

## ÉLABORATION, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DE XÉROGELS D'OXYDES MIXTES DE CHROME ET D'ALUMINIUM ÉLABORÉS PAR PROCÉDÉ « SOL-GEL »

S. SAM-REZGUI\*, A. GHORBEL\*\*

\* *Faculté des sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna, Tunisie.*

\*\* *Laboratoire de chimie des matériaux et catalyse,*

*Département de chimie, Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en mai 1992, accepté en mars 1993)

### RÉSUMÉ

Des catalyseurs d'oxydes mixtes de chrome et d'aluminium ont été préparés par la méthode "sol-gel" par hydrolyse et polycondensation d'un mélange homogène d'alcoxydes métalliques. La gélification a lieu en milieu acétique en faisant varier le rapport  $k = [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{Précurseur}]$  avec  $k$  variant entre 0,5 et 3. Les propriétés structurales et catalytiques des xérogels calcinés à 440°C dépendent essentiellement du rapport  $k$  mais aussi, de la teneur en chrome. Des catalyseurs sélectifs dans les réactions d'oxydation ménagée et d'ammoxydation du paraxylène sont obtenus en agissant sur ces différents paramètres.

### ABSTRACT

Chromia-Alumina mixed oxides are prepared by the "sol-gel" method. This method involves the hydrolysis and polycondensation of an homogeneous mixture of metallic alkoxides. The gelification occurs in acetic medium by varying the molar ratio  $k = [\text{acetic acid}] / [\text{alkoxide}]$  between 0,5 and 3. The structural and catalytic properties of the xerogels obtained by calcination up to 440°C depend on the molar  $k$ , the quantity of chromium and the temperature of calcination. Very selective catalysts in partial oxidation and amoxidation of paraxylene are obtained by acting on these parameters.

### INTRODUCTION

Les procédés "sol-gel" sont des méthodes d'élaboration de matériaux à partir de précurseurs moléculaires. Depuis deux décennies ils ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs de par le monde car ils redonnent une place de choix à la chimie dans le domaine des matériaux (réf. 1-3). Ils offrent, en effet, la possibilité de contrôler toute la chaîne élaboration-structure-propriétés ce qui permet d'obtenir un matériau "sur mesure" en fonction de l'application envisagée.

Nous nous sommes intéressés à utiliser ce procédé afin de préparer des oxydes mixtes de chrome et d'aluminium et de corrélérer entre leurs propriétés structurales et catalytiques en relation avec les paramètres de préparation.

La chimie de ces procédés est basée sur l'hydrolyse et la polycondensation des précurseurs moléculaires (Réf. 4). Deux voies principales sont généralement utilisées pour former les gels :

- Une voie minérale qu'on appelle méthode D.S.C (Déstabilisation des solutions colloïdales) où le précurseur est une solution aqueuse d'un sel métallique minéral.

- Une voie organique qu'on appelle méthode P.E.M. (Polycondensation d'espèces moléculaires) où le précurseur est un alcoxyde métallique dans un solvant organique.

Le schéma global dans les deux cas est le suivant :

Précurseurs ---> Solution homogène Hydrolyse/Polycondensation Gels amorphes  
Séchage Xérogels.

L'étape la plus importante est celle de l'hydrolyse/polycondensation. C'est l'étape au cours de laquelle s'opère la gélification. Elle dépend de plusieurs paramètres dont la nature du solvant, les concentrations des réactifs, le rapport d'hydrolyse  $h = [\text{eau}] / [\text{Précurseur}]$  et surtout la nature et la quantité de l'agent gélifiant.

## MATIÈRES PREMIÈRES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### Préparation

Le précurseur est un mélange de butylate secondaire d'aluminium (Fluka de pureté 79 %) et d'acétyl acétonate de Chrome (Fluka de pureté 97 %). À ce mélange on a ajouté du butanol-2 (Merck pour analyse) de telle sorte que la concentration de l'alcoolate d'aluminium soit égale à 1 mol/l. Le tout est porté à ébullition sous reflux pendant 24 heures. On obtient alors une solution homogène de couleur verte. Cette dernière va ensuite subir la gélification par addition de quantités variables d'acide acétique (Prolabo Normapur pour analyse) selon le rapport  $k = [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{Al(OR)}_3]$  avec  $k$  variant de 0,5 à 3.

