :

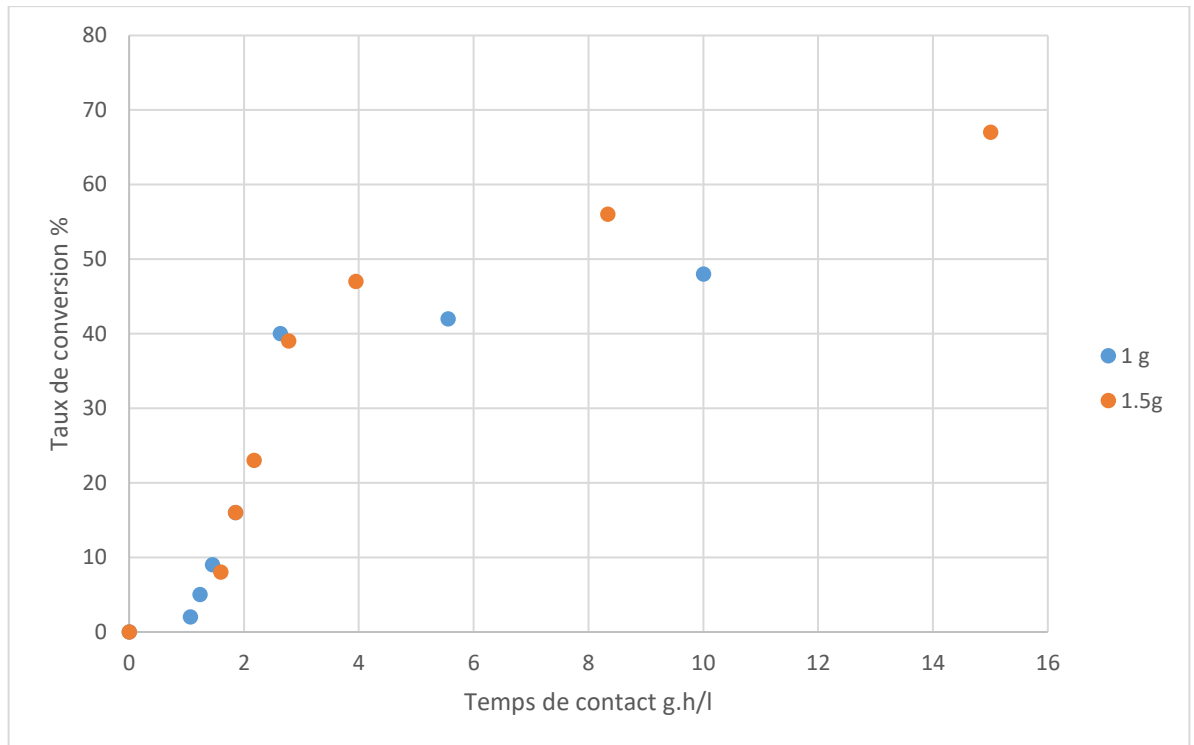
##### 1.1 Détermination du débit optimal de la réaction de conversion d'isopropanol :

Nous avons déterminé le débit optimal correspondant à la meilleure conversion en fixant la température de la réaction à 150 °C et en faisant varier la masse de catalyseur et le débit. Les résultats de la conversion obtenue sont présentés dans le tableau IV.1

**Tableau IV.1** la variation de la conversion de l'isopropanol en fonction de temps de séjour

Débit (L/h)	$\tau$ (g.h/l)	X%(1g)	$\tau$ (g.h/l)	X(1.5g)
0	0	0	0	0
0,1	10	48	15	67
0,18	5.56	42	8,34	56
0,38	2.63	40	3,45	47
0,54	1.85	16	2,78	39
0,69	1.45	09	2,18	23
0,81	1.23	05	1,85	16
0,94	1.06	02	1,59	09

Nous avons traduit les valeurs en dessus a un nuage de point (Figure IV.1), afin de comparer la variation de la conversion de l'isopropanol pour les deux masses de catalyseurs utilisées.



**Figure IV-1** variation de la conversion en fonction de la variation de temps de contact (T=150 °C)

La figure ci-dessous montre que la conversion est presque la même pour les deux masses dans l'intervalle [0 -2,78] du temps de contact, mais y a une divergence entre les deux courbes dans l'intervalle [2,78 -15]. Cette divergence est dû à l'existence de la limitations diffusionnelle. Nous devons donc nous limiter à l'intervalle des valeurs du temps de contact [0-2,78] pour mesurer réellement la cinétique de la réaction. Dans tout ce qui suit, le débit sera fixé à 0,54 l/h et la masse de catalyseur 1g.

