

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Technologie des matériaux

CONTRIBUTION A LA PREPARATION ET LA CARACTERISATION D'UN MATERIAU DE TYPE OXYDE MIXTE VO_x/Al₂O₃ : TEST A L'ISOPROPANOL

Par

ZEROUALI El-hocine

Devant le jury composé de

N. BOUCHENAFI	Maitre de conférences A, U. de Blida	Président
Z. CHEMAT	Maitre de conférences B, U. de Blida	Examineur
A. DJALAB	Maitre assistant A, U. de Blida	Examineur
R. ISSAADI	Professeur, U. Blida	Rapporteur

Blida, Octobre 2011

قمنا باصطناع مزيج من اكاسيد مختلطة (VO_x/Al_2O_3) بنسب مولية مختلفة باستخدام طريقتي التثريب الرطب و الترسيب المتزامن للمحاليل كلور هيدرات الألمنيوم و أحادي فنادات الامونيوم في وسط قلوي بمحلول الامونياك (NH_4OH) ثم كلسنتها في درجة 500° مئوية. تم تحديد خصائص هذه المواد الصلبة بواسطة التحليل الطيفي ، المجهر الالكتروني، وكذا عن طريق قياس النشاط التحفيزي في تفاعل تحلل الأيزوبروبانول. و قد أظهرت هذه المحفزات المحضرة بكلا الطريقتين نفس البنية تقريبا مع توزيع أفضل لتلك المحضرة عن طريق التثريب الرطب.

أثناء عملية تحليل الأيزوبروبانول كل هذه الاكاسيد تقود إلى تكون اوليفينات عن طريق فصل جزيء مائي و إلى تكون الأسيتون عن طريق فصل جزيء هيدروجين. برهنت هذه النتائج أن المواد المصنعة لها خواص حمضية وقاعدية في نفس الآن.

إن ارتفاع النسبة V/Al وكذا درجة حرارة التفاعل يؤدي إلى ارتفاع نشاط و انتقائية الاوليفينات الموافق لفصل جزيء مائي أي تطور الخواص الحمضية لسطح الاكاسيد المختلطة (VO_x/Al_2O_3).

RESUME

Des oxydes mixtes $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec différents rapports molaires V/Al sont synthétisés par imprégnation humide et par co-précipitation à partir de solutions de chlorure d'aluminium hydraté et de métavanadate d'ammonium en milieu alcalin à l'aide d'une solution d'ammoniaque NH_4OH et calcinés à 500°C . Ces solides sont caractérisés par spectroscopie IR, microscopie électronique à balayage et par la mesure de l'activité catalytique dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. **Nous avons montré** que les catalyseurs préparés par les deux méthodes ont présentés pratiquement la même structure avec une dispersion peu élevée pour l'imprégnation que pour la co-précipitation.

Dans la décomposition de l'isopropanol, tous ces oxydes conduisent par déshydratation à la formation de l'oléfine correspondante et par déshydrogénation à la formation de l'acétone. Ce résultat confirme que les matériaux synthétisés présentent des propriétés acido- basiques. L'augmentation du rapport V/Al ainsi que de la température de réaction favorise l'augmentation de réactivité et la sélectivité en oléfine correspondante par déshydratation et donc les propriétés acides de la surface des oxydes mixtes $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

ABSTRACT

Mixed oxides $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ of various molar ratios V/Al are synthesized by wet impregnation and by coprecipitation starting from solutions of chloride hydrated aluminum and métavanadate of ammonium in alkaline medium using the ammonia (NH_4OH) and calcined at 500°C . These solids are characterized by IR spectroscopy, electronic scan microscopy and the measure of the catalytic activity in the decomposition reaction of the isopropanol. It is shown that the catalysts prepared by the two methods practically had the same structure with a dispersion relatively low for the impregnation than the coprecipitation.

In the decomposition of the isopropanol, all these oxides lead by dehydration to the formation of corresponding olefin and by dehydrogenation to the formation of acetone. This result confirms that the synthesized materials present acid-bases properties. The increase of the V/Al ratio and the reaction temperature promotes the reactivity increasement and the olefin formation by dehydration and the acid properties of the mixed oxides $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur R. Issaadi, Professeur à l'université de Blida.

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 prodigué, pour son aide technique et scientifique.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M^{elle} S. Benomar Doctorante à l'université de Blida pour m'avoir encadré et guidé comme co-promotrice, pour les informations et la bibliographie qu'elle m'a fournie, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Madame N. BOUCHENAFa maître de conférence A en acceptant de présider le jury.

Mes remerciements vont également aux enseignants A. DJALAB et Z. CHEMAT de l'université de Blida, pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont collaboré à l'accomplissement de ce travail. Je pense en particulier à Monsieur SOUAMI du centre de recherche nucléaire d'Alger pour l'analyse de microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).

Je remercie en particulier Mr B. BENHALIMA et M^{me} N.TERADI KEBIR du laboratoire d'analyse du département de chimie industrielle pour leur aide dans l'analyse des produits par chromatographie en phase gazeuse.

Je remercie également Mr S. ABBAS du laboratoire d'analyse du département de chimie, pour son aide dans l'analyse des produits par spectroscopie infrarouge.

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	9
CHAPITRE I: GENERALITES SUR LA CATALYSE ET LES CATALYSEURS	
I.1. Généralités	12
I. 2. Recherche d'un nouveau catalyseur	12
I. 2.1. Rappels des propriétés d'un catalyseur: Définition et détermination	12
I. 2.2. Préparation des catalyseurs	16
I. 3. Les catalyseurs supportés	17
CHAPITRE II: LES OXYDES DE METAUX ACIDES EN CATALYSE	
Introduction	20
II.1. Généralités sur les catalyseurs solides acides	20
II.1. 1. Définition et classement des solides acides	21
II.2. Principes de mesure des propriétés acides sur la surface des solides	22
II.3. Les oxydes de métaux acides en catalyse	22
II.4. Cas de l'oxyde de vanadium	23
II.4.1. Structure moléculaire d'oxyde de vanadium à l'état solide	25
II.4.2. Récents développements	27
II.5. Les sites acides de surface de Bronsted et de Lewis des oxydes de métal supportés en alumine.	28

**CHAPITRE III:
LA DECOMPOSITION DE L'ISOPROPANOL**

Introduction	29
III.1. Mécanisme de la réaction	30
III.2. Récents développements	31

**CHAPITRE IV:
PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS**

IV.1. Préparation des catalyseurs	33
IV.1.1. La méthode de l'imprégnation humide	33
IV.1.2. La méthode de co-précipitation	34
IV.1.3. Le traitement thermique	35
IV.2. Techniques de caractérisation	35
IV.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge	35
IV.2.3. Analyse par dispersion de l'énergie (MEB- EDX)	36
IV.2.4. Test catalytique : Réaction de décomposition de l'isopropanol	36
IV.2.4. 1. Mode opératoire	36
IV.2.4. 2. Paramètres caractérisant l'activité du catalyseur	38

CHAPITRE V:

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1 Caractérisation des catalyseurs	43
V.1.1. Spectroscopie infrarouge	43
V.1.2. Analyse par dispersion de l'énergie	46
V.2. Activité catalytique dans la conversion de l'isopropanol	48
CONCLUSION	59
APPENDICES	
A. LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	61
B. TESTS DU CHOIX DE LA COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE	62
REFERENCES	64

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Fig. I.1 : Différentes étapes d'une réaction en phase gazeuse en catalyse hétérogène	13
Fig. II.1 : L'importance de vanadium dans les catalyseurs supportés a base d'oxydes de métaux	24
Fig. II.2 : La structure moléculaire de V^{5+} en V_2O_5 cristallin indiquant trois différentes distances de la liaison V-O.	26
Fig.II.3 : les configurations moléculaires possibles pour les oxydes de vanadium supportés	26
Fig. IV.1 : Procédé d'imprégnation humide à l'échelle du laboratoire	34
Fig. IV.2 : Procédé de co-précipitation à l'échelle du laboratoire	34
Fig.IV.3 : Le processus de calcination (oxydation) des catalyseurs	35
Fig. IV.4 : Schéma du dispositif expérimental	37
Fig. IV.5 : Shéma du bilan de matière	38
Fig. V.1 : Spectres FTIR des catalyseurs VO_x/Al_2O_3 préparée par imprégnation avec l'alumine	43
Fig. V.2 : Spectres FTIR des catalyseurs VO_x/Al_2O_3 préparée par co-précipitation avec l'alumine.	44
Fig. V.3 : Spectre d'émission d'énergie d'un grain de VO_x/Al_2O_3 préparé par co-précipitation.	47
Fig. V.4 : Spectre d'émission d'énergie d'un grain de VO_x/Al_2O_3 préparé par imprégnation	47
Fig. V.8: Droites d'ARRHENIUS obtenus dans la conversion de l'isopropanol.	49
Fig. V.5 : Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs imprégnés VO_x/Al_2O_3 en fonction de la température de réaction.	51
Fig. V.7 : Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs co-précipités VO_x/Al_2O_3 en fonction de la température de réaction.	55
Fig. V.9 : Structure moléculaire d'un catalyseur d'oxyde vanadium supporté.	58

Tableau 1.1 : Classification des catalyseurs solides.	14
Tableau. II.1 : Les processus catalytiques industriels qu'utilisent les oxydes de vanadium.	24
Tableau V.1 : Positions et attributions des bandes d'absorption infrarouge des catalyseurs VO _x /Al ₂ O ₃ .	45
Tableau V.2 : Analyse par dispersion d'énergie d'un grain d'oxyde mixte 10%.VO _x /Al ₂ O ₃ .	48
Tableau V.3 : Energies d'activation de la conversion de l'isopropanol	50
Tableau V.4 : Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs imprégnés VO _x /Al ₂ O ₃ .	50
Tableau V.5 : Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs coprécipités VO _x /Al ₂ O ₃ .	53
Tableau V.6 : Effet de la méthode de préparation sur la conversion globale et sélectivité des catalyseurs VO _x /Al ₂ O ₃ : température de réaction : 140°C	56
Tableau V.7: Effet de la méthode de préparation sur la conversion globale et sélectivité des catalyseurs VO _x /Al ₂ O ₃ : température de réaction : 260°C.	56

INTRODUCTION

La catalyse est la pierre angulaire de l'industrie chimique. Près de 80 % des procédés que l'industrie chimique a mis en œuvre font appel à la catalyse, notamment hétérogène. En augmentant substantiellement la vitesse des transformations chimiques et en améliorant la sélectivité de la réaction vers le produit recherché, la catalyse accroît considérablement la capacité de production des unités industrielles. Cette augmentation de productivité permet de diminuer les dimensions des unités de production, d'où une économie dans l'investissement et de matières premières. 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 ouvertes par la catalyse pour améliorer les procédés chimiques sont grandes.