Les xérogels sont obtenus à partir des gels par séchage à l'étuve à 50°C. La calcination de ces xérogels à des températures supérieures ou égale à 440°C fournit les catalyseurs.

### Caractérisation

Les catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques :

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips utilisant le rayonnement K du cuivre.

L'appareil utilisé en spectroscopie IR est un spectromètre à transformée de Fourier Bruker monofaisceau couplé à un ordinateur. Les xérogels sont finement broyés et étalés entre deux disques transparents de KBr. Les spectres exploités dans cette étude sont obtenus par soustraction du spectre du solide avec les disques de KBr de celui enregistré en présence uniquement de KBr.

Les spectres UV visible proche infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer Lambda 9 équipé d'une sphère d'intersection. Le solide est tassé dans un porte échantillon dont la fenêtre est en spectrasil avec  $\text{BaSO}_4$  comme référence.

Les spectres RPE sont effectués en bande X (Fréquence 9300 Mhz) et le balayage du champ magnétique s'effectue autour de la valeur de 3400 Gauss. L'appareil utilisé est un spectromètre Varian E100 à double cavité, l'une contient l'échantillon et l'autre la référence DPPH. Ces spectres ont été enregistrés à 77 K.

Les caractéristiques texturales suivantes : surfaces spécifiques, répartition de la taille des pores et volume poreux et microporeux ont été obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K. L'appareil utilisé est un Topsorb TSO 890.

#### Propriétés acides

La technique utilisée est la thermodésorption de l'ammoniac à température programmée. Pour chaque D.T.P. l'échantillon est d'abord traité sous courant d'oxygène pendant une nuit à 500°C, avec une vitesse de montée de température de 5°C/mn puis il est refroidi jusqu'à 100°C sous courant d'hélium. L'adsorption de l'ammoniac est faite à cette température jusqu'à la saturation. Avant la désorption, l'échantillon est balayé par le gaz vecteur afin d'éliminer la phase gazeuse restante et les molécules faiblement adsorbées. La thermodésorption est ensuite effectuée avec le même gaz vecteur avec une vitesse de montée de 5°C/mn.

#### Propriétés catalytiques

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un microréacteur différentiel. Le catalyseur est préalablement activé sous oxygène à 440°C pendant 16 heures, puis balayé par un courant d'hélium pendant une heure avant l'admission du mélange réactif dans le réacteur.

Les conditions de réactions catalytiques (aussi bien en oxydation ménagée qu'en ammoxydation du paraxylène) adoptées pour travailler en régime chimique sont consignées dans le tableau I.

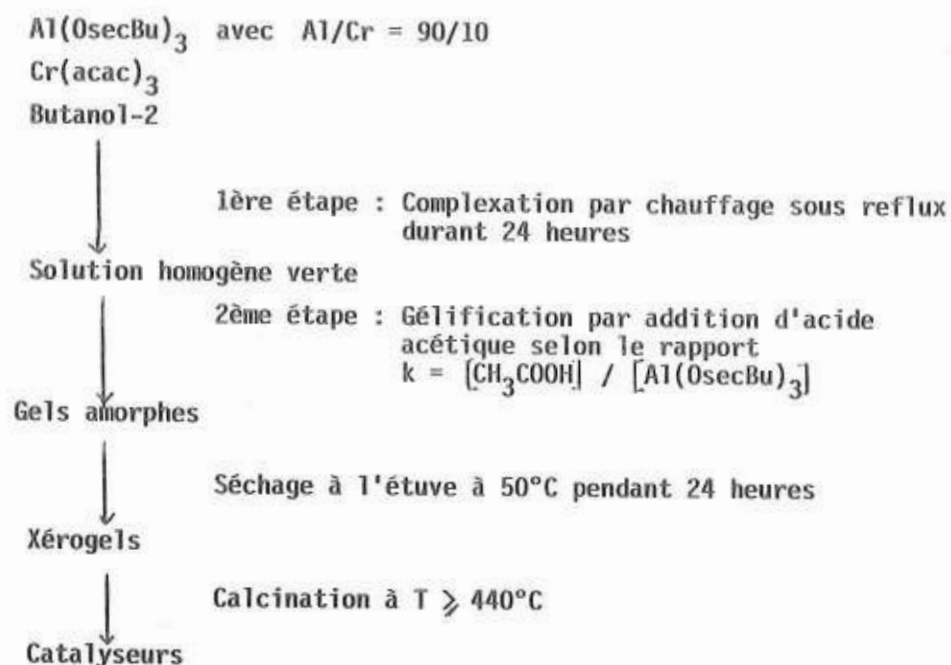
Tableau I: Conditions de tests catalytiques