## 2.2 Détermination de la température de la réaction :

Nous avons fixé le débit et la masse de catalyseur et varier la température de la réaction. Les conditions opératoires choisit sont comme suit :

- Débit :0,54l/h ;
- La masse de catalyseur : 1g ;
- La température : 150 ;175 ;200 ;225 ;250 °C ;

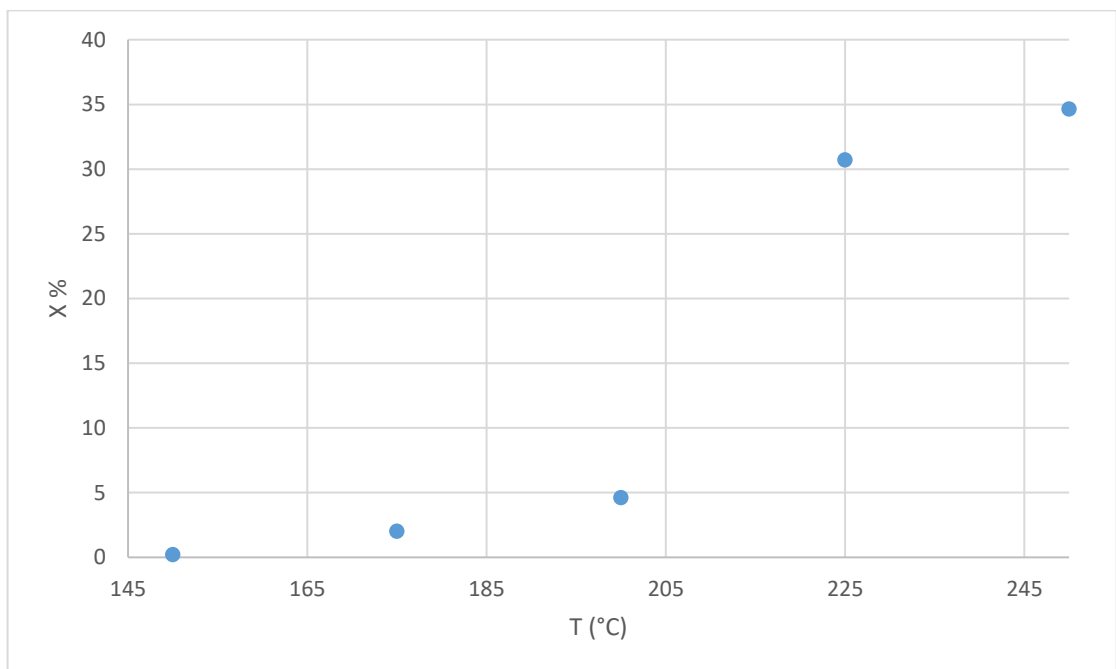
Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau IV.2

**Tableau IV-2** variation de la conversion de l'isopropanol en fonction de la température

T (°C)	X%
150	0,20
175	2,01
200	4.62
225	30.71
250	34.64

D'après les résultats présentés dans le tableau IV-2, nous remarquons que l'augmentation de la conversion de l'isopropanol croît avec la température de la réaction. Les résultats sont présentés sous forme d'un nuage de point dans la figure IV.2.

Nous avons expliqué cette augmentation par plus que nous augmentons la température c'est-à-dire nous fournissons plus d'énergie et alors nous avons une bonne conversion de l'isopropanol.



**Figure IV-2** la variation de la conversion de l'isopropanol en fonction de la température.

(F=0,54 l/h ; m=1g )

Nous avons fixé la température de réaction de 250°C pour les tests catalytiques qui suite.

### 2.3 Etude de l'effet de diamètre de la particule :

Nous avons pris les conditions opératoires obtenues lors des expériences précédentes et nous avons varié le diamètre de la particule de notre catalyseur. Cette variation est obtenue après broyage et tamisage. Les paramètres expérimentaux sont comme suivis :

