

**ÉLABORATION PAR VOIE SOL-GEL D'OXYDES MIXTES
DE CHROME ET D'ALUMINIUM
II - RELATION : PARAMÈTRES DE PRÉPARATION, STRUCTURE
ET RÉACTIVITÉ DE $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$**

L. BARAKAT, A. GHORBEL

*Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse,
Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(Soumis en mars 1998, accepté en septembre 1998)

RESUME

Des gels d'oxydes de chrome et d'aluminium ont été obtenus à partir du butylate secondaire d'aluminium et d'acétylacétonate de chrome dans le solvant butanol-2 en présence d'acide acétique. L'enrichissement des solides en chrome affecte la dispersion et l'état d'oxydation du chrome à la surface du support. On note une exaltation de l'activité des catalyseurs dans l'oxydation ménagée du paraxylène en passant d'une teneur de 5 à 10% en chrome qui baisse ensuite pour une teneur de 18%, pour laquelle nous avons observé par RPE la présence de clusters d'oxyde de chrome Cr_2O_3 reconnus sites d'oxydation totale. La quantité d'acide acétique utilisé influe sur la texture des solides. Ainsi lorsque le rapport K ($K = [\text{CH}_3\text{COOH}]/\text{Al}(\text{OR})_3$) croît la surface spécifique augmente et les solides deviennent plus poreux. Le temps d'agitation (T_a) des précurseurs exerce un effet sur la répartition du chrome entre la surface et la masse, en particulier lorsque (T_a) augmente le chrome s'incorpore dans la matrice de l'alumine.

Mots clés: sol-gel, chrome, oxydation, paraxylène.

ABSTRACT

Gels of chromium and aluminium oxides have been obtained from $\text{Al}(\text{O-Bu})_3$ and $\text{Cr}(\text{acac})_3$ in sec-Butanol after acetic acid addition. The rise of chromium amount affects the dispersion and the chromium oxidation state at the support surface. The activity of the catalysts in partial oxidation of paraxylene enhances when the chromium amount increases from 5 to 10% but decreases markedly for an amount equal to 18% for which ESR study shows the presence of chromium oxid clusters Cr_2O_3 . The amount of acetic acid added influences the solid texture. Thus, when the molar ratio K rises, the specific surface increases and the solids became more porous. The stirring time (T_a) of organic precursors governs the distribution of chromium between the surface and the support. Thus, when (T_a) increases, the chromium is more incorporated in the alumina support.

Keywords: sol-gel, chromium, oxidation, paraxylene.

INTRODUCTION

Ce travail s'intègre dans une thématique visant l'élaboration de matériaux catalytiques à "propriétés contrôlées". Compte tenu des résultats relatifs à l'étude de l'effet des paramètres de synthèse sur la chimie intervenant en milieu organique lors de l'élaboration des gels d'oxydes mixtes de chrome et d'aluminium [1], nous nous sommes intéressés dans la présente étude à rechercher une corrélation entre ces paramètres de préparation et les propriétés texturales, structurales et catalytiques des oxydes issus des gels par calcination à 450°C.

PREPARATION ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Préparation

Les xérogels d'oxydes mixtes de chrome et d'aluminium ont été préparés par la méthode sol-gel en milieu organique, par hydrolyse et condensation d'une solution de butylate secondaire d'aluminium (Strem, pureté 98%) et d'acétylacétonate de chrome (Strem, pureté 97,5%) dans le butanol-2 (Merck, pureté 99%). La concentration de l'alcoolate d'aluminium est maintenue constante et égale à 1 mol/l. Les gels sont obtenus par addition d'acide acétique (Prolabo, pureté 99,7%) selon un rapport molaire K ($K = [\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{Al}(\text{OR})_3]$) à température ambiante, suite à la formation d'eau "in-situ". Le séchage des gels à l'étuve vers 80°C conduit à la formation des xérogels. Les catalyseurs sont obtenus par calcination des xérogels à 450°C.

Techniques expérimentales

La calcination des gels a été suivie par DRX, thermogravimétrie et spectroscopie IR. Les oxydes issus de cette calcination à 450°C ont été caractérisés par mesure de la surface BET et de la porosité et par spectroscopie RPE.