|                                       |                                 |  |
|---------------------------------------|---------------------------------|--|
| Réaction                              | : Oxydation ménagée             | Amoxydation                                    |
| Domaine de température                | : de 240 à 390°C                | de 250 à 390°C                                 |
| Pression totale                       | : 1 atm                         | 1 atm  |
| Mélange réactionnel                   | : He-O <sub>2</sub> -Paraxylène | He-O <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> -Paraxylène |
| Composition du mélange réactionnel    | : 65-10-1                       | 22-10-5-1                                      |
| Température de saturation du p-xylène | : 27°C (20 torr)                | 27°C (20 torr)                                 |
| Débit total                           | : 3,6 l/heure                   | 3,6 l/heure                                    |
| Masse du catalyseur                   | : 50 mg                         | 50 mg  |

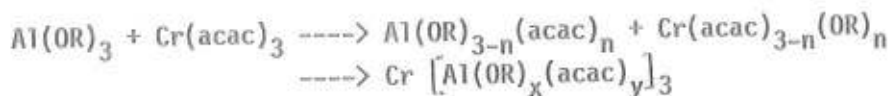
## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Préparation

Dans notre cas, nous avons choisi la voie organique en utilisant comme agent gélifiant un acide organique en l'occurrence l'acide acétique selon le schéma suivant :



Au cours de la première étape de préparation, il se produit des complexes selon le mécanisme suivant (Réf. 6).



Dans la seconde étape de gélification l'acide acétique joue plusieurs rôles :

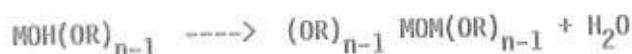
- Il est tout d'abord un agent complexant et modifie les précurseurs selon la réaction :



- Et il forme de l'eau in situ par estérification selon :



Les précurseurs seront alors hydrolysés suivant :



L'eau ainsi éliminée sert à hydrolyser une autre molécule et on aura ainsi des réactions en chaînes qui conduisent à une large gamme de grosses molécules différant entre elles par leur taille et par la nature de leurs ligands qu'elles renferment.

Le tableau II regroupe les résultats relatifs à l'influence du rapport k sur le temps de gélification, le pH et l'aspect du gel obtenu.

Tableau II: Effet de l'acide acétique sur le temps de gélification, le pH et l'aspect du gel formé.

| k                     | 0,5                      | 1                    | 1,5                  | 2                    | 2,5                  | 3                     |
|-----------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Temps de gélification | Plusieurs semaines       | Quatre jours         | Trois heures         | Cinq minutes         | Trois minutes        | Deux minutes          |
| pH                    | 7,2                      | 7                    | 6,5                  | 6,3                  | 6,2                  | 6                     |
| Aspect du gel         | gel homogène translucide | précipité gélatineux | précipité gélatineux | précipité gélatineux | précipité gélatineux | précipité translucide |

D'après ce tableau nous pouvons dire que pour des rapports k faibles, la formation du gel semble procéder surtout par polycondensation des complexes. Dans ce cas la gélification est lente. En revanche pour les rapports k élevés la gélification est rapide et elle s'effectue par hydrolyse et polycondensation.

### Caractérisation

Nous résumons dans ce paragraphe les résultats de caractérisation des xérogels qui seront utilisés comme catalyseurs (Réf. 7) (tableau III).

Ces derniers sont obtenus par calcination à des températures supé-

rieures ou égales à 440°C, températures pour lesquelles il n'y a plus de perte de masse, ni de changement de phase et ce jusqu'à 800°C.

Tous les catalyseurs présentent une structure amorphe aux rayons X même à 800°C et une composition pondérale de 2,5 % de chrome et 23 % d'aluminium.

L'étude par microscopie électronique a montré que les xérogels calcinés à 440°C conduit à des solides assez homogènes présentant des particules de tailles et de formes régulières. Il s'agit de solides poreux, à surface spécifique développée. Cependant cette texture évolue, en fonction du rapport  $k$  qui définit l'importance relative des réactions de polycondensation et d'hydrolyse lors de la gélification (Réf. 7).