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes simples et mixtes. La catalyse par ces matériaux est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes utilisés dans diverses applications. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports (Ex. : Mo/TiO₂-Al₂O₃) soit directement comme catalyseurs (Ex. : V₂O₅-Al₂O₃) domaine qui nous intéresse plus particulièrement.

Parmi ces oxydes mixtes, on trouve l'oxyde de vanadium supporté sur l'alumine. Le vanadium est un métal de transition couramment rencontré en catalyse hétérogène d'oxydation ménagée. La modification des propriétés catalytiques du pentoxyde de vanadium en le dispersant sur la surface d'un autre oxyde est à la base du développement d'une importante classe de catalyseurs: les monocouches d'oxydes de vanadium. De nouvelles interfaces et par conséquent de nouveaux sites actifs peuvent être générés sur ces systèmes catalytiques.

L'existence de différents oxydes de vanadium sur différents supports a été l'objet de plusieurs études. En général, l'influence des paramètres tels que la méthode de préparation, la nature du support, la teneur en phase active, et le traitement thermique (calcination après imprégnation) peut influencer fortement sur la surface et les propriétés catalytiques de systèmes d'oxyde de vanadium supporté.

Il est bien connu que les propriétés acido-basiques et les propriétés redox que développent les catalyseurs oxydes de métaux sont les plus importantes. Pour cela, de nombreuses techniques pour caractériser ces propriétés sont disponibles : la spectroscopie Infrarouge et la RMN restent les plus utilisées, mais on trouve aussi la TPD, le microcalorimétrie, etc. A partir de ces techniques, on peut obtenir la nature, le nombre ou encore la force des sites. L'acidité a fait l'objet de beaucoup d'études, mais la basicité reste beaucoup moins connue. Plus récemment, des réactions modèles, qui permettent d'estimer simultanément l'acidité et la basicité dans certains cas, ont été développées. Les réactions modèles permettent, en plus des propriétés acido-basiques, de déterminer l'activité initiale, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs ; et les conditions de caractérisation sont plus proches de la catalyse.

La déshydratation des alcools est un test catalytique très utilisé dans l'étude comparative de l'acidité des divers catalyseurs oxydes, du fait que la vitesse de cette réaction est directement proportionnelle à cette acidité.

D'une façon générale, nous avons utilisé la déshydratation de l'isopropanol comme réaction test pour comparer l'acidité de différents catalyseurs.

L'objet de ce travail est la synthèse, la caractérisation et l'étude de la réactivité catalytique des oxydes mixtes : **VOx déposés sur alumine**, et la détermination de l'effet de la méthode de préparation, du taux de la phase active, et de la variation de la température de la réaction sur les propriétés catalytiques des solides préparées. Cette étude est réalisée en utilisant comme réaction test la réaction de transformation de l'isopropanol sur les catalyseurs d'oxyde de vanadium supportés sur alumine préparés par deux méthodes (l'imprégnation et la co-précipitation.) à des taux molaires d'oxyde de vanadium de (3%, 6% et 10%) et à différentes températures de réaction.

Ce mémoire se divise en deux parties décrits comme suit :

Une partie théorique dans laquelle nous présentons l'étude bibliographique effectuée. Cette partie est subdivisée en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à des généralités sur la catalyse et les catalyseurs. L'intérêt de la catalyse acide et le rôle joué par les catalyseurs acides à base des oxydes de métaux sont développés dans le chapitre 2 dans lequel on a pris le cas de l'oxyde de vanadium supporté et les récents développements liés aux oxydes de métaux mixtes et/ou modifiés. Le troisième chapitre de cette revue bibliographique est réservé à la réaction de la décomposition de l'isopropanol comme test catalytique des catalyseurs acides.

Une partie expérimentale dans laquelle nous exposons, la préparation de nos catalyseurs, leur caractérisation et enfin les tests catalytiques effectués sur ces derniers. Cette partie expérimentable sera complétée par une discussion générale des résultats et les conclusions aux quelles nous avons abouti à l'issue de ce travail.

I.1. Généralités

Sur le plan fondamental, on considère un catalyseur comme un composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible, un effet accélérateur et un effet d'orientation ; il doit, de surcroît, se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut, par conséquent, modifier l'équilibre thermodynamique.

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, la catalyse impliquée est **homogène** ; lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle, la catalyse correspondante est qualifiée **d'hétérogène** ; dans la majorité des cas que recouvre la catalyse hétérogène, le catalyseur est un solide et c'est par contact avec ce solide que se transforment les réactifs gazeux ou liquides d'où l'expression « **catalyse par contact** » que l'on utilise encore pour désigner la catalyse hétérogène.[1]

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).

Cette situation entraîne certains avantages propres à la catalyse hétérogène :

- Le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel. donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement irréversible. De ce fait. il permet de limiter les rejets polluants.
- Le catalyseur solide est moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc.).[2]

Les phénomènes d'adsorption et de désorption jouent un rôle prépondérant. Le mécanisme de la réaction est caractérisé par sept points :

- 1) diffusion des réactifs par la couche externe au surface de catalyseur (diffusion externe).
- 2) diffusion des réactifs dans les pores (diffusion interne).
- 3) adsorption des réactifs sur la surface interne des pores.
- 4) réaction chimique sur la surface de catalyseurs.
- 5) désorption des produits de la surface de catalyseur.
- 6) diffusion des produits hors des pores
- 7) diffusion des produits loin de catalyseur par la couche externe et par la phase gazeuse.

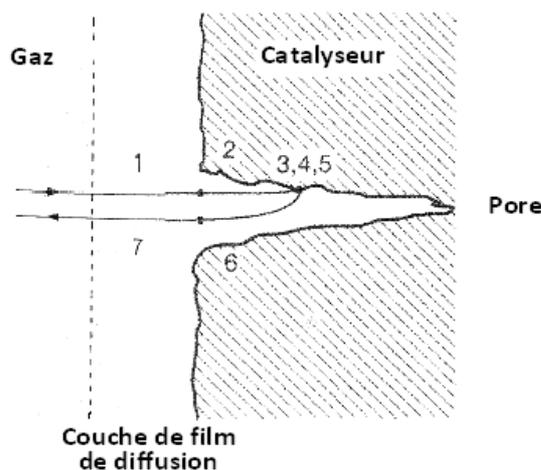


Figure I-1. Différentes étapes d'une réaction en phase gazeuse en catalyse hétérogène [3]

Les catalyseurs solides peuvent être regroupés dans des classes où se retrouvent des types de composés qui sont susceptibles de catalyser des réactions diverses (voir tableau1) C'est ainsi que l'on peut distinguer :

Les métaux : il s'agit du fer, du nickel, du cobalt, du platine, du palladium, dont l'action consiste le plus souvent à mobiliser des atomes d'hydrogène pour catalyser les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation ou d'hydrogénolyse.

Les oxydes métalliques : on distingue deux classes

1. 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.
2. Les oxydes métalliques dont le réseau cristallin est parfaitement stœchiométrique et pour lesquels la température ou toute autre action ne modifie pas la conductivité électrique ; on les nomme oxydes isolants [4].

Tableau1.1 : Classification des catalyseurs solides [1]

CLASSES DE SOLIDES	FAMILLES DE RÉACTIONS	EXEMPLES
1. Métaux (conducteurs)	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses Oxydations (synthèse de NH ₃)	Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd Ir, Pt Ag, Cu, Zn
2. Oxydes et sulfures métalliques (semi-conducteurs)	Oxydations Réductions Déshydrogénations Cyclisations Hydrogénations Désulfurations Désazotations	NiO, CuO, ZnO CoO, Cr ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , MoO ₃ , etc. ... WS ₂ , MoS ₂ Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈
3. Oxydes isolants et acides	Hydratations Déshydratations Isomérisations Polymérisations Alkylation Cracking etc.	Zéolites échangées SiO ₂ – Al ₂ O ₃ SiO ₂ – MgO Al ₂ O ₃ + (Cl ou F) Acides supportés, etc.

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 m²/g)- sera plus élevée.

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 [4].
- 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. L'empoisonnement et l'encrassement sont considérés comme réversibles.

I. 2. Recherche d'un nouveau catalyseur

La chimie du solide a fait d'énormes progrès ces dernières années qu'il est à priori aisé de choisir des produits d'addition "prometteurs". Cependant, comment obtenir un catalyseur à partir de ces solides? Quel cheminement exige cette recherche?

Les qualités principales d'un catalyseur sont:

l'activité, la sélectivité et la stabilité.

Pour qu'un solide soit utilisable il faut, que ces trois qualités coexistent pratiquement, qu'elles soient supérieures ou égales à celles des catalyseurs en service actuellement dans l'industrie et que l'on arrive à le produire de façon économique.

Comment développer ces critères de choix?

I. 2.1. Rappels des propriétés d'un catalyseur: Définition et détermination

Parmi les propriétés que doit posséder un catalyseur, on distingue les propriétés fondamentales, dites qualités principales, qui sont: l'activité, la sélectivité et la stabilité; et les propriétés dites secondaires telles que: la régénérabilité, la reproductivité et les caractéristiques morphologiques, mécaniques et thermiques. [5].

a- L'activité:

Pour une réaction donnée, l'activité d'un catalyseur est la vitesse de cette réaction. Cette vitesse peut être rapportée à l'unité de masse du catalyseur ou à l'unité de surface du catalyseur. Selon le cas, on parle d'activité spécifique (mole/h.g) ou d'activité intrinsèque (mole/h.m²).

Lorsque l'expression de la vitesse est connue, la vitesse est caractérisée par la valeur de la constante de vitesse globale: dans le cas contraire, cette activité peut s'exprimer en termes de conversion.