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Philips, l'échantillon est déposé en couche mince sur une lame en verre, puis introduit dans le diffractomètre pour l'enregistrement du diffractogramme correspondant.

L'analyse thermique différentielle a été réalisée avec un appareil Sétaram. La vitesse de chauffage est de dix degrés par minute, les échantillons sont chauffés sous argon.

L'appareil utilisé pour la spectroscopie infrarouge est un Perkin-Elmer FTIR paragon 1000 PC. Les échantillons solides sont dilués dans KBr, broyés puis pastillés.

La surface spécifique et la répartition de la taille des pores ont été obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K, l'appareil employé est un ASAP 2000 de la société Micromeritics. Le diamètre des pores est déterminé par la méthode t-plot.

L'étude par RPE a été réalisée sur un spectromètre Bruker ER 200tt, muni d'une cavité rectangulaire employée en bande X

L'activité et la sélectivité des catalyseurs $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont étudiées dans l'oxydation ménagée du paraxylène effectuée en régime dynamique entre 250 et 350°C, en utilisant un mélange oxygène-paraxylène-hélium en présence d'un lit fixe de catalyseur, sous la pression atmosphérique. Les conditions de la réaction en régime dynamique sont: pression totale: 1 atm; mélange réactionnel: hélium-oxygène-paraxylène de composition 65-10-1, débit total: 3,6 l/heure; masse du catalyseur: 25mg.

CARACTERISATION DES XEROGELS

Les gels obtenus, séchés à l'étuve à 80°C donnent des xérogels désignés par X-Y-Z,

avec:

X: le pourcentage massique Cr/Cr+Al(%).

Y: le temps d'agitation des précurseurs organiques (jours).

Z: le rapport K. ($K = [\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{Al}(\text{OR})_3]$)

Diffraction des rayons X

La figure 1 présente les diffractogrammes relatifs à l'échantillon 10-1-2 calcinés à différentes températures. L'analyse de ces diffractogrammes montre qu'un chauffage des xérogels à 350°C conduit à un solide amorphe.

L'acide acétique utilisé pour la gélification s'échange avec l'alcoxyde d'aluminium pour donner des acétates d'aluminium, l'augmentation de la température de calcination s'accompagne d'une élimination des ligands acétates. On en déduit, que la structure cristalline observée à basse température est dûe essentiellement aux acétates d'aluminium [2], qui se décomposent par calcination conduisant à des composés amorphes. Tous les xérogels manifestent le même comportement thermique.

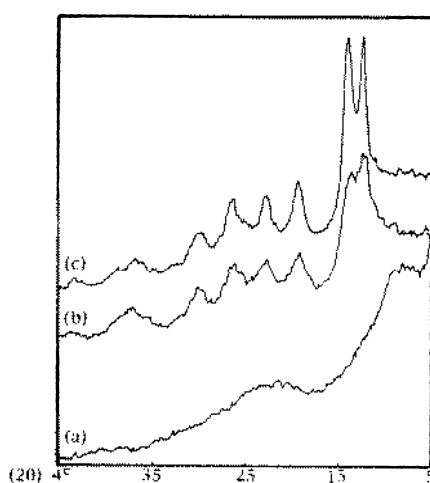


Figure 1 : diffractogrammes de rayons X en fonction de la température de calcination relatif au xérogel 10-1-2.

(a): 350°C. (b): 250°C. (c): 150°C.

Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique relative aux différents xérogels, nous a fourni les pertes de masse présentées dans le tableau I.

Tableau I: Pertes de masse pour les différents composés, calculées à partir de l'analyse thermogravimétrique.

Echantillon	5-1-1	5-1-2	5-1-3	10-1-2	18-1-2
Perte de masse totale %	57,91	63,11	66,09	66,88	68,93

Les pertes en masse sont de l'ordre de 60%, et se produisent pour des températures inférieures à 440°C. Elles correspondent aux départs de l'eau et des groupements organiques (ligands acétates, ligands butoxy, butanol-2..) [2]. Les thermogrammes ne présentent pas d'accidents thermiques au-delà de 440°C (figure 2). Ce résultat traduit la formation complète des oxydes vers 450°C qui gardent la même structure amorphe jusqu'à 800°C.