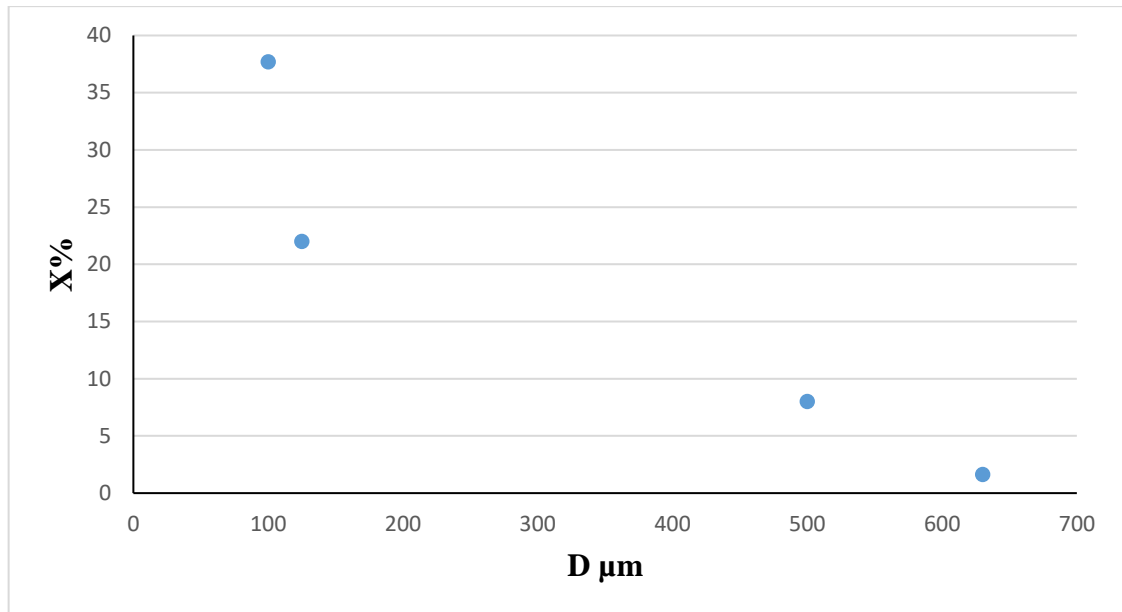
- Débit= 0.54 l/h ;
- Température= 250 °C ;
- La masse de catalyseur : 1g ;
- Le diamètre de la particule : 100 ;125 ;500 ;600  $\mu\text{m}$ .

Le tableau IV-3 montre les résultats obtenus en fonction du diamètre de la particule :

**Tableau IV-3** variation de la conversion en fonction de diamètre de la particule.

<b>D(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>X%</b>
630	1,62
500	8
125	22
100	37,7

On constate d'après les résultats obtenus que la conversion de l'isopropanol évolue inversement avec le diamètre de la particule. Les résultats sont représentés sur la figure VI-3.



**Figure IV-3** variation de la conversion de l'isopropanol en fonction de diamètre de la particule.

(F=0,54 l/h ; m=1g ; T=150 °C)

D'après ces résultats, nous expliquons la bonne conversion de l'isopropanol avec des petites particules de catalyseur (100 ;200 μm) par le fait que plus le diamètre des particules est faible plus le nombre de Reynolds caractérisant l'écoulement gazeux à travers le lit catalytique est faible ce qui engendre un coefficient de transfert de masse grand et donc une résistance au transfert faible et par conséquent absence de phénomènes de diffusion. Pour les catalyseurs avec un grand diamètre de la particule (500 - 600 μm) nous constatons une faible conversion et ce à cause des phénomènes de la diffusion externe qui augmente avec le diamètre de la particule.

### 3. Sélectivité :

Avec les conditions opératoires suivantes :

- Débit= 0.54 l/h ;
- Température= 250 °C ;
- La masse de catalyseur= 1g ;
- Diamètre de la particule= 100 μm

Nous nous sommes intéressés à la sélectivité de la réaction de conversion de l'isopropanol. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV-4 :

**Tableau IV-4** la sélectivité du catalyseur  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 

	Propène	Acétone	Diméthyle-éther
Sélectivité %	0	99.15	0.85

D'après les résultats obtenues nous remarquons que la sélectivité de notre catalyseur prend un chemin principal vers l'acétone. Alors nous pouvons dire que notre catalyseur a un caractère redox et notre réaction est une réaction déshydrogénation.

#### 4.Caractérisation des catalyseurs préparés :

Nous avons préparé des catalyseurs à différents pourcentages massiques d'oxyde Chrome avec l'alumine support. Ce support d'alumine est préparé différemment.

##### 4.1 Catalyseurs préparés avec un support (préparé) non calciné :

Nous avons préparé un catalyseur à 10% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'imprégnation du chrome s'est faite sur un support non calciné et c'est l'ensemble qui est calciné après séchage.

##### 4.2 Catalyseurs préparer à base d'un support (préparé) calciné :

Nous avons préparé deux catalyseurs à la base d'un support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pré calciné de pourcentage massique 5% et 10% d'oxyde de chrome par la méthode d'imprégnation.

##### 4.3 Catalyseurs préparer à base d'un support (Commercial) non-calciné :

Nous avons préparé des catalyseurs à base d'un support commercial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) non calciné avec 10, 20 et 50% d'oxyde de chrome.