Une grande activité se traduit par:

- une production élevée,

- un réacteur de faible volume,
- la mise en œuvre d'une faible quantité de catalyseur.

b- La sélectivité:

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré en inhibant les réactions parasites.

La texture du catalyseur et La répartition poreuse, par une plus ou moins grande diffusion interne dans les pores, peuvent faire varier la sélectivité.

c- La stabilité:

La stabilité traduit l'évolution du catalyseur dans le temps. La stabilité est parfois liée à la sélectivité puisque le dépôt de coke par exemple, est la conséquence d'une mauvaise sélectivité.

D'autres critères essentiels doivent aussi être pris en compte tels que :

- le prix de revient,
- la reproductibilité.

Remarque :

Il est à noter que ces qualités principales ne peuvent être déterminées qu'en étudiant le catalyseur en fonctionnement. [5].

Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé :

- la morphologie (forme et dimension des grains),
- la résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté),
- la porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores),
- les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur).

I. 2.2. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs solides sont aujourd'hui des produits très élaborés, souvent très complexes, obtenus à partir de produits chimiques commercialement disponibles ; la majeure partie des catalyseurs industriels sont préparés selon un enchainement donné qu'on peut regrouper selon trois grandes catégories caractérisées par la nature des produits obtenus

- les catalyseurs massiques;
- les catalyseurs imprégnés sur supports préformés ;
- les catalyseurs malaxés-agglomérés.

Dans notre travail, nous tenons un grand intérêt pour la famille des catalyseurs supportés, car elle est le type la plus utilisée dans différents travaux effectués en catalyse hétérogène.

I. 3. Les catalyseurs supportés

I. 3.1. Définition

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci [6].

I. 3.2 Intérêts

L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées. L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté.

I. 3.3 Contraintes

Le matériau catalytique préparé devra répondre à certaines exigences concernant les éléments actifs :

- leur répartition en tailles
- leur dispersion au sein du support.

Le but est donc d'obtenir une surface active la plus grande possible avec une très faible teneur en métal et donc une très petite taille des éléments. Il est à noter que ceci sera d'autant plus vrai que les métaux concernés seront des métaux nobles (Rh, Pd, Pt, Ir,...) lesquels sont assez coûteux. [6].

I. 3. 4. Préparation

I. 3. 4.1) Méthodes de préparation

a) Introduction

La synthèse d'un catalyseur se fait en deux étapes: la préparation du précurseur suivie de sa réduction. Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté selon la nature du support et celle du produit recherché. Chaque procédé de synthèse présente des avantages et des inconvénients. Les techniques les plus répandues sont : la méthode d'imprégnation, co-précipitation et précipitation.

b) Méthode d'imprégnation

Le principe de cette méthode d'imprégnation pendant une certaine période consiste à effectuer un mouillage d'un support solide avec une solution de sel métallique appelée précurseur, [7] suivi du séchage et de la calcination.

Selon le rapport volume de la solution contenant le précurseur au volume poreux, deux méthodes peuvent être distinguées :

- **Le mouillage sans interaction** ou « incipient – witness ». Dans cette méthode le volume de la solution du précurseur est inférieur au volume poreux du support.
- **Le mouillage avec interaction** ou « wet-soaking ». Ici le volume de la solution contenant le précurseur est supérieur à celui des pores du support. [8].

c) Méthode de co-précipitation

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de co-précipitation est préférée. Elle consiste à mélanger en solution un sel métallique à un composé se convertissant en support. Les résidus sont des précipités (hydroxydes, silicates, nitrates, carbonates,...), qui se transforment en oxyde après lavage et calcination [8].

d) Méthode de précipitation

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu [9].

Ces procédés nécessitent une série de différentes opérations unitaires dont les principales sont:

- la séparation,
- la calcination,
- la mise en forme.

I. 3. 4.2. Séparation

La décantation, filtration, centrifugation et lavage : ces techniques permettent la séparation de solides à partir d'une solution mère. La technique choisie dépendra de la taille des particules.

Le séchage : il permet d'éliminer le solvant, le plus souvent l'eau, des pores du solide. Là encore, cette étape sera facile dans le cas d'une précipitation et plus compliquée avec un gel et surtout avec un floculat car il présente une forte teneur en eau (supérieure à 90% dans certains cas).

I. 3. 4.3. Calcination

La calcination correspond à un traitement thermique effectué après le séchage et permet, selon les cas, l'activation ou la réduction du précurseur métallique. Les paramètres réactionnels de cette étape sont la durée, la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante. Ils peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. La calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction.

I. 3. 4.4. Mise en forme

Par la technique de préparation de catalyseur dite « en masse » le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre constituée d'un mélange de fines particules. Son utilisation en catalyse à l'échelle industrielle nécessite une étape de mise en forme qui sert à modifier la taille des grains du catalyseur. Cette opération peut être mise en œuvre selon trois procédés : la granulation, le compactage, l'extrusion.

Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique portant sur les catalyseurs acides à base d'oxydes de métaux. Il est divisé en deux parties :

- la première concerne des généralités sur les catalyseurs acides,
- la deuxième concerne les différents travaux effectués dans le domaine de la catalyse des oxydes de métaux acides et notamment le cas de l'oxyde de vanadium.

II.1. Généralités sur les catalyseurs solides acides

Les solides acides ont été intensivement employés comme catalyseurs ou supports de catalyseur dans la chimie du pétrole et les synthèses organiques pendant longtemps. L'utilisation de ces catalyseurs fournit plusieurs avantages comparés à l'utilisation des catalyseurs liquides acides :

- 1) l'activité et la sélectivité catalytiques élevées sont fréquemment observées;
- 2) les catalyseurs solides acides ne corrodent pas les installations utilisés;
- 3) l'utilisation répétée des catalyseurs acides solides est possible ;
- 4) la séparation d'un catalyseur acide solide d'un mélange de la réaction est facile.

L'importance des acides solides comme catalyseurs a causé une étude étendue et quantitative de la propriété acide sur les surfaces de catalyseur, la structure des sites acides, et leur action catalytique, pendant les trente dernières années. Sur la base de la connaissance accumulée des acides solides, il devient possible de concevoir et développer les catalyseurs acides solides fortement actifs et sélectifs pour des réactions particulières. [10].

Récemment, beaucoup de types de solides bases ont été trouvés et employés comme catalyseurs pour différentes réactions. La nature des sites basiques a été élucidée dans quelques cas. Les avancées dans l'étude des catalyseurs solides bases mènent au succès dans l'interprétation de l'action catalytique en termes de catalyse bifonctionnelle d'acide-base. En fait, quelques solides acides sont connus pour présenter les propriétés plus ou moins fondamentales, alors que quelques solides basiques ont les propriétés acides dans une certaine mesure.

Les acides solubles tels que les halogénures d'aluminium, les acides sulfuriques et phosphoriques ont constitué la première génération des catalyseurs utilisés dans les

transformations catalytiques des hydrocarbures saturés, oléfiniques et aromatiques. Cependant leur utilisation est limitée par leur instabilité chimique, leur aspect non économique et le souci de protection de l'environnement, et ce n'est qu'avec la découverte des catalyseurs acides solides que les réactions acides ont connu un grand essor.

II.1. 1. Définition et classement des solides acides

D'une manière générale, un solide acide peut être considéré comme un solide sur lequel un indicateur coloré change de couleur ou un solide sur lequel une base est adsorbée chimiquement. Plus rigoureusement, suivant la définition de Bronsted et de Lewis, un acide solide a tendance à libérer un proton ou à accepter une paire d'électrons, tandis qu'un solide basique a tendance à accepter un proton ou à donner une paire d'électrons. En accord avec la définition ci-dessus, une liste résumant les acides solides est donnée en dessous [11].

Le premier groupe des acides solides comprend naturellement les argiles minérales et de nombreux types de zéolithes synthétiques. Les constituants principaux sont la silice et l'alumine. Les acides solides bien connus, les silicates d'aluminium synthétiques sont présents dans le 7^e groupe qui comprend également de nombreux mélanges d'oxydes dont les propriétés acides et catalytiques ont été découvertes récemment. Dans le 5^{ème} et 6^{ème} groupe sont inclus de nombreux composés inorganiques tels que mélange d'oxydes sulfites, sulfates, nitrates, phosphates et halides.

1-Argiles minérales naturelles : kaolinites, bentonite, attapulgite, montmorillonite, clarite, zeolites (X, Y, H-ZSM etc.) et argiles échangées.

2-Acides imprégnés : H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH , imprégnés sur silice, alumina ou terre diatomée.

3-résine échangeuse de cation

4- charbon traité à 573K

5-Oxydes de métaux et sulfites : ZnO , CdO , Al_2O_3 , CeO_2 , ThO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , PbO , As_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , CdS , ZnS .

6-Sels de métaux : $MgSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $CuSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, Al_2PO_4 , $CrPO_4$, $FePO_4$, $CuCl$, $TiCl_3$, $SnCl_2$, $AgClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$...etc.

7-Oxydes mixtes: $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-ZrO_2 , SiO_2-BeO , $Al_2O_3 -TiO_2$, , **$Al_2O_3-V_2O_5$** , TiO_2-CdO , $MoO_3-CoO-Al_2O_3$, TiO_2-SiO_2-MgO , $MoO_3-Al_2O_3-MgO$, hétéropolyacides...etc. [10]

II.2. Principes de mesure des propriétés acides sur la surface des solides

Une complète description des propriétés acides des surfaces des solides requiert la détermination de la force, du nombre et de la nature des sites acides.

Pour cela, Il existe différentes techniques pour caractériser l'acido-basicité de solides :

- **Des méthodes globales**, qui permettent de déterminer l'acido-basicité totale par rapport à une échelle de référence sans distinguer les sites. On trouve les titrages avec les indicateurs colorés de Hammett, l'adsorption de sondes suivies par microcalorimétrie et désorption en température programmée (DTP).

- **Des méthodes spécifiques**, directes ou indirectes, qui distinguent les sites, acidité de Lewis et de Brønsted par exemple. La technique la plus utilisée est l'adsorption de molécules sondes suivies par spectroscopie Infrarouge. On trouve également la RMN ou encore la RPE.