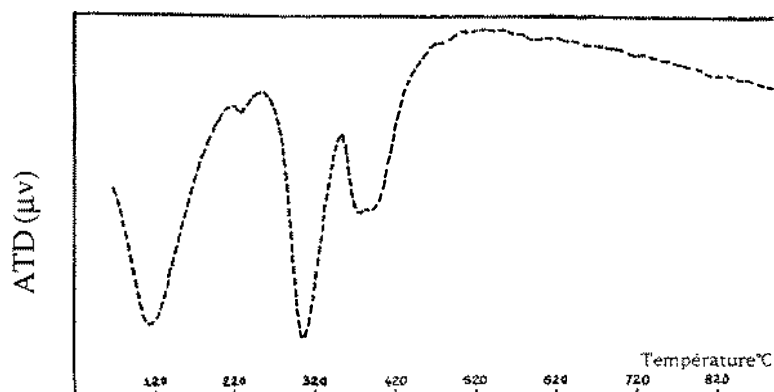


Figure 2: allure des courbes d'analyse thermique relatives aux différents xérogels.

Spectroscopie Infrarouge

L'examen par IR des xérogels calcinés à différentes températures a montré, qu'une augmentation de la température de traitement conduit d'abord à un départ des ligands acétates monodentates, puis des ligands bidentates. A 450°C, les ligands organiques ne sont pas totalement déplacés. Il persiste encore des ligands probablement bidentates incorporés dans la masse de l'oxyde (figure 3).

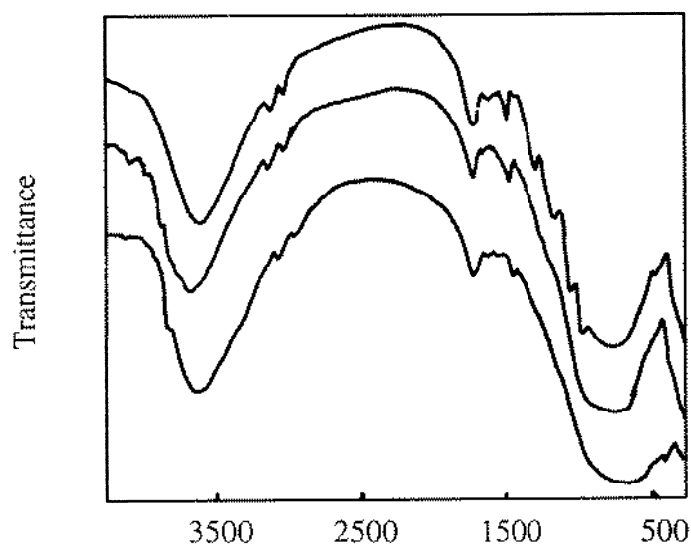


Figure 3: allure de l'évolution des spectres IR en fonction de la température des xérogels.

Texture des xérogels

Les solides étudiés sont les xérogels calcinés à 450°C. Leurs propriétés texturales sont consignés dans le tableau II.

Tableau II: Propriétés texturales des xérogels calcinés à 450°

Composés	5-1-1	5-1-2	5-1-3	10-1-2	10-5-2	10-20-2	18-1-2
Type d'isotherme	IV	II	IV	IV	IV	-	II
Type d'hystérésis	H2	H3	H3	H1	H1	-	H3
Surface BET (m ² /g)	111	255	308	318	94	85	246
Diamètre moyen des pores (Å)	34	60	74	64	103	-	100

-Effet du temps d'agitation

Les résultats du tableau II relatifs aux échantillons contenant la même teneur en chrome 10% et obtenus en présence du même rapport $K=2$, montrent que le temps d'agitation a un grand effet sur la texture des solides obtenus après calcination. Ainsi la surface spécifique accuse une baisse lorsque le temps de contact (T_a) entre les précurseurs en solution organique augmente. Parallèlement, les pores s'élargissent mais on obtient le même type d'isotherme IV relatif à des solides mésoporeux présentant la même forme des pores caractérisés par l'hystérésis H1.