##### 4.4 Catalyseurs préparer à base d'un support (Commercial) calciné :

Nous avons préparé des catalyseurs de différents teneurs massiques en oxyde de chrome 20%, 50%, ces catalyseurs sont préparés à partir d'un support commercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les catalyseurs sont calcinés à une température de 500 °C pendant 5 h.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.5 suivant :



**Tableau IV-5** la conversion de l'isopropanol sur le  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  et la sélectivité vers les différents produits

% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Type de support	X %	Sélectivité %		
			Propène	Acétone	Diméthyle-éther
5%	Pré-cal	10.70	0	100	0
10 %	Pré-non-cal	41.09	0	99.82	0.8
10%	Pré-cal	22.98	0	100	0
10%	Com-non-cal	21.63	0	94.62	5.38
20%	Com-non-cal	40.01	0	99.28	0.72
20%	Com-cal	25.63	0	100	0
50%	Com-non-cal	57.01	0	100	0
50%	Com-cal	60.41	0	99.96	0.04

Pré-cal : support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) préparé et calciné avant l'imprégnation.

Pré-non-cal : support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) préparé, non calciné avant l'imprégnation.

Com-non-cal : support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) commercial, non calciné avant l'imprégnation.

Com-cal : support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) commercial, calciné avant l'imprégnation.

Les résultats de la réaction de conversion de l'isopropanol sur les différents catalyseurs montrent que l'étape de préparation du support (calciné ou non calciné avant imprégnation) a peu d'effets sur la sélectivité de la réaction de conversion de l'isopropanol. En effet, le caractère redox du catalyseur est prédominant et conduit à une réaction de déshydrogénation. Le taux de conversion est par contre affecté pour les taux en oxyde de chrome de 10 et 20%. Un support non calciné avant l'imprégnation conduit à un meilleur taux de conversion. Pour un taux de 50%, il y a très peu d'influence sur la conversion. Pour expliquer ces résultats d'autres investigations sont nécessaires. Ces investigations permettraient de mesurer le nombre d'atomes de chrome qui se trouve à la surface du catalyseur ce qui pourrait nous expliquer l'effet de l'étape de la préparation du support catalytique.

## Conclusion Générale

Cette étude avait pour objectif l'étude des performances catalytiques et la caractérisation des oxydes mixtes  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  à l'aide d'une réaction de conversion de l'isopropanol.

Le catalyseur commercial Cr-Al a été étudié en faisant varier les conditions opératoires de la réaction de décomposition de l'isopropanol : température, le débit et diamètre de la particule de catalyseur.

Les meilleures conditions ont été appliquées à la conversion de l'isopropanol sur les autres catalyseurs préparés.

La réaction de décomposition des alcools a mis en évidence des réactivités différentes des oxydes mixtes dépendant du rapport molaire Cr/Al et de l'étape de préparation du support catalytique. Dans nos conditions opératoires, la sélectivité en produits de déshydrogénation est très élevée. En aucun cas, la formation des produits déshydratation n'est observée. Ceci traduit que l'ensemble de nos catalyseurs présentent des propriétés catalytiques redox.