Remarque

Toutes ces techniques précédentes présentent l'inconvénient de posséder des conditions de mise en œuvre assez éloignées des conditions d'utilisation en catalyse. L'utilisation de réaction modèle telle que la transformation des alcools permet de pallier à ce problème : en effet les conditions sont plus proches de la catalyse et permet de mieux appréhender les propriétés acido-basiques de catalyseurs. [12].

. 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 [13].

Remarque :

On sera expliqué cette méthode de caractérisation en détails dans le chapitre III.

II.3. les oxydes de métaux acides en catalyse

La catalyse par les oxydes mixtes est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes utilisés dans diverses applications. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports (Ex. : Mo/TiO₂-

Al_2O_3) soit directement comme catalyseurs (Ex. : $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$) domaine qui nous intéresse plus particulièrement. [14]

Il est bien connu que les propriétés acido-basiques et les propriétés redox que développent les catalyseurs oxydes de métaux sont les plus importantes. Ces derniers sont capables d'activer un grand nombre de réactions chimiques telles que : l'alkylation, l'isomérisation, le craquage, l'oxydation, l'éthérisation, l'amination, la déshydratation, l'hydratation, l'aromatization, l'oligomérisation, la polymérisation, l'estérification, etc.

De part les avantages qu'ils présentent par rapport aux liquides (protection de l'environnement, non corrosif, séparation facile des produits liquides de la réaction), les oxydes acides sont appelés à remplacer entièrement les catalyseurs liquides dans les procédés industrielles. En effet, tous les procédés nécessitant une forte acidité pour les catalyser utilisaient des catalyseurs liquides tels que AlCl_3 , FeCl_3 , HF, BF_3 , H_2SO_4 , etc., avec toutes les conséquences que cela pouvait engendrer.

II.4. Cas de l'oxyde de vanadium

Le vanadium est l'un des métaux les plus abondants et largement distribué dans la croûte terrestre et se retrouve dans environ de 152 minéraux différents. Le niveau courant de la production annuelle du vanadium dans le monde est 38.000 tonnes. Au sujet de 80% de la production du vanadium est employé en tant qu'additif en acier, pour qu'il rend l'acier plus résistant aux chocs et vibrations. Le vanadium est également un élément essentiel dans l'industrie aérospatiale. D'autres utilisations de vanadium sont dans la céramique et l'électronique. Les sels de vanadium sont bien connus pour couleurs orange et bleu brillant dans la céramique ou en colorants pour les textiles et le cuir. [15].

L'utilisation non-métallurgique la plus dominante du vanadium est dans la catalyse, qui représente environ 5% de production annuelle de vanadium. **Le tableau II.1** résume quelques processus catalytiques industriels basés sur les oxydes de vanadium. Il est le métal le plus utilisé parmi les catalyseurs à base d'oxyde de métal. L'importance du vanadium en catalyse des oxydes de métaux supportés est présenté par **fig. II.1** Cette figure récapitule le nombre d'articles (exprimés en pourcentage de nombre total des articles) de plusieurs métaux de transition dans le champ de la catalyse d'oxyde de métal, qui peut être trouvé dans la littérature ouverte (La recherche de la littérature est basée sur une recherche abstraite chimique dans la période 1967–2000). [16]

Tableau. II.1 : Les processus catalytiques industriels qu'utilisent les oxydes de vanadium.

Processus industriel	Catalyseur utilisé
- Oxydation de SO ₂ en SO ₃ dans la production de l'acide sulfurique.	V ₂ O ₅
- Oxydation de benzène en anhydride maléique	V ₂ O ₅
- Oxydation de naphthalène en anhydride phtalique	Oxydes de V, Mo
- Oxydation du butène en anhydride phtalique	Oxydes de V, P
- Oxydation de 'o-xylène' en anhydride phtalique	Oxydes de V, Ti
- Réduction sélective de NO _x en NH ₃	V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂

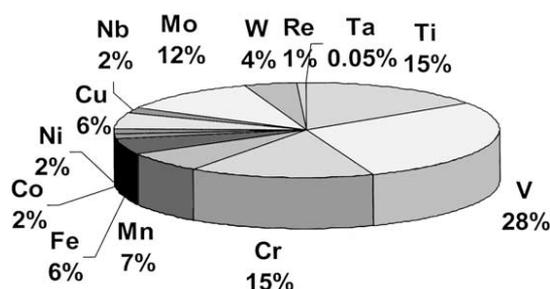


Fig. II.1 L'importance de vanadium dans les catalyseurs supportés a base d'oxydes de métaux

Les structures de surface de vanadium supporté sur différents oxydes sont très différentes de celui de vanadium massif. Les oxydes massifs ne peuvent généralement pas être utilisés dans les procédés industriels, car ils confèrent de pauvre stabilité thermique et résistance mécanique au catalyseur.

Les connaissances fondamentales sur la chimie des oxydes de vanadium supportés est d'une importance clé dans la catalyse hétérogène et les outils spectroscopiques sont nécessaires pour construire cette connaissance. [15]

L'existence de différents oxydes de vanadium sur différents supports a été l'objet de plusieurs études. En général, l'influence des paramètres telles que la méthode de préparation, la nature du support, la teneur en phase actif, et le traitement thermique (calcination après imprégnation) peut influencer fortement sur la surface et les propriétés catalytiques de systèmes d'oxyde de vanadium supporté. [17]

Parmi les supports oxydes étudié en littérature, L'alumine est le plus largement utilisé industriellement comme support catalytique pour plusieurs oxydes de métaux et notamment l'oxyde de vanadium, et qui est aussi le cas pour les catalyseurs préparés au cours de ce travail ($\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Les alumines constituent une famille de matériaux dont l'importance dans le domaine de la catalyse hétérogène est énorme [18]. La chimie de l'état solide de l'oxyde d'aluminium est très complexe, plusieurs phases méta-stables cristallines étant formé dans différentes conditions. Tous ceux-ci se transforment en forme la plus stable thermodynamiquement, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum). L'alumine de transition avec des structures cubiques, notamment γ -alumine, peut être préparée avec une grande surface spécifique. L'interaction entre les espèces de vanadium et le support oxyde à un effet profond sur les propriétés des catalyseurs supportés d'oxyde de vanadium. [17]

II.4.1. Structure moléculaire d'oxyde de vanadium à l'état solide

Les oxydes de vanadium supportés présentent des propriétés chimiques et électroniques, qui sont entièrement différentes de celles trouvées pour le pentoxyde de vanadium non supporté (V_2O_5), en milieu aqueux et à l'état solide.

Pour bien apprécier ces différences, un bref aperçu de la structure moléculaire d'oxyde de vanadium à l'état solide doit être donnée (l'état qui nous concerne beaucoup plus qu'en milieu aqueux surtout en catalyse hétérogène).

Les oxydes de vanadium principaux sont V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et VO . Dans ces oxydes, l'état d'oxydation formel du vanadium diminue de +5 au +2. D'autres composés d'oxyde de vanadium plus exotiques sont des oxydes de valence mélangés, tels que V_3O_5 , V_4O_7 et V_7O_{13} , et ont la formule générale $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$.

V_2O_5 est un **oxyde acide** de couleur orange-rouge, dans laquelle les ions de vanadium sont présents en octaèdres désordonnés. La structure de V_2O_5 est souvent approchée par des rubans zigzagés des pyramides carrée de VO_5 . Chaque atome de vanadium et de ses cinq plus proches voisins oxygène créent VO_5 -pyramides, qui partagent leurs coins, formant des chaînes doublés le long de la *b*-sens. Ces chaînes sont reliées par leurs bords et les couches qui en résultent sont empilés le long de la *c*-sens. En conséquence,

une unité de l'oxyde de vanadium est constituée d'une coordination octaédrique VO_6 , avec trois distances de liaisons vanadium-oxygène distincts (Fig. II.2 et de la fig. II.3d.) [19].

Les ions vanadium est légèrement déplacée du plan de base vers le sommet de la pyramide, ce qui crée une forte et courte liaison $V = O$ (1) de 1,58 Å. la distance $V - O$ (3) en sens inverse est beaucoup plus longue (2,79 Å). Les quatre liaisons $V - O$ (2) dans le plan de base ont une longueur de 1,83 Å. V_2O_5 est seulement légèrement soluble dans l'eau, résultant en une solution jaune pâle avec un certain caractère colloïdal. Il se dissout également dans NaOH pour donner des solutions incolores contenant l'ion vanadate, VO_4^{3-} . Lors de l'acidification, une série complexe de réactions se produisent impliquant la formation de hydroxyanions et polyanions (décavanadate par exemple). Dans les solutions acide très fort, l'ion dioxovanadium ou pervanadyl (VO_2^+) est formé.

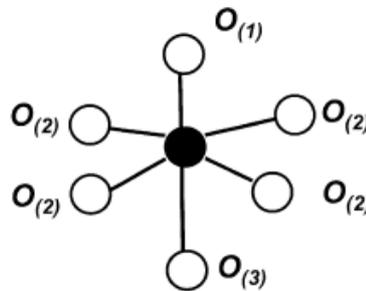


Fig.II.2. La structure moléculaire de V^{5+} en V_2O_5 cristallin indiquant trois différentes distances de la liaison V-O.

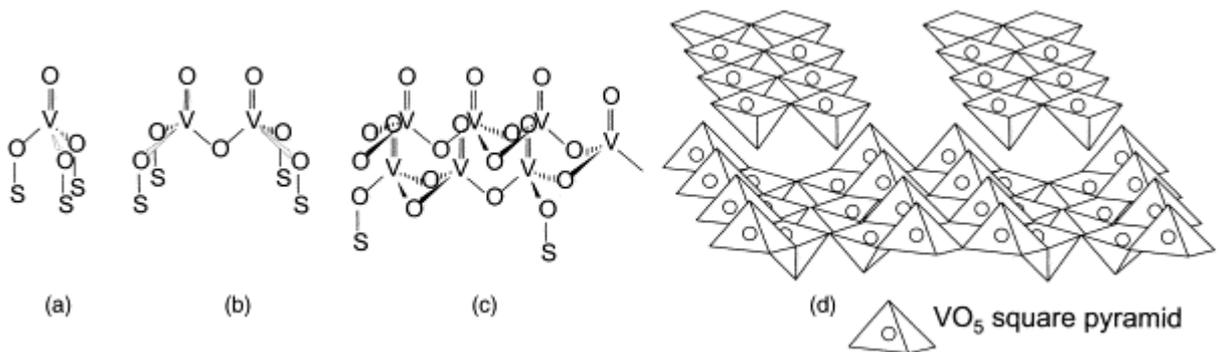


Fig.II.3. les configurations moléculaires Possibles pour les oxydes de vanadium supportés (avec S le cation de support): (a) les espèces isolée d'oxyde de vanadium, (b) les espèces Dimériques d'oxyde de vanadium (c) les chaînes d'oxyde de vanadium à deux dimensions; (d) V_2O_5 cristallin [15].