-Effet de la teneur en chrome

Les échantillons étudiés correspondent à un temps d'agitation T_a égal 1 jour et un rapport d'hydrolyse $K=2$. Les résultats du tableau II relatifs aux xérogels calcinés à 450°C montrent que la surface spécifique augmente d'abord lorsque la teneur en chrome croît de 5 à 10%, puis accuse une baisse pour l'échantillon le plus riche en chrome (18%). Parallèlement, le diamètre moyen des pores augmente (Figure 4).

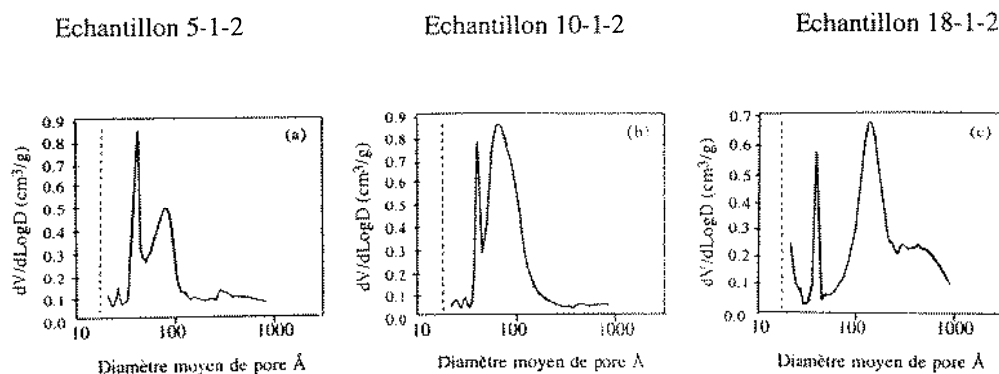


Figure 4: Répartition de la taille des pores en fonction de la teneur en chrome. (a): 5%. (b): 10% (c): 18%.

-Effet du rapport d'hydrolyse K

Les résultats de cette étude relative aux échantillons contenant 5% de chrome issus d'une solution qui a séjourné 1 jour (tableau II), montrent que la surface spécifique des solides calcinés est sensiblement améliorée lorsque le rapport d'hydrolyse K augmente. Parallèlement, le diamètre moyen des pores augmente, ceci peut s'interpréter par le fait qu'un ajout d'une quantité d'acide acétique importante lors de la gélification ($K=3$) s'accompagne d'un échange important des ions acétates avec les groupements (-OR) de l'alcoxyde d'aluminium. Le départ de ces groupements acétates par calcination des xérogels, engendre une porosité plus large que dans le cas des échantillons préparés avec des rapports K faibles.

Résonance paramagnétique électronique

L'oxyde de chrome supporté peut présenter une dispersion variable avec coexistence d'ions chrome de différents degrés d'oxydation. La résonance paramagnétique électronique peut nous apporter des renseignements sur les degrés d'oxydation des espèces paramagnétiques, ainsi que sur

leur stabilité à la surface et/ou à l'intérieur du réseau de l'alumine.

Les spectres RPE sont enregistrés à la température de l'azote liquide (77 K), sur des échantillons de même masse, préalablement calcinés à 450°C sous courant d'air.

-Effet du temps d'agitation

Les xérogels contenant un rapport de 10% en chrome préparés avec un rapport d'hydrolyse k égal à 2 et trois temps d'agitation (Ta: 1; 5 et 20 jours) sont analysés par RPE, afin d'examiner l'effet de ce paramètre sur la nature et la répartition des ions chrome. Les spectres RPE de ces trois solides sont présentés dans la figure 5. On observe un premier signal intense et étroit de largeur $\Delta H=70G$ à $g=1,98$. Ce signal est identifié à la résonance γ [3]. Une deuxième résonance apparaît à champ faible à $g=4,89$, le signal correspondant est appelé signal δ [3].