Tableau III: Résultats de caractérisation des différents catalyseurs

| k        |   | 0,5  | 1    | 1,5  | 2    | 2,5  | 3    |
|----------|---|------|------|------|------|------|------|
| Texture  | surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)          | 579  | 300  | 250  | 193  | 127  | 244  |
|          | volume microporeux (ml/g)                       | 0,06 | 0,13 | 0,06 | 0,07 | 0,03 | 0,05 |
|          | volume poreux (ml/g)                            | 0,08 | 0,23 | 0,38 | 0,30 | 0,34 | 0,27 |
|          | % en volume microporeux                         | 67,6 | 55,2 | 16,8 | 22,7 | 9,4  | 16,4 |
| RPE:     | Cr <sup>5+</sup> superficiel à 440°C            | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 0,08 | 0,15 | 0,12 |
|          | (cm <sup>2</sup> /mg)(10 <sup>5</sup> ) à 600°C | 0,1  | 0,14 | 0,16 | 0,23 | 0,4  | 0,3  |
| Acidité: | NH <sub>3</sub> désorbé en μmol/g               | 0,64 | 0,60 | 0,59 | 0,58 | 0,53 | 0,4  |
|          | en μmol/m <sup>2</sup> (10 <sup>3</sup> )       | 1,1  | 2    | 2,3  | 3,05 | 4,2  | 1,95 |

Lorsque la polycondensation est prépondérante, la gélification lente favorise l'obtention de solides présentant une structure organisée et une texture microporeuse développée. En revanche lorsque la gélification est contrôlée par l'hydrolyse, les ligands acétates sont nombreux et leur départ par calcination provoque un effondrement partiel de la structure. Il en résulte une augmentation du volume poreux global et une diminution de la surface BET. Les spectres RX ont montré que le gel de rapport  $k = 3$  contient des raies des di et triacétate d'aluminium.

D'autre part, le départ des groupements acétates et OR par calcination, conduit à une acidité superficielle constituée par des ions aluminium et chrome incomplètement coordonnés et des groupements OH. Cette acidité de Lewis et de Brønsted rapportée à l'unité de surface croît lorsque  $k$  augmente entre 0,5 et 2,5.

Les études spectroscopiques des xérogels calcinés à différentes températures révèlent plusieurs types d'ions chrome à liaison Cr-O différentes. Certains ions chrome dans des degrés d'oxydation +3 et

+6 se sont substitués aux atomes d'aluminium dans le réseau de l'alumine. Leur nombre est indépendant de k et de la température de calcination. D'autres ions appartiennent à des clusters d'oxyde de chrome constituant une phase indépendante du support alumine et sont dans des degrés d'oxydation +3 et +5. Ce dernier peut résulter d'une interaction entre  $Cr^{3+}$  et  $Cr^{6+}$  dans des sites du type  $Cr^{6+} - Cr^{3+} - Cr^{6+}$  ou  $Cr^{6+} - O^{2-} - Cr^{3+} - O^{2-} - Cr^{6+}$  (Réf.8 - 10). Ce nombre d'ions  $Cr^{5+}$  croît lorsque le rapport k, la température de calcination ou la quantité de chrome dans les échantillons, augmentent (Réf. 7).

**Propriétés catalytiques**

Réaction d'oxydation : Pour tous les xérogels calcinés à 440°C, excepté le composé de rapport k = 0,5 qui s'est révélé inactif, les produits détectés sont le paratolualdéhyde (PTA) et le  $CO_2$ . L'inactivité du xérogel de rapport k = 0,5 semble être due à l'inaccessibilité des ions chrome aux réactifs du fait de leur occlusion dans les micropores du solide.

D'une manière générale, l'augmentation de la température de réaction entre 240 et 390°C favorise la formation des différents produits de la réaction mais diminue la sélectivité en PTA. Par ailleurs, à l'exception du composé de rapport k = 1,5, tous les catalyseurs conduisent à des sélectivités en aldéhyde importantes excédant 80 % à basse température. Le composé de rapport k = 1,5 semble être plus oxydant et favorise la formation de  $CO_2$ .

Les figures I et II représentent l'évolution des activités et des sélectivités en fonction de k.