II.4.2. Récents développements

Pour présenter l'intérêt accordé aux oxydes de vanadium dans les récents travaux de catalyse, voici quelques exemples sont présentés dans ce qui suit :

L'oxyde de vanadium supporté s'est avéré très réactif dans les réactions d'oxydation partielle, ammoxxydation, alkylation, etc, ... [20]. Des supports commerciaux tel que la silice, l'alumine, l'oxyde de titane, la zircone, sont utilisés pour disperser la phase active du vanadium. Ces supports modifiés, possèdent une grande surface, une stabilité thermique, retiennent les propriétés acido-basiques des oxydes modifiés. Il a été prouvé que la phase active du vanadium réagit avec les groupements hydroxyle basiques du support [20].

De leur côté, HANDY et coll. et BAIKER et coll. [21] attribuent l'augmentation de l'activité du catalyseur vanadium supporté sur les oxydes mixtes à la grande surface spécifique des oxydes mixtes permettant l'immobilisation de quantités élevées de la phase active. Ces oxydes mixtes tels que $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ synthétisés chacun par la méthode sol-gel ou la technique conventionnelle de co-précipitation sont également utilisés comme supports pour disperser la phase active du vanadium [22].

Komandur et al. [17] ont étudié l'effet de température de calcination de l'alumine qui est utilisé comme support catalytique sur l'activité des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium dans l'oxydation du méthanol en formaldéhyde. Ils ont suggérés d'après les résultats caractéristiques (TPD, la chimisorption de l'oxygène...) que la diminution de l'acidité des catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ avec l'augmentation de la température de calcination de alumine. Et que l'oxyde de vanadium est soit bien dispersé sur le support d'alumine à plus basse température de calcination. Dont la dispersion s'est avéré diminuer avec la température de calcination de l'alumine due à la transformation de phases : γ - alumine en θ -alumine, δ - alumine, et α - alumine et aussi en raison de la formation de cristallin V_2O_5 à des températures élevées de calcination. L'activité catalytique durant l'oxydation partielle du méthanol à en formaldéhyde est lié à la dispersion du vanadium sur le support d'alumine.

II.5. les sites acides de surface de Bronsted et de Lewis des oxydes de métal supportés en alumine

La distribution des sites acides de Lewis et de Bronsted en surface des catalyseurs d'oxyde de métal supportés en alumine a été intensivement étudiée [23]. I.E. Wachs et al. [24] ont exploité les informations issues des analyses infra rouge des espèces d'oxyde de métal supporté pour déterminer la nature et la concentration des sites acides de surface de Lewis et de Bronsted présents sur ces surfaces avec utilisation de la Pyridine comme molécule typique de sonde dans leurs études IR.

Ils ont trouvé que le support d'alumine possède seulement des sites acides de Lewis (aucun site acide de Bronsted n'est détecté sur les aluminés car il n'y a pas de formation d'ion pyridinium), et les basses concentrations des espèces surfaciques d'oxyde de métal n'affectent pas de manière significative sur le nombre de ces sites. Aux apports élevés des oxydes de métal sur l'alumine, ils ont trouvés ainsi que le nombre de sites acides de surface de Lewis peut sensiblement diminuer et les sites acides de Bronsted de surface sont également présents. Il s'avère qu'il y a une courbe universelle pour le nombre de sites acides de surface de Bronsted puisqu'il dépend seulement de la densité des espèces d'oxyde de métal. Notant que la densité de surface élevée de l'espèce supportée d'oxyde de vanadium en alumine influe sur le nombre le plus élevé de sites extérieurs d'acide de Bronsted. Aux surfaces de monocouche, la fraction de l'espèce d'oxyde de métal possédant l'acidité de Bronsted correspond seulement environ à 5-10% des sites. Ils lui ont proposé que le site acide de Bronsted soit situé sur la liaison M-O du support [23], mais l'évidence spectroscopique directe pour le lieu des sites acides de Bronsted en catalyseurs supportés d'oxyde de métal n'est actuellement pas disponible. L'acidité de Lewis d'oxyde de métal supportés en alumine diminue par rapport à celle du support d'alumine pur. La diminution de l'acidité de Lewis semble suivre la tendance du chargement d'oxyde de métal supporté (atomes/nm²), excepté les catalyseurs d'oxyde de vanadium supportés en alumine où une réduction remarquable de l'acidité de Lewis est observée. [24].

Il est bien établi que dans le cas de catalyseur supporté V₂O₅/Al₂O₃, le nombre de sites acides de Brønsted augmente et le nombre de sites d'acide de Lewis reste constante ou diminue avec la densité de surface de vanadium. [25]

Introduction

De nombreuses techniques de caractérisation acido-basique des catalyseurs acides a base d'oxyde de métal sont disponibles tels que: la spectroscopie Infrarouge et la RMN qui restent les plus utilisées, mais on trouve aussi la TPD, la microcalorimétrie, etc. A partir de ces techniques, on peut obtenir la nature, le nombre ou encore la force des sites. L'acidité a fait l'objet de beaucoup d'études, mais la basicité reste beaucoup moins connue. Plus récemment, des réactions modèles, qui permettent d'estimer simultanément l'acidité et la basicité dans certains cas, ont été développées. Les réactions modèles permettent, en plus des propriétés acido-basiques, de déterminer l'activité initiale, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs ; et les conditions de caractérisation sont plus proches de la catalyse. [12]

La réaction choisie doit être simple, la vitesse initiale doit être facilement mesurable et avec précision, les transformations secondaires doivent être limitées et la réaction ne doit être catalysée que par un seul type de centre actif. En plus de l'étude des propriétés acido-basiques des catalyseurs, les réactions modèles permettent d'estimer leur activité, leur sélectivité et leur stabilité. [12]

La déshydratation des alcools est un test catalytique très utilisé dans l'étude comparative de l'acidité des divers catalyseurs oxydes, du fait que la vitesse de cette réaction est directement proportionnelle à cette acidité [26].

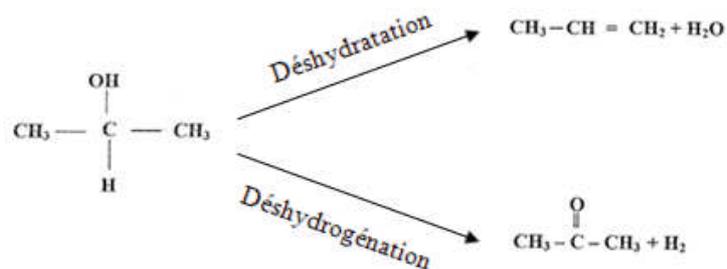
La déshydratation est favorisée lorsqu'il y a présence de sites acides de Bronsted sur le catalyseur et est d'autant plus facile que la classe de l'alcool est élevée (tertiaire > secondaire > primaire).

L'idée d'utiliser donc des alcools de différentes classes 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 [13].

D'une façon générale, on utilise la décomposition de l'isopropanol comme réaction test pour comparer l'acidité de différents catalyseurs.

La réaction s'écrit comme suit :



A l'inverse, la désyhydrogénation 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/Al₂O₃, Pt, Ni, Ru/Al₂O₃, Cu/carbone).

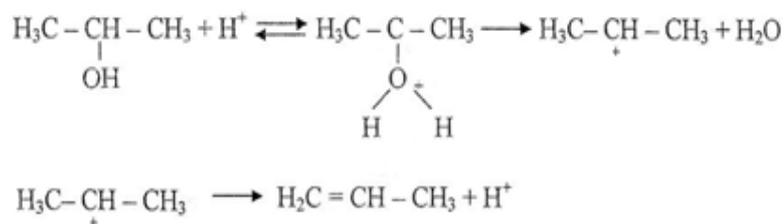
La réaction de décomposition de l'isopropanol semble donc être une bonne méthode d'approche pour l'étude des propriétés acido - basiques des catalyseurs.

III.1. Mécanisme de la réaction

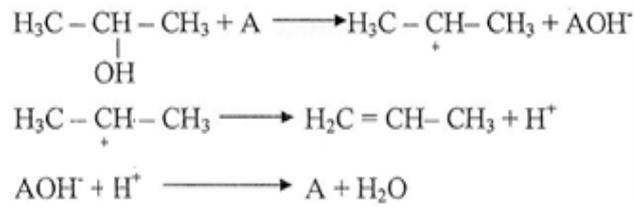
a. mécanisme de la désyhydratation

Le schéma réactionnel proposé [13] suppose que le complexe formé par adsorption de l'alcool sur un site acide de Bronsted est un ion oxonium du type [R₁-CHOH₂⁺-R₂] qui après désyhydratation conduit à la formation de l'eau et d'un ion carbénium [R₁-C⁺-R₂] qui en s'inversant perd un proton et se désorbe en oléfine R₁-C=R₂, ce mécanisme dépend de la nature des sites acides.

Sur un site de **BRONSTED** l'ion carbénium se forme à partir de l'ion oxonium cité comme suit [27]:

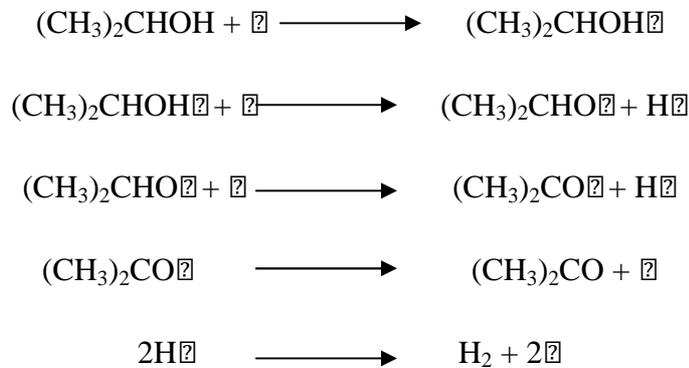


Sur un site de **LEWIS**, le mécanisme s'écrit :



b. mécanisme de la déshydrogénation

Le schéma réactionnel proposé [27] suppose que l'intermédiaire formé par adsorption de l'alcool sur un site redox de la surface du catalyseur est l'isopropoxide [(CH₃)₂CHO] et perde d'un atome d'hydrogène, puis il perd un autre atome d'hydrogène et se désorbe en acétone [(CH₃)₂CO] comme suit :



Avec (□) est le site actif en surface du catalyseur.