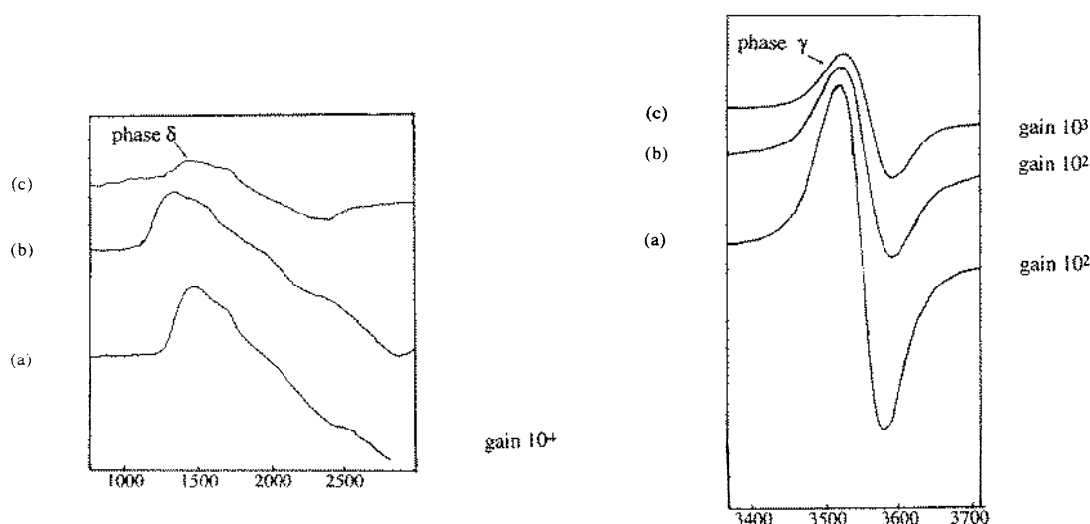


Figure 5: Evolution des spectres RPE en fonction du temps d'agitation.

(a): 10-1-2. (b): 10-5-2. (c): 10-20-2.

Le signal γ a été attribué aux espèces $Cr(V)$ ($3d^1$) à la surface de l'oxyde, avec différentes sphères de coordination (pyramide à base carrée ou tétraèdre distordu) [4,5,6,7]. D'autre part, ce même signal est assigné par certains auteurs [8,9] à des ions chrome en interaction formant une phase distincte de chrome. Cette phase contient uniquement les espèces Cr^{3+} et Cr^{6+} à la surface du solide. Schématiquement, le modèle consiste à des espèces $Cr^{6+}-O^2--Cr^{3+}-O^2--Cr^{6+}$ [10].

Le signal δ est assigné aux ions Cr^{3+} avec un faible couplage dipôle-dipôle, dû à une bonne dispersion du chrome dans la matrice du support alumine [11]. O'Reilly et coll. [8] attribuent le signal δ aux ions Cr^{3+} dans un champ à symétrie axiale avec distorsion.

Nos résultats expérimentaux, permettent de conclure que dans le catalyseur contenant 10% de Cr_2O_3 , le chrome se trouve dans deux phases, l'une est relative aux ions Cr^{3+} dispersés dans le réseau du support alumine, tandis que la deuxième phase est relative aux ions chrome bien dispersés à la surface ($Cr(V)$). Le nombre de spins de ces deux phases décroît quand le temps d'agitation

augmente. Cette réduction du nombre de spins paramagnétiques en particulier les ions Cr(V) , résulte probablement de la diminution de la surface spécifique et de l'incorporation du chrome dans la masse du solide suite à la formation du complexe entre les précurseurs de chrome et d'aluminium lorsque T_a augmente.

-Effet de la teneur en chrome

Les spectres RPE des catalyseurs contenant différents rapports $\text{Cr/Cr+Al}(\%)$ en chrome (5, 10 et 18%) sont présentés dans la figure 6.