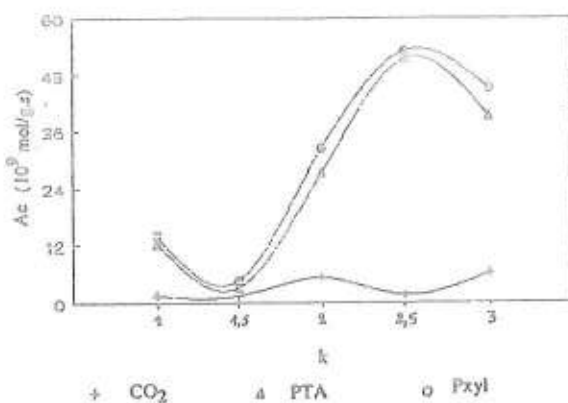


Figure I: Evolution des activités spécifiques en fonction de k lorsque la température de la réaction est de 250°C

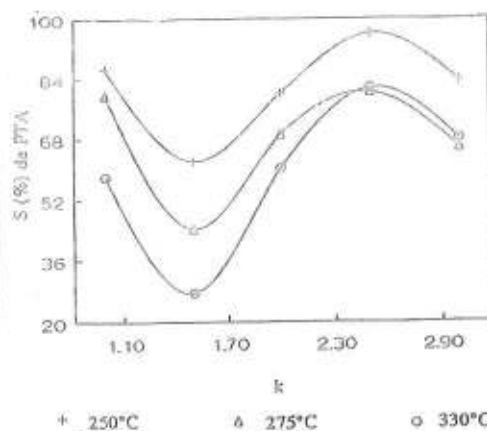


Figure II: Effet de k sur la sélectivité en PTA à différentes températures

À l'exception du composé de rapport k = 1,5, pour tous les autres échantillons l'augmentation du rapport k améliore les activités catalyti-

ques, en particulier on note une exaltation de l'activité de formation du PTA ainsi que celle de la sélectivité en PTA pour  $k = 2,5$  suivie d'une baisse importante.

L'allure de ces courbes rappelle celle de l'évolution de la teneur en  $Cr^{5+}$  en fonction de  $k$  (Réf. 7). Il est donc vraisemblable que les sites de formation du PTA soient des ions  $Cr^{5+}$  superficiels comme il a déjà été suggéré dans les précédents travaux de notre laboratoire (Réf. 11). Dans cette hypothèse  $CO_2$  serait produit sur des sites différents constitués par des ions  $Cr^{3+}$  dans des cristallites d'oxyde de chrome superficiels (Ref. 7). Ces sites oxydants seraient prépondérants à la surface de l'échantillon de rapport  $k = 1,5$  qui fournit anormalement du  $CO_2$ .

L'activité et la sélectivité catalytique vis-à-vis de l'oxydation ménagée sont sensiblement améliorées par une augmentation de la teneur en chrome (figures III et IV) ainsi que par calcination (figures V et VI).

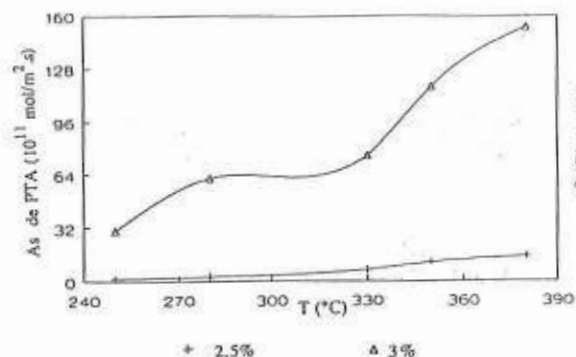


Figure III: Effet de la teneur en chrome sur l'activité de formation du PTA

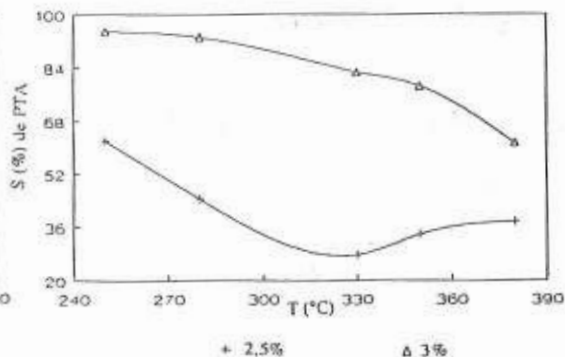


Figure IV: Effet de la teneur en chrome sur la sélectivité en PTA

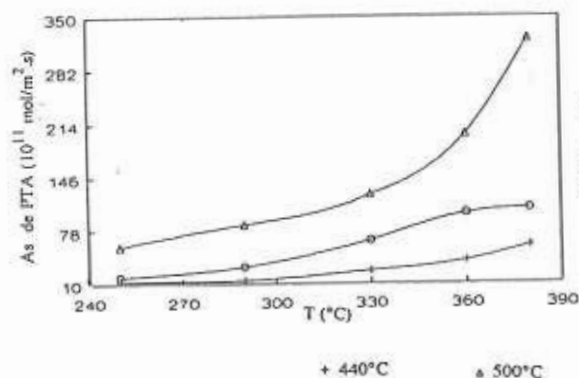


Figure V: Effet de la température de calcination sur l'activité de formation du PTA pour  $k=2$ .