III.2. Récents développements

Nous donnons 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.

En étudiant une grande série d'oxydes simples et bimétalliques dans la décomposition de l'isopropanol, AUROUX et GERVASINI ont déterminé [27] la constante de vitesse de réaction et le facteur d'ARRHENIUS pour la déshydratation et déshydrogénation de l'alcool isopropylique. Ils trouvent que le nombre total de sites acides

affecte énormément les paramètres entropiques d'activation, mais que la force acide affecte principalement l'énergie d'activation.

Cependant, par mesure et analyse de la constante de vitesse de réaction, et les coefficients d'ARRHENIUS, les propriétés acido-basiques de surface peuvent être diagnostiquées.

La déshydratation et déshydrogénation de l'isopropanol sont également utilisées pour étudier les propriétés acides du MoO₃ réduit partiellement sous H₂. En effet MoO₃ réduit sous H₂ est plus actif pour la déshydratation que sur zéolite USY. Il a été suggéré sur la base de ces résultats expérimentaux que MoO₃ réduit sous H₂ possède des propriétés bifonctionnelles qui sont responsables pour la grande activité en isomérisation. [13]

Mingwei et coll. [28] ont étudié l'effet de la méthode de préparation sur l'acidité des échantillons des oxydes de vanadium mésoporeux V₂O₅ avec des surfaces élevées par les dissoudre à la première fois dans le soluté de H₂O₂, et la solution a été évaporée à 353 K pour former un gel avec structures en couches. Après avoir été séché dans n-butanol à 353 K, le gel posé intercalé avec n-butanol a été évacué à 673 K pour former le mésoporeux VO₂. Les caractérisations ont prouvé que le mésoporeux VO₂ préparé a possédé des capacités d'acidité et de redox de la surface beaucoup plus fortes que le V₂O₅ traditionnel. En conséquence, elle a montré une activité VO_x-673 (62%) beaucoup plus élevée que V₂O₅ (17%) pour la conversion de l'isopropanol à l'air et à l'oxydation sélective du toluène à l'aldéhyde benzoïque et à l'acide benzoïque de (8.3%) pour V₂O₅ et (15%) pour VO_x-673.

Introduction

Les catalyseurs solides sont aujourd'hui, ainsi que nous l'avons montré des produits très élaborés, souvent très complexes obtenus à partir de produits chimiques commercialement disponibles. La préparation d'un catalyseur impose une connaissance de toutes les étapes du processus pour d'obtenir le catalyseur le mieux optimisé possible.

IV.1. Préparation des catalyseurs

Nos catalyseurs d'oxyde de vanadium supportés en alumine ont été préparés par deux méthodes, à savoir la méthode de l'imprégnation humide et la méthode de co-précipitation.

IV.1.1. la méthode de l'imprégnation humide

La méthode de l'imprégnation humide ou la méthode d'IPATIEF [26] est une méthode très utilisée au laboratoire pour la préparation de catalyseurs supportés, elle consiste à faire une imprégnation du support à l'aide d'un excès de solution de sels précurseurs suivie d'une évaporation lente du solvant et d'un séchage à 100° C pendant 2h.

Cette méthode est préférée lorsque la teneur en métal souhaitée est relativement faible, inférieure à 10%.

le support utilisé est l'hydroxyde d'alumine qui est obtenu par précipitation d'une solution aqueuse de sel de chlorure d'aluminium $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ à 0,5M, par l'ajout d'une solution alcaline NH_4OH à 30% jusqu'à un pH égale à 10. La patte blanchâtre obtenue, est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des ions Cl^- en excès, puis filtré et séché à 110 °C.

La solution précurseur utilisée est obtenue après dissoudre du sel de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 dans l'eau chaude à l'aide d'un bain de sable.

La quantité utilisée des deux solutions dépend des taux d'oxyde de vanadium utilisés (3%, 6% et 10%).cette méthode est présentée dans la figure **IV.1**.

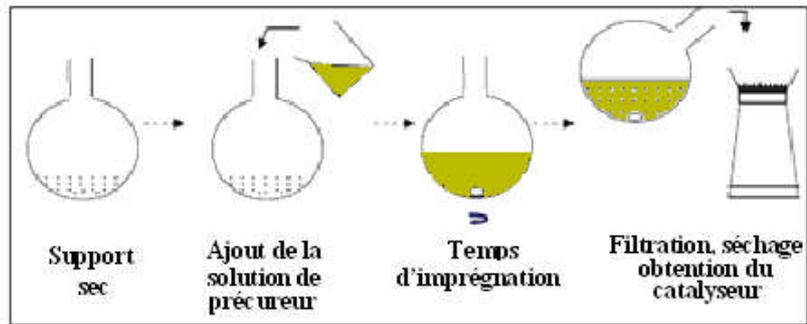


Fig. IV.1. : Procédé d'imprégnation humide à l'échelle du laboratoire

IV.1.2. la méthode de co-précipitation

Ce procédé est en réalité une double précipitation : on obtient d'une manière simultanée le précurseur métallique et le précurseur qui servira à produire le support. Notons que, dans le procédé de co-précipitation, il est important de maintenir constante la valeur du pH de la solution afin de favoriser des précipitations simultanées du support et des éléments actifs tout en évitant des précipitations indépendantes ou consécutives.

L'hydroxyde mixte de vanadium et d'aluminium est obtenu par co-précipitation par l'ajout d'une solution NH_4OH à 30 % au mélange des solutions (NH_4VO_3 et $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentration égales à 0,5 M, jusqu'à un $\text{pH} = 10$. Le gel vert jaunâtre obtenu est lavé à l'eau distillée, afin d'éliminer les ions Cl^- en excès, suivi d'une filtration et d'un séchage à 110°C . Cette méthode est présentée dans la figure 4.2.

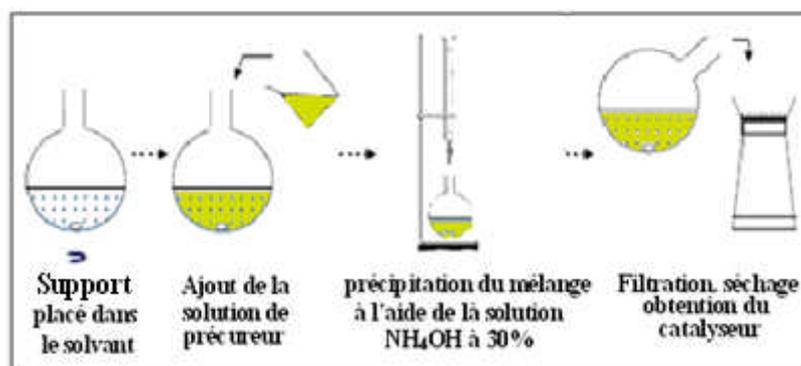


Fig. IV.2 : Procédé de co-précipitation à l'échelle du laboratoire

IV.1.3. Traitement thermique

Les catalyseurs préparés, subissent ensuite l'opération de calcination. C'est une étape d'activation qui permet de transformer l'hydroxyde sous forme d'oxyde par déshydratation et déshydroxylation.

Les catalyseurs préparés sont calcinés à une température fixe de 500°C pendant 5 h, la calcination a été réalisée dans un four électrique à l'air libre avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Le processus de calcination est donné sur la figure 4.3.

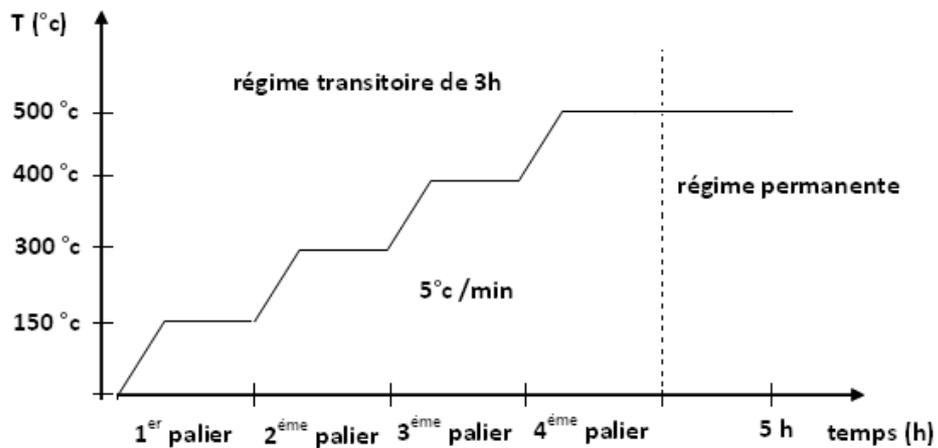


Fig.IV.3. Le processus de calcination (oxydation) des catalyseurs

IV.2. Techniques de caractérisation

Les catalyseurs préparés sont caractérisés par différentes techniques à savoir :

IV.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. Cette technique s'avère très performante pour la détermination des groupes fonctionnels d'un matériau.

L'analyse par spectroscopie infrarouge des catalyseurs préparés a permis de mettre en évidence les différents modes de vibrations des liaisons dans la structure de ces catalyseurs [29].

L'analyse de nos échantillons est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO type FTIR-4100 muni d'un logiciel WINFIRST.

La préparation des pastilles est faite par addition de 250 mg de bromure de potassium KBr à 1mg d'échantillon. Les résultats obtenus sont représentés dans le chapitre 5.