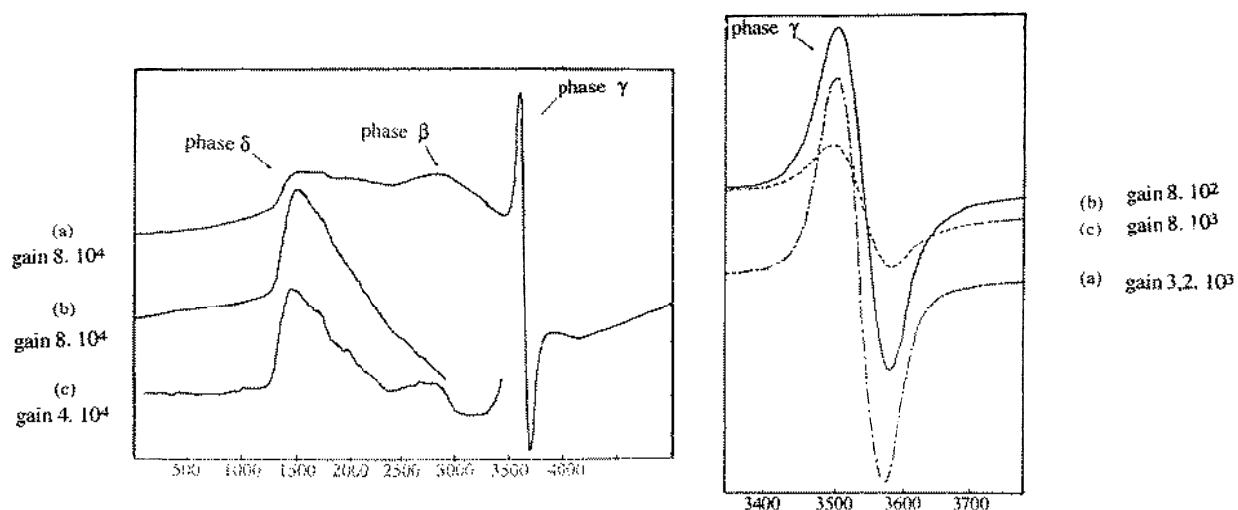


Figure 6: Evolution des spectres RPE en fonction de la teneur en chrome.

(a):5-1-2. (b):10-1-2 (c):18-1-2

Une augmentation de la teneur en chrome de 5 à 10% s'accompagne d'une exaltation du nombre de spins des deux phases γ et δ . Pour le xérogel le plus riche en chrome (18%), ces deux résonances diminuent d'intensité et le spectre fait apparaître un nouveau signal large ($\Delta H=1287\text{G}$) généralement désigné par la résonance β et attribué à des clusters superficiels d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) de différentes tailles [7,12,13].

-Effet du rapport d'hydrolyse K

La présente étude concerne l'examen des échantillons par RPE en fonction du rapport K , pour une teneur en chrome de 5% et un temps d'agitation de 24 heures. La résonance dominante dans les spectres est un signal étroit de largeur ΔH variant de 67 à 69 gauss, centré à $g=1,97$. Il est identifié à la résonance γ caractéristique des ions chrome Cr(V) à la surface du support [6]. On détecte également une quantité faible d'ions Cr^{3+} dans le réseau de l'alumine caractérisés par le signal δ [8].

Les résultats expérimentaux montrent que le nombre d'ions paramagnétiques varie avec le rapport K , en particulier le nombre de spins des espèces Cr(V) superficiels et Cr^{3+} de la phase δ augmente lorsque le rapport K croît. L'amélioration de la texture observée lorsque le rapport K

augmente serait à l'origine de l'augmentation parallèle du nombre de spins paramagnétiques Cr(V) à la surface des échantillons.

PROPRIETES CATALYTIQUE

Les catalyseurs à base de chrome sont utilisés essentiellement dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures. L'activité catalytique des xérogels a été testée dans la réaction d'oxydation ménagée du paraxylène. Les seuls produits détectés sont le dioxyde de carbone et le paratolualdéhyde.

Effet du temps d'agitation

Les résultats traduisant la variation de l'activité et de la sélectivité en PTA à 310°C en fonction de la durée de complexation sont présentés dans le tableau III.

Tableau III: Effet de la durée de complexation sur l'activité et la sélectivité à 10°C.