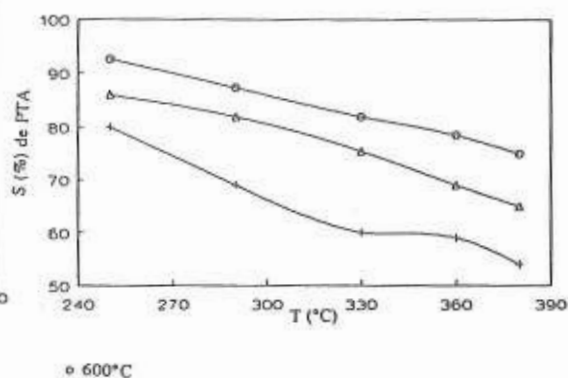


Figure VI: Effet de la température de calcination sur la sélectivité en PTA pour  $k=2$

Dans les deux cas, l'amélioration des performances catalytiques est corrélée avec l'enrichissement de la surface en sites  $Cr^{5+}$ . L'action conjuguée de ces deux paramètres conduit à des échantillons sélectifs en PTA (100 % dans une large gamme de température) (Figure VII).



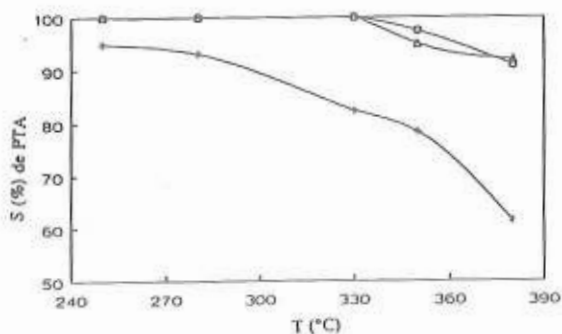
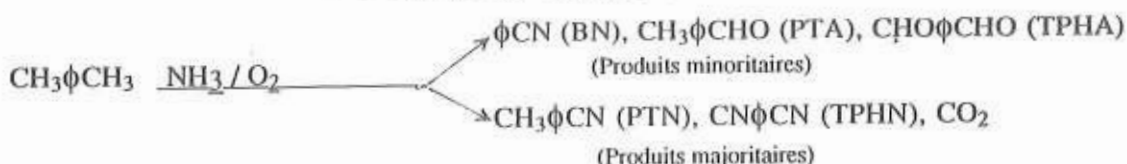


Figure VII: Effet du traitement thermique pour le composé plus riche en chrome (3%) sur la sélectivité en PTA

**Réaction d'ammoxydation** : Comme dans l'oxydation ménagée et pour les mêmes raisons d'inaccessibilité du chrome aux réactifs, le xérogel de rapport  $k = 0,5$  est inactif. Pour les autres composés, la réaction fournit essentiellement les produits suivants selon le schéma :



D'une manière générale, comme il a été observé dans la réaction d'oxydation ménagée, les activités augmentent avec la température réactionnelle. Les sélectivités catalytiques vis-à-vis des nitriles sont importantes dans tout le domaine de température entre 250 et 380°C. Cependant, l'augmentation de la température favorise l'oxydation totale au dépens des produits de l'ammoxydation. Lorsque la température réactionnelle croît, la sélectivité en PTN est peu modifiée alors que celle en TPHN semble diminuer au profit de l'oxydation totale. Il est probable que  $\text{CO}_2$  provienne de la dégradation du TPHN. Les figures VIII et IX traduisent l'évolution des activités et des sélectivités en fonction de  $k$ .