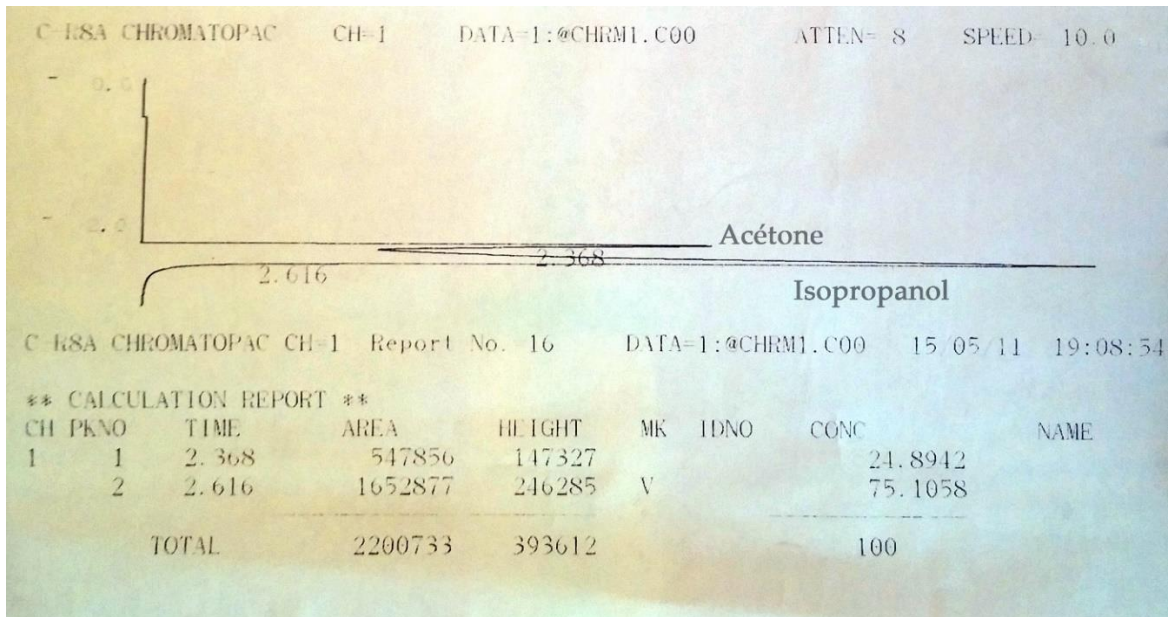
## Références bibliographiques

- [1] Lahousse C, Bachelier J, Lavalley JC, Lauron-Pernot H, Le Govic AM (1994) *J Mol Catal* 87 :329
- [2] Zadrozna G, Souvage E, Kornatowski J (2002) *J Catal* 208 :270
- [3] Aramendi'a MA, Bora'u V, Garcí'a IM, Jimenez C, Marinas A, Marinas JM, Porras A, Urbano FJ (1999) *ApplCatal A* 184 :115
- [4] Hathaway PE, Davis ME (1989) *J Catal* 116:279
- [5] Al-Shihry SS, Halawy SA (1996) *J Mol CatalAChem* 113:479
- [6] Wang JA, Bokhimi X, Novaro O, Lopez T, Go'mez R (1999) *J Mol CatalAChem* 145:291
- [7] Gervasini A, Fenyvesti J, Auroux A (1997) *CatalLett* 43 :219
- [8] Jacobs PA, Uytterhoeven JB (1977) *J Catal* 50 :109
- [9] Rekoske JE, Barteau MA (1997) *J Catal* 165 :57
- [10] Wang JA, Bokhimi X, Novaro O, Lopez T, Tzompantzi F, Gomez R, Navarrete J, Llanos ME, Lopez-Salinas E (1999) *J MolCatal A* 137 :239
- [11] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, *Chem. Rev.* 96(1996) 3327
- [12] C. Naccauche. *Techniques de l'ingénieur. "Catalyse hétérogène dans les procédés industriels"*. Edition T.I. Paris- France 2013.
- [13] Germain MARTINO, *Techniques de l'ingénieur. 'Catalyse'*, 1994
- [14] S. benomar, mémoire de magister, université Saad Dahleb Blida (2006)
- [15] H. P. Bonzel, R. Ku, in "Mechanisms of the catalytic carbon monoxide oxidation on Pt(110)", *surf.Sci.*33(1972) p91]. [H. P. Bonzel, R. Ku, in "Mechanisms of the catalytic carbon monoxide oxidation on Pt (110)", *surf.Sci.* 33(1972) p91.
- [16] D. D. Eley in "Catalysis, an art becoming a science ", *Chim. Ind.*
- [17] J. F. Le page, « catalyse de contact », Ed. Technip (1978)
- [18] C.E.Chitour, « chimie des surfaces et catalyse », Ed. OPU. (1981)
- [19] Bo-Qing Xu., Jun-Mei Wei, Hai-Yan Wang, Ke -Qiang Sun, Qi-Ming Zhu, *Catalysis Today* 68 (2001) 217–225
- [20] José Comas, Fernando Mariño, Miguel Laborde, Norma Amadeo, *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 61–68
- [21] J. E. Germain, "Catalyse hétérogène" Dunod 1959, p 225.
- [22] G. Erth, H. Knozinger, J. Weitkamp, "Handbook of heterogeneous catalysis" Wiley VCH; 5 (1977) 2479.
- [23] J. E. Le Page, "Catalyse de contact", Technip, 1978, p 622.
- [24] K.Arata, *Adv.Catal.* 37 (1990) 165.
- [25] M. Guisnet, C. Naccache, *Techniques de l'ingénieur. "Catalyse hétérogène- Mode d'action des catalyseurs"*. Edition T.I. Paris- France 2013.
- [26] L. Dussault ; Thèse de doctorat. Université de Pau et des pays de l'Adour- France. 2005.
- [27] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubsky, A. Strejc, P. Abrman. *ThermochimicaActa* 395 (2003) 27.
- [28] X. Yang, L. E. Erickson, K. L. Hohn, P. Jeevanandam, K. J. Klabunde; *Ind. Eng.Chem. Res* 45 (2006) 6169.
- [29] V. R. González, A. M. Rodríguez, M. May, F. Tzompantzi, R. Gómez. J.