Durée de l'agitation	1 Jour	5 Jours	20 Jours
Ac (PTA) 10^{-7} mol/g.s	17,8	6,6	2,4
S (PTA) (%)	88	76,8	82,7

Les valeurs de ce tableau montrent qu'une durée d'agitation prolongée défavorise la formation de l'aldéhyde. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans l'étude des xérogels par RPE qui ont montré que le nombre d'ions paramagnétiques Cr⁵⁺ diminue quand la durée d'agitation Ta augmente. Il est vraisemblable que la réaction d'oxydation ménagée du paraxylène fait intervenir des ions chrome superficiels qui oscillent entre deux états d'oxydation pour assurer le cycle red-ox (Cr³⁺/Cr⁶⁺) [14,15].

Effet de la teneur en chrome

Les résultats traduisant la variation de l'activité et de la sélectivité en PTA à 310°C en fonction de la teneur en chrome sont présentés dans le tableau IV.

Tableau IV: Effet de la teneur en chrome sur l'activité et la sélectivité à 310°C.

Cr/Cr+Al (%)	5	10	18
Ac (PTA) 10^{-7} mol/g.s	9,6	17,8	10,5
S (PTA) (%)	87	90	77

L'examen de ce tableau montre que l'activité et la sélectivité passent par un maximum pour 10% en chrome. L'amélioration des performances catalytiques dans l'oxydation ménagée du paraxylène observée lorsque la teneur en chrome croît de 5 à 10% est attribuée à l'augmentation parallèle du nombre de sites Cr(V) actifs dans l'oxydation ménagée du paraxylène. Cependant, l'introduction d'une quantité de chrome plus importante (18%) défavorise la dispersion du chrome à la surface et réduit parallèlement le nombre des centres paramagnétiques (Cr(V)). De plus, on assiste

dans ce cas à la formation d'une phase β constituée par des cristallites superficielles d'oxyde de chrome suite à l'agglomération de Cr_2O_3 . Il est vraisemblable que les ions chrome dans ces agrégats (Cr^{3+}) soient des sites d'oxydation totale [14,15,2]. Par conséquent, avec ce solide on obtient une activité et une sélectivité relativement faibles dans l'oxydation ménagée du paraxylène.

Effet du rapport K

Les résultats traduisant l'effet du rapport d'hydrolyse sur les propriétés catalytiques des xérogels sont regroupés dans le tableau V.

Tableau V: Effet du rapport d'hydrolyse K sur l'activité et la sélectivité en PTA à 310°C.

Rapport K	1	2	3
Ac (PTA) 10^{-7} mol/g.s	3,5	9,6	12,8
S (PTA) (%)	82	88	75

On en déduit, qu'une augmentation du rapport K s'accompagne d'une exaltation de l'activité de formation du paratolualdéhyde. Cette évolution de l'activité spécifique vis-à-vis de l'oxydation ménagée du paraxylène en fonction du rapport K, rappelle l'évolution du nombre de spins Cr^{5+} en fonction du même rapport.

Conclusion

Ce travail a concerné l'étude de l'effet des paramètres de préparation des oxydes mixtes de chrome et d'aluminium sur leurs propriétés texturales, structurales et catalytiques. Trois paramètres de synthèse sont étudiés dans ce travail à savoir la teneur en chrome ($\text{Cr}/\text{Cr}+\text{Al}(\%)$), la durée d'agitation sous reflux du mélange des précurseurs organiques dans le solvant et le rapport d'hydrolyse défini par le rapport $K = [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{Al}(\text{OR})_3]$.

Le temps d'agitation des précurseurs organiques exerce un grand effet sur la gélification et sur les propriétés des oxydes issus des gels par calcination, en particulier la répartition du chrome entre la surface et la masse du solide. Ainsi, une agitation prolongée favorise l'hydrolyse et par suite la gélification. Par ailleurs lorsque Ta augmente, la surface spécifique, le nombre d'ion $\text{Cr}(\text{V})$ superficiels et l'activité catalytique dans la réaction d'oxydation ménagée du paraxylène diminuent.