IV.2.3. Analyse par dispersion de l'énergie (MEB-EDX)

On a utilisé la microscopie électronique à balayage couplée à un spectromètre en dispersion d'énergie (MEB-EDX) qui a permis de déterminer la teneur chimique des différents éléments présents en surfaces des échantillons, ce que nous expliquons par la suite :

Les spectres de raies X sont exploités pour réaliser une microanalyse chimique de l'échantillon. Ainsi, quand le spot électronique du faisceau incident tape une microsurface de l'objet, chaque atome du microvolume sous-jacent peut émettre un spectre de RX avec ses raies caractéristiques. La capture et le traitement des RX permettent une analyse en énergie (keV) des raies ce qui conduit à l'identification des atomes présents dans la zone pointée par la sonde. Il va donc être possible pour chaque zone pointée de tracer un spectre dispersif avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. L'interprétation des spectres est facilitée par une base de données qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit [30].

L'analyse de nos échantillons par microscopie électronique à balayage est réalisée à l'aide d'un microscope de type ESEM XL 30 FEG.

IV.2.4. Test catalytique : Réaction de décomposition de l'isopropanol

IV.2.4. 1. Mode opératoire

Les tests catalytiques sont réalisés sur l'isopropanol à des températures de réaction allant de 140 °C à 300 °C et un débit gazeux stabilisé de 5l/h. Le réactif est introduit dans un piège contient de l'eau puis entraîné sous forme de vapeur par un gaz vecteur inerte (Argon) vers le réacteur où se trouve le catalyseur (50mg). Le schéma du dispositif expérimental est schématisé par la figure 4.4. [13]

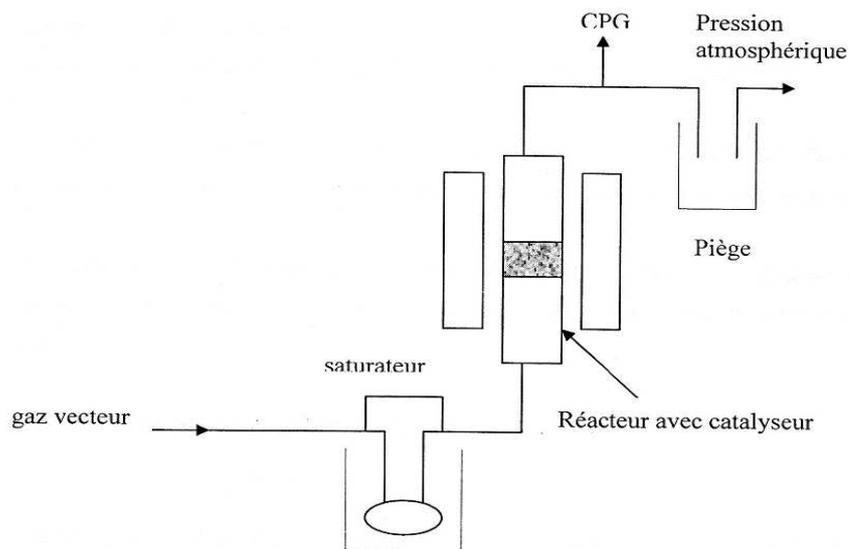


Fig. IV.4 : Schéma du dispositif expérimental

La pression de vapeur du réactif est déterminée par la température du saturateur dans lequel plonge le piège. On a travaillé avec une température du saturateur de 23.8 °c qui correspond à une pression partielle de 40 mm Hg.

Les produits de la réaction sont prélevés sous forme de vapeur à l'aide de microseringues, et analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un CPG Shimadzu type GC 17A muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (FS-CW 20M) de diamètre intérieur 0,25 mm et une longueur 25m. Pour la séparation des produits et des réactifs nous avons fixé les conditions opératoires suivantes :

- température du détecteur = 220°C,
- température de l'injecteur= 200°C.
- débit de gaz vecteur (hélium) de 15 ml/min et une pression de 80 kPascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 2 minutes dans des conditions isothermes à 27 °C. L'analyse quantitative des différents produits se fait par intégration des pics chromatographiques. Pour obtenir une bonne séparation des produits de la réaction, nous avons testés plusieurs colonnes. Les détails de cette partie sont donnés en annexe dans laquelle nous présentons également un exemple de chromatogramme.

IV.2.4. 2. Paramètres caractérisant l'activité du catalyseur

L'activité d'un catalyseur peut s'exprimer à l'aide des expressions suivantes :

a) Taux de conversion de l'isopropanol (α)_t

À l'instant t ; le taux de conversion de l'isopropanol est définie comme étant le rapport entre la quantité d'isopropanol ayant réagi et la quantité d'isopropanol introduite, multiplié par un facteur 100, tel que

$$(\alpha)_t = \frac{\text{Quantité d'isopropanol ayant réagi}}{\text{Quantité d'isopropanol introduite}} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

b) Sélectivité en produit i

On définit une sélectivité vis à vis de produit i à l'instant t par le rapport de la quantité de i formée par la quantité de l'isopropanol multiplié par un facteur 100.

$$S_i = \frac{\text{Quantité de produit i formé}}{\text{Quantité d'isopropanol ayant réagi}} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

c) la vitesse globale de la réaction

Soit un réacteur opérant à flux continu F dans des conditions isobares et isothermes. Le flux reste constant dans le réacteur et il n'y a ni diffusion ni convection, il ne s'établit qu'un gradient de concentration le long du réacteur [31];

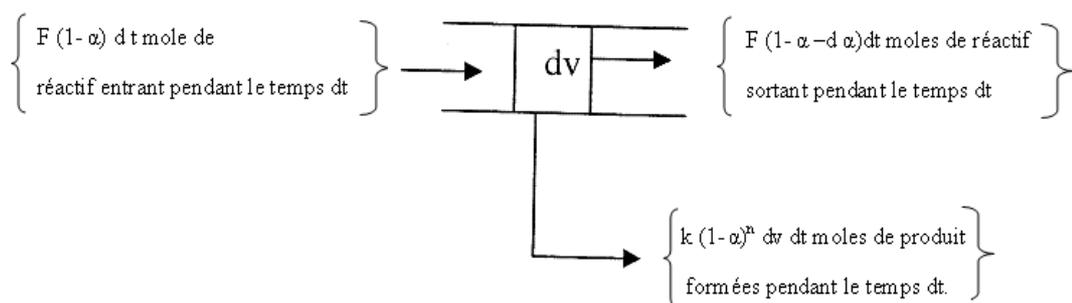
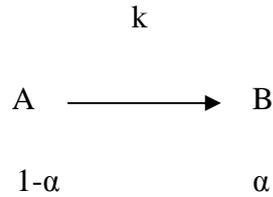


Fig. IV.5 : Schéma du bilan des matières

Soit un élément dv dans ce réacteur et supposons pour simplifier, que la vitesse de réaction ne dépend que d'un seul réactif.



k est la constante de vitesse, α est le nombre de mole de produit formé pour une réaction d'ordre n , la vitesse de disparition de la substance A est :

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad \text{ou} \quad r_A = \frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (\text{IV.3})$$

la vitesse de disparition du réactif dans un volume dv est donc :

$$r_A dv = k(1-\alpha)^n dv \quad (\text{IV.4})$$

Après un certain temps, un état stationnaire s'établit c'est à dire qu'il n'y a pas de modification, avec le temps de la concentration du réactif dans l'élément de volume dv et les 03 processus décrits dans le schéma ci-dessus, interviennent : molécules de réactif entrant, molécules de réactif sortant, molécules transformées par la réaction chimique. L'équation de l'état stationnaire est obtenue alors en égalant la vitesse d'entrée du réactif (processus 1) à la somme des vitesses de sortie (processus 2 et 3) soit :

$$F(1-\alpha) dt = F(1-\alpha - d\alpha) dt + k(1-\alpha)^n dv dt \Rightarrow \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{k}{F} dv \quad (\text{IV.5})$$

Soit w la masse de catalyseur traversé par l'hydrocarbure :

$dw = \rho dv$ et en incorporant ρ dans k , on obtient la formule suivante :

$$\frac{d\alpha}{k(1-\alpha)^n} = \frac{dw}{F} \quad \text{ou encore} \quad \frac{d\alpha}{r_A} = \frac{dw}{F} \quad (\text{IV.6})$$

En supposant que l'ordre par rapport à l'hydrocarbure est égal à 1 ($n = 1$) L'équation (1) devient alors

$$\frac{d\alpha}{1-\alpha} = k \frac{dw}{F} \quad (\text{IV.7})$$

Après intégration entre 0 et α_T ; il vient que

$$-\ln(1-\alpha_T) = k \frac{w}{F} \quad (\text{IV.8})$$

Dans le cas d'une réaction irréversible, deux cas peuvent se présenter

1^{er} cas : α est faible \Rightarrow

$$-\ln(1 - \alpha_T) = -\alpha_T \quad (\text{IV.9})$$

La vitesse de la réaction s'identifie alors à la constante de vitesse k et elle serait égale à

$$r_A = \alpha_T \frac{F}{W} \quad (\text{IV.10})$$

2^{ème} cas : α est important on a alors :

$$\frac{d\alpha}{1-\alpha} = k \left(\frac{dW}{F} \right) \quad (\text{IV.11})$$

La constante de la vitesse de réaction est donc égale à :

$$r_A = \frac{F}{W} \ln(1/1-\alpha_T) \quad (\text{IV.12})$$

d) Calcul de la vitesse spatiale :

Dans notre cas la vitesse est calculée à partir du débit total du flux gazeux (hydrocarbure + gaz vecteur) délivré par le débitmètre placé en aval du saturateur.

Le mélange gazeux constitué d'hydrocarbure + gaz vecteur est introduit dans le microréacteur à une température T_1 , avec un débit V_1 .

Si on considère le mélange gazeux comme un gaz parfait, on a :

$$P_T V_1 = n_T R T_1 \quad (\text{IV.13})$$

Où : P_T est la pression totale du mélange gazeux.

V_1 , volume du mélange gazeux traversant le réacteur en une minute.

n_T nombre total de moles du flux gazeux.

R , constante des gaz parfait.

T_1 température du saturateur.