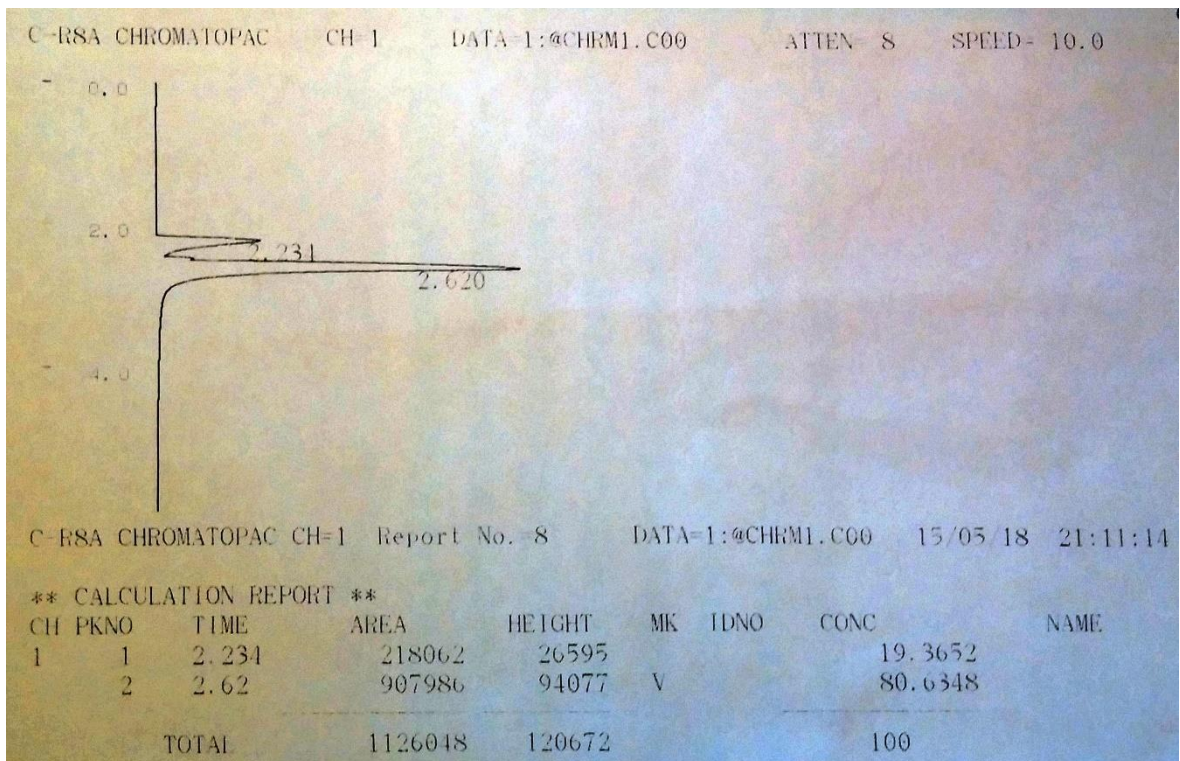
- Photochemistry and photobiology A: Chem. 193 (2008) 266.
- [30] V. N. Viter, Russian Journal of applied chemistry 83 (2010) 195.
- [31] E. Krалеva, M. L. Saladino, K. Matassa; J. Structural Chemistry 52 (2011) 330.
- [32] D. A. Blom, Ultramicroscopy, 112 (1) (2012) 69.
- [33] H. Wenzhi, Y. Jili, W. Chunjie; Mater. Research. Bull 47 (2012) 2349.
- [34] P. Astmik, D. Arghya, B. Asin; Appl Mater & Interfaces 4 (2012) 5022.
- [35] J. Abel; Thèse de doctorat. Université Bordeaux1- France. 2011.
- [36] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa, T. Funabiki, J. Mol. Catal A: Chem 208 :299 (2004)
- [37] K. Tanabe in catalysis: Sci & Tech. Eds: J.R. Anderson, M.Boubart, Springer- Verlag, Berlin, 2 (1981) 231.
- [38] E. M. EZZO\*, N. A. YOUSEF and H. S. MAZHAR Surface Technology, 19 (1983) 373 – 378
- [39] M.G.Brika, N.M.Avrumb, C.N.Avrumb “Crystal field analysis of energy level structure of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antiferromagnet” solide state communications 132 (2004).
- [40] U.Schewertman R. M. Cornel livre “Iron oxides in the laboratory, preparation and characterization” second edition @WILEY-VCH.
- [41] Gerd Anger, JostHalstenberg, Klaus Hochgeschwender, Christoph Scherhag, Ulrich Korallus, Herbert Knopf, Peter Schmidt, Manfred Ohlinger, "Chromium Compounds", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [42] FRANKLIN D. HARDCASTLE and ISRAEL E. WACHS Journal of Molecular Catalysis, 46 (1988) 173 – 186
- [43] C. L. Thomas, Catalytic Processes and Proven Catalysts, Academic Press, New York, 1970.
- [44] C. P. Poole, Jr. and D. S. MacIver, Adv. Catal., 17 (1967) 223.
- [45] J. P. Hogen, in B. E. Leach (ed.), Applied Industrial Catalysis, Vol. 1, Academic Press, New York, 1983.
- [46] M. P. McDaniel, J. CataZ., 67 (1981) 71; *ibid*, 76 (1982) i7, 29, 37; R. Merryfield, M. McDaniel and G. Parks, J. Catal., 77 (1982) 348; M. P. McDaniel and M. M. Johnson, J. Catal., 101 (1986) 446.
- [47] G. Neri, A. Pistone , S. De Rossi , E. Rombi , C. Milone , S. Galvagno Applied Catalysis A: General 260 (2004) 75–86.
- [48] Tao Xing, Haiqin Wan, Yun Shao, Yuxiang Han, Zhaoyi Xu, Shourong Zheng Applied Catalysis A: General 468 (2013) 269–275.
- [49] Dexian Shi, Zhen Zhao , Chunming Xu, AijunDuan, Jian Liu, Tao Dou Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 245 (2006) 106–113
- [50] R.S.da. Cruz, M.M. Dauch, U. Schuchardt, R. Kuma, Stud. Surf. Sci. Catal 130 (2000) 1037
- [51] M. Cherian, M.S. Rao, W.T. Yang, J.M. Jehng, A.M. Hirt, G. Deo, Appl. Catal A: Gen 233 (2002) 21.
- [52] B. Y. Jibril, N. O. Elbashir, S. M. Al-Zahrani, A. E. Abasaed. Chemical Engineering and processing 44 (2005) 835
- [53] E. Logsdon, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2004.
- [54] Lixia Wang, Wanchun Zhu, Dafang Zheng, Xue Yu, Jing Cui, MingjunJia, Wenxiang Zhang, Zhenlu Wang, ReacKinetMech Cat (2010) 101:365–375.