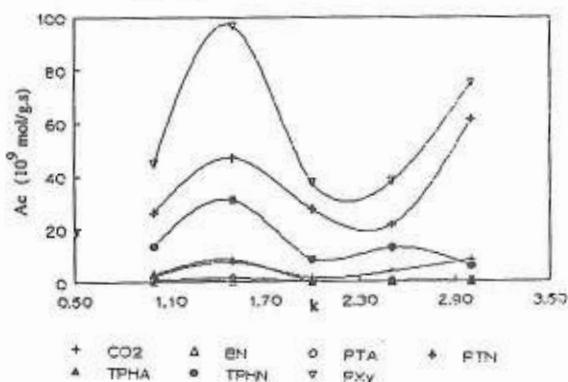


Figure VIII: Evolution en fonction de  $k$  des activités de formation des produits majoritaires de la réaction ainsi que de l'activité de disparition du paraxylène à 280°C

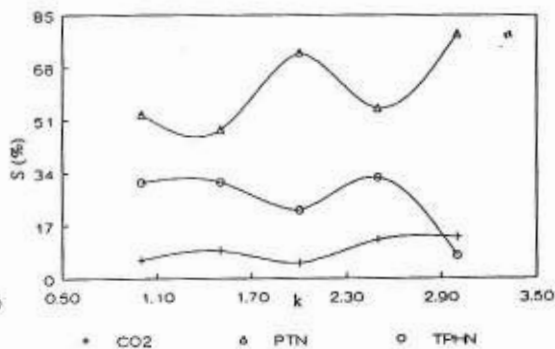


Figure IX: Evolution en fonction de  $k$  des sélectivités vis à vis des principaux produits de la réaction à 280°C

L'augmentation de ce rapport se traduit généralement par une augmentation de l'activité alors que les sélectivités en PTN et TPHN varient d'une manière opposée de sorte que la somme reste pratiquement constante exception faite du xérogel correspondant à  $k = 1,5$  qui produit le TPHA en quantités appréciables. De plus ce catalyseur est nettement plus actif dans l'ammoxydation que dans l'oxydation totale associés aux ions  $Cr^{3+}$  soient modifiés par l'adsorption de l'ammoniac qui change la labilité des liaisons Cr-O, ce qui permet l'obtention des aldéhydes.

Des sélectivités voisines de 100 % en la somme des nitriles sont obtenues à basses températures pour les échantillons de rapport élevés > 2.

L'enrichissement des catalyseurs en chrome améliore leurs performances catalytiques surtout à basse température (figures X et XI).

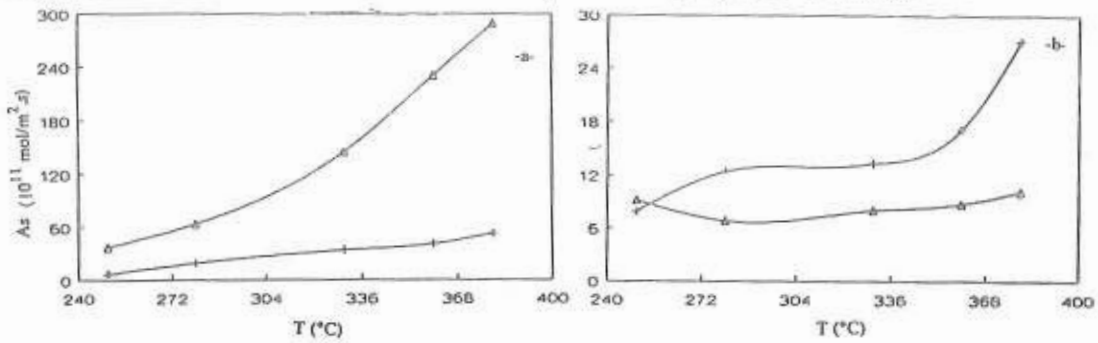


Figure X: Effet de la teneur en chrome sur les activités intrinsèques en nitriles ( $k=1,5$ ) a)- PTN b)-TPHN