L'augmentation de la teneur en chrome en solution ralentit la polycondensation, et la gélification est empêchée pour des teneurs élevées. Il semble donc que lors de l'étape de complexation, l'acétylacétonate de chrome en excès entoure les molécules d'alcoxyde d'aluminium et les complexe. Ceci empêche le développement du squelette "oxo" qui intervient lors de la polycondensation. Par ailleurs l'enrichissement des solides en oxyde de chrome affecte considérablement la dispersion et l'état d'oxydation de chrome à la surface du support dans les solides calcinés à 450°C. Ainsi lorsque la teneur en chrome croît de 5 à 10% les activités catalytiques des oxydes dans l'oxydation ménagée du paraxylène augmentent en même temps que le nombre d'ions $\text{Cr}(\text{V})$ superficiels. Pour des teneurs plus élevées (18%) le nombre d'ion $\text{Cr}(\text{V})$ diminue suite à une agglomération du chrome à la surface sous forme de Cr_2O_3 . De ce fait l'activité catalytique dans

la formation du paratolualdéhyde diminue et le solide devient plus actif dans la formation de CO_2 à partir du paraxylène. Il semble donc que l'aldéhyde et CO_2 soient formés sur deux types de sites S_1 et S_2 différents identifiés respectivement aux ions Cr(V) et Cr^{3+} dans les agrégats de Cr_2O_3 superficiels.

Plus la quantité d'acide acétique ajouté lors de la gélification est importante, plus le nombre des groupements OR de l'alcoxyde d'aluminium échangé avec les ligands acétates est important. De ce fait l'hydrolyse et la condensation sont défavorisées, et le temps de gélification augmente avec le rapport d'hydrolyse K. Par ailleurs, la quantité d'acide acétique utilisée pour la gélification détermine la texture des solides issus des gels par calcination à 450°C . Ainsi lorsque le rapport K croît la surface spécifique augmente et les solides deviennent plus poreux. Parallèlement le nombre d'ions Cr(V) paramagnétiques et l'activité catalytique des oxydes dans la formation du paratolualdéhyde sont améliorés. Il semble donc, que les centres d'oxydation ménagée du paraxylène sont les sites Cr(V) superficiels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Baraket et A. Ghorbel, Elaboration par voie sol-gel d'oxydes mixtes de chrome et d'aluminium. I- Chimie de préparation. *IV Colloque Franco-Maghrebin de catalyse*, Lille-France **1996**.
- [2] S. Rezgui et A. Ghorbel., *J. chim. Phys.*, **1995**, 92, 1576.
- [3] C.P.Poole, W.L.Kehl et D.S.Mac Iver., *J. Catal.* **1962**, 1, 407.
- [4] D.Cornet et R.L.Burwell., *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2489.
- [5] V.B.Kazansky et J.Turkevich., *J. Catal.* **1967**, 8, 231.
- [6] L.L.Van Reijen et P.Cossee., *Discuss. Faraday. Soc.* **1966**, 41, 277.
- [7] A.Cimino, D.Cordishi, S.De Rossi, G.Ferraris, D.Gazzoli et M.Valigi., *J. Catal.* **1991**, 127, 761.
- [8] D.E.O'Reilly et D.S.Mac Iver., *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 276
- [9] A.Ellison et K.S.W.Sing., *Discuss. Faraday. Soc.* **1966**, 41, 315.
- [10] M.P.Mc Daniel and R.L.Burwell., *J. Catalysis.* **1975**, 36, 404.
- [11] A.Ellison et K.S.W.Sing., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1977**, 89, 2807.
- [12] C.Poole et D.S.Mac Iver., *Adv. Catal.* **1967**, 17, 223.
- [13] M.Bertoldi, B.Fubini, E.Giamello, G.Busca, F.Trifiro et A.Vaccaria., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1988**, 84, 1405.
- [14] S. Zine-Khaddar et A. Ghorbel *Proc 2nd Int. Symp. Heterogenous Catalysis and Fine Chemicals*, Poitiers octobre 2-5, **1990**, p. 455.
- [15] K. Younes, A. ghorbel et C. Naccache., *J. Chim. Phys.* **1995**, 92, 1472.