- [55] M.M. Doheim, H.G. El-Shobaky *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 204 (2002) 169–174.
- [56] Hala R. Mahmoud. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 392 (2014) 216–222
- [57] E. M. EZZO, N. A. YOUSEF and H. S. MAZHAR *Surface Technology*, 19 (1983) 373 – 378.
- [58] M.A. Aramendfa, V. Borau, C. Jim4nez, J.M. Marinas, A. Porras and F.J. Urbano *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 53, No. 2, 397-404 (1994)
- [59] B. Grzybowska, J. SiÅoczy ´nski, R. Grabowski, K. WcislÅo, A. KozlÅowska, J. Stoch, and J. Zieli ´nski *JOURNAL OF CATALYSIS* 178, 687–700 (1998).
- [60] Kita, Y., Kishino, K., Nakagawa, K., Nippon, Kagaku, Kaishi, “Supported catalyst for synthesis of n-phenyl maleimide”, V.3, (1996), 269.
- [61] Gervasini, A., Auroux, A., « Acidity and basicity of metal oxides surfaces.II. Determined by catalytic decomposition of isopropanol », *J.Catal*, V.131, (1991), 190.
- [62] Matsuda, T., Sakagami, H., Takahashi, N., “Thermal stability of porous MoOx and its catalytic property for the conversion of 2-propanol”, *ApplCatal A*, V.213, (2001), 83.
- [63] Hashimoto, K., Toukai, N., “Dehydrogenation of alcohols over potassium zinc aluminum silicate hydroxide”, *J.Mol. CatalA*, V.145, (1999), 273.
- [64] Gervasini, A., Fenyvesi, J., Auroux, A., “Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition”, *Catal Lett*, V.43, (1997), 219.
- [65] Wang, J.A., Bokhimi, X., Novaro, O., Lopez, T., Gomez, R., “Effects of the surface structure and experimental parameter on the isopropanol decomposition catalyzed with sol-gel MgO”, *J.Mol.Catal A*, V.145, (1999), 291.
- [66] Calvino, J.J., Cauqui, M.A., Gatica, J.M., “Development of acidity on sol-gel prepared TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts”, *Mater.Res.Soc.Symp.Prod*, V.346, (1994), 685.
- [67] Hreiber, E.H., Rhodes, M.D., Roberts, G.W., “Methanol dehydrogenation with Raney copper in slurry reactor” *ApplCatal B*, V.23, (1999), 9.
- [68] Music, A., Batista, J., Levec, J., “Gaz phase catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde over ZnO/SiO<sub>2</sub> based catalysts zeolites, and phosphates”, *ApplCatal A*, V.165, (1997), 115.
- [69] Pilcai, R.B., *Ind.J.chem*, V.33, (1994), 1087.
- [70] Mears, D.E., Boudart, M., “The dehydrogenation of isopropanol on catalysts prepared by sodium borohydride reduction”, *Aiche J*, V.12, (1966), 313.
- [71] Rioux, R.M., Vannice, M.A., “Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts”, *J.Catal*, V.216, (2003), 362.
- [72] G.A. El-Shobaky, M.M. Doheim, A.M. Ghozza, H.A. El-Boohy *Materials Letters* 57 (2002) 525– 531.
- [73] Beata Krzyzy nska, Anna Malaika, Paulina Rechnia, MieczysławKozłowski *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 395 (2014) 523–533