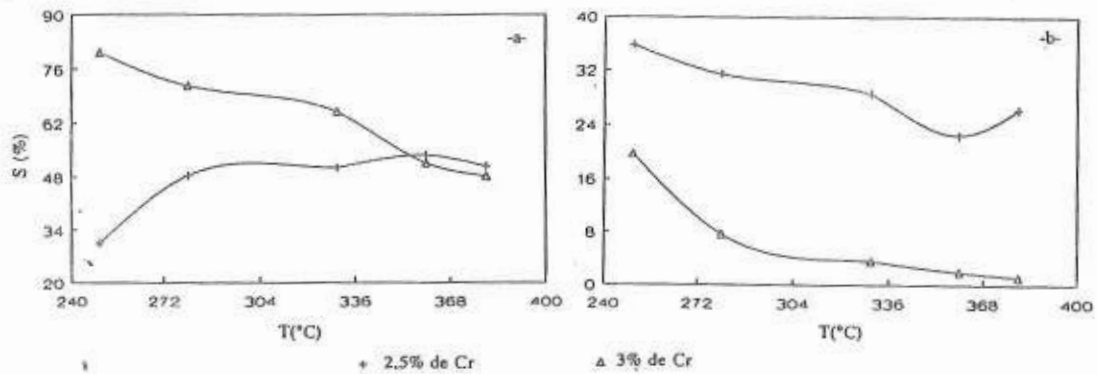


Figure XI: Effet de la teneur en chrome sur les sélectivités ( $k=1,5$ ) a)- PTN b)- TPHN

Lorsque la température croît, on note une amélioration des sélectivités en PTN et en  $CO_2$  par rapport à l'échantillon de faible teneur en chrome alors que la sélectivité en TPHN accuse une baisse importante. De plus l'échantillon de rapport  $k = 1,5$  riche en chrome ne fournit pas de TPHA.

**CONCLUSION**

La méthode de préparation adoptée dans la présente étude conduit à des oxydes mixtes de chrome et d'aluminium stables à hautes tempéra-

tures et présentant généralement des performances catalytiques remarquables dans les réactions d'oxydation ménagée et d'ammoxydation du paraxylène à basse température. Cependant, les activités et les sélectivités catalytiques dépendent du rapport  $k$ , de la température de calcination et de la teneur en chrome dans les échantillons.

L'action sur ces différents paramètres a permis d'obtenir des catalyseurs sélectifs en aldéhydes et en nitriles respectivement dans l'oxydation ménagée et l'ammoxydation du paraxylène.

L'oxydation ménagée semble se produire sur des sites  $\text{Cr}^{5+}$  superficiels alors que  $\text{CO}_2$  serait produit par dégradation du paraxylène ou de l'aldéhyde sur des sites différents, probablement des ions  $\text{Cr}^{3+}$  appartenant à des cristallites d'oxydes de chrome à la surface de l'alumine support.

L'adjonction de l'ammoniac au mélange réactionnel de l'oxydation ménagée précédente, fournit par ammoxydation, principalement les nitriles à 8 atomes de carbone.

Le téréphthalaldéhyde est également obtenu en présence de l'échantillon correspondant au rapport  $k = 1,5$  qui s'est révélé particulièrement oxydant dans la réaction du paraxylène avec l'oxygène.

Il semble donc que les sites actifs proposés pour interpréter l'oxydation du paraxylène soient profondément modifiés par l'ammoniac en particulier les liaisons Cr-O des ions chrome. Dans ce cas l'atome d'oxygène de ces liaisons dans les sites  $\text{Cr}^{3+}$  oxydant pourraient s'échanger facilement avec l'oxygène de la phase gazeuse pour produire de l'aldéhyde dans la réaction d'ammoxydation effectuée en présence du catalyseur de rapport  $k = 1,5$ .

## RÉFÉRENCES

- 1 H. Dislich., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) p 363
- 2 K. S. Mazdhyasni, R. T. Dolloff et J. Smith., *J. Amer. Ceram. Soc.* 52 (1969) p 523.
- 3 T. Adachi, S. Sakka., *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1980) p 2937.
- 4 L. C. Klein., *Ann. Rev. Mat. Sci.* 15 (1985) p 227.
- 5 J. Livage, M. Henry et C. Sanchez., *Prog. Solid. St. Chem.* 18 (1988) p 291.
- 6 D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et D. P. Gaur. p 307 dans *metal alkoxides* (Academic Press 1978).
- 7 S. Sam Rezgui., Thèse de spécialité. Fac. Sci. Tunis Avril 1992.
- 8 A. Ellison., *J. Chem. Soc. Faraday I.* 80 (1984) p 2567.
- 9 A. Bernier, L. F. Admaiai et P. Grange., *Appl. Catal.* 77 (1991) p 269.
- 10 C. Zeener., *Phys. Rev.* 82 (1951) p 403.
- 11 S. Zine., Thèse de spécialité. Fac. Sci. Tunis 1988.