## Annexes

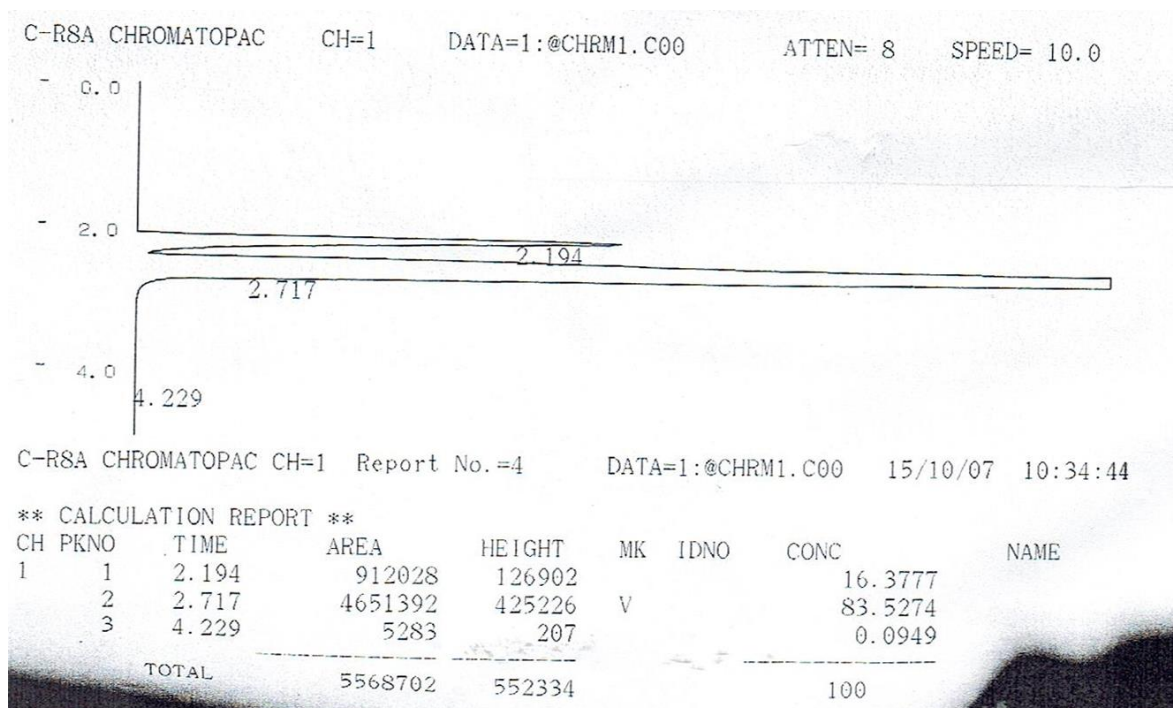


**Figure 1 :** Exemple de chromatogramme de l'analyse par CPG d'un mélange de l'Acétone + l'isopropanol.



**Figure 2 :** Exemple de chromatogramme de l'analyse par CPG des produits de la réaction de décompositions de l'isopropanol sur un catalyseurs commercial Cr-Al.





**Figure 3** : chromatogramme de l'analyse par CPG des produits de la réaction de décompositions de l'isopropanol sur un catalyseurs  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (à la base d'un support non calciné) ( $F=0.54$  l/h ;  $W=1$ g ;  $T=250$  °C ;  $d=100$   $\mu\text{m}$ ) colonne SE 30.