A 0°C $P_T V_0 = n_T R T_0$ où V_0 est le volume du mélange gazeux traversant le réacteur en une minute à 0°C ; T_0 la température absolue.

$$\text{D'où : } \frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0} \quad (\text{IV.14})$$

D'autre part, à 0°C, 1 mole de gaz occupe un volume de 22414 ml, ce qui donne :

$$n_T = \frac{V_0}{22414} = V_1 \left(\frac{T_0}{T_1} \right) \frac{1}{22414} \quad (\text{IV.15})$$

De plus, $P_{HC} V_1 = n_{HC} R T_1$ et comme $P_T V_1 = n_T R T_1$ on a : (IV.16)

$$\frac{P_{HC}}{P_T} = \frac{n_{HC}}{n_T} \quad , \quad n_{HC} = n_T \left(\frac{P_{HC}}{P_T} \right) \quad (\text{IV.17})$$

Si on définit la V.V.H en mole d'hydrocarbure par gramme de catalyseur et par seconde, et par seconde, elle sera donnée par l'équation :

$$V.V.H = \frac{\frac{P_{HC}}{P_T} \cdot V_1 \left(\frac{T}{T_1} \right) \cdot M}{60 \cdot 22414 \cdot w} [s]^{-1} \quad (\text{IV.18})$$

e) L'énergie d'activation apparente

La détermination de l'énergie apparente d'activation de la réaction est un élément essentiel dans la comparaison des réactivités entre les différents échantillons.

La constante k de la réaction de transformation de l'hydrocarbure A dépend de la température selon l'équation d'ARRHENIUS [54]

$$k = \text{cte} = \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \Leftrightarrow \text{Ln}k = -\frac{E_A}{RT} + \text{cte} \quad (\text{IV.19})$$

Avec R = constante des gaz parfait (2 cal/ mol K).

T = température (K).

E_A = énergie apparente d'activation de la réaction de transformation de l'hydrocarbure.

Pour déterminer les énergies apparentes d'activation des réactions, il faut réaliser des tests catalytiques à différentes températures et tracer le graphe

$$\ln(T) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{IV.20})$$

La pente de la droite obtenue est alors $-E_A/R$, on accède ainsi à l'énergie apparente d'activation de la réaction. Selon les vitesses calculées, on peut déterminer les énergies apparentes d'activation suivantes:

Vitesse globale de réaction $\Rightarrow E_A$ de la réaction globale ;

Vitesse de formation du produit $i \Rightarrow E_A$ de la formation de ce produit.

V.1 Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs préparés sont caractérisés par différentes techniques à savoir :

V.1.1. Spectroscopie infrarouge

A titre comparatif, les figures V.1. et V.2. présentent le spectre obtenu par l'analyse FTIR de l'alumine et les spectres des catalyseurs $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 500° et préparés par les deux méthodes (imprégnation et co-précipitation) . On obtient pratiquement les mêmes spectres indépendamment de la méthode de synthèse.

Le tableau V.1 résume les principaux pics de ces spectres ainsi que leur bandes d'absorption. .

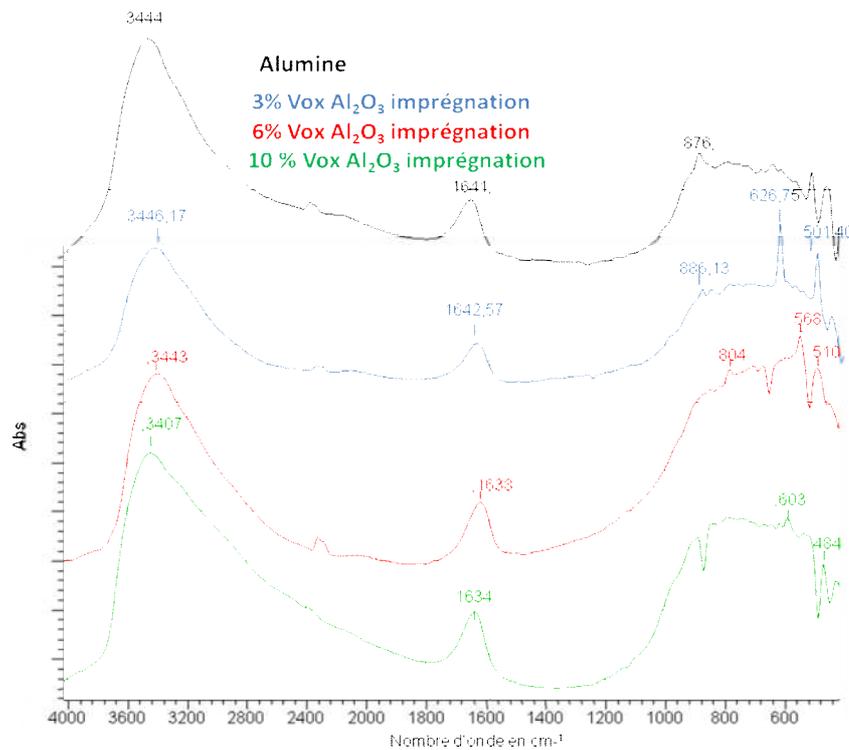


Fig. V.1 : Spectres FTIR des catalyseurs $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparée par imprégnation avec l'alumine.

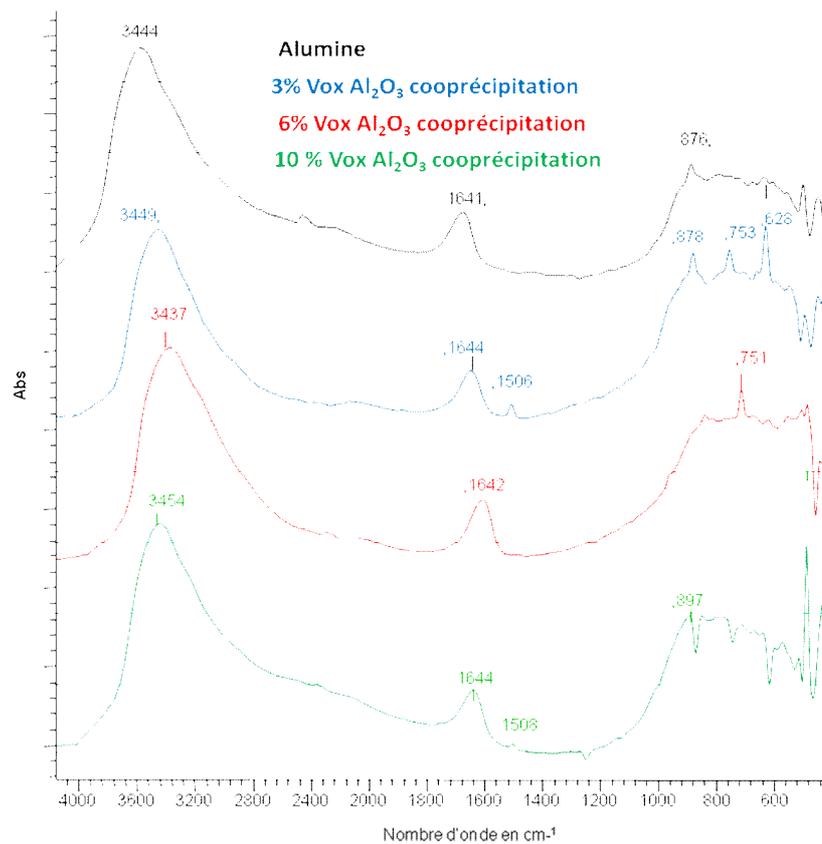


Fig. V.2 : Spectres FTIR des catalyseurs VOx/Al₂O₃ préparée par co-précipitation avec l'alumine.

Tableau V-1 : Positions et attributions des bandes d'absorption infrarouge des catalyseurs VO_x/Al₂O₃. [31, 32,33].

Position des bandes (cm ⁻¹)	Attribution
350	caractéristique de la liaison Al-O.
761 et 520	vibrations asymétriques et symétriques respectivement des unités de V –O – V.
620 et 2360	molécule CO ₂ chimisorbée sur les faisceaux alcalins oxydés (présent dans l'appareil).
885	associée à la vibration de la liaison V –O.
1640	atteste de la présence d'eau en surface de l'oxyde (déformation des molécules d'eau liées par des ponts H).
3440	attribuée aux groupes hydroxyles OH ⁻ (ν _s : élongation symétrique) de surface de l'alumine.

D'après ces résultats spectroscopiques, on remarque que la différence de la méthode de préparation et la quantité en vanadium n'a pas du grand intérêt sur l'absorbance des liaisons.

Ce même résultat a été trouvé par Wachs [24] où il a testé plusieurs oxydes des métaux supportés par IR sous différentes conditions de déshydratation et dans lesquels il identifie les mêmes structures moléculaires pour différentes méthodes de préparation.

Si on compare les différents spectres avec celui de l'alumine, on retrouve les mêmes pics à l'exception de ceux attribués à la liaison V-O. L'existence de cette liaison prouve que l'incorporation de l'oxyde de vanadium a lieu pour les deux méthodes.

La similarité du spectre du support et celle de l'oxyde supporté revient à la spectroscopie IR elle-même car elle est moins bien adaptée à l'étude de ce type de matériaux. En effet, les raies sont généralement plus larges qu'en spectroscopie Raman. De plus, dans le cas de catalyseurs supportés, les bandes d'absorption du support masquent très souvent celles des phases supportées. Par contre, la spectroscopie IR reste extrêmement puissante pour caractériser les espèces de surface (groupements hydroxyles, carbonates, nitrates, ...).

V.1.2. Analyse par dispersion de l'énergie

L'analyse par dispersion de l'énergie des oxydes mixtes d'aluminium et de vanadium a été réalisée uniquement pour les catalyseurs 10% VO_x/Al₂O₃ respectivement obtenu par imprégnation et co-précipitation. Cette analyse est schématisée par les figures V.3 et V.4.

L'analyse montre la présence uniquement d'aluminium, de vanadium et d'oxygène sur les deux échantillons d'oxydes mixtes et pas d'autres éléments.

Ce résultat montre bien que nos deux échantillons préparés par les deux méthodes d'imprégnation et de co-précipitation ne présentent aucun autre résidu tel que les chlorures. Donc les méthodes de préparation ont été bien faites et l'étape du lavage par exemple était complète.

Comparé à l'intensité du pic du vanadium, l'intensité des pics correspondants aux éléments Al et O sont plus importants dans le spectre du catalyseur préparé par co-précipitation que dans le cas de la préparation par imprégnation. Ceci laisse entrevoir que la quantité de vanadium est plus faible sur le catalyseur préparé par co-précipitation que celle préparé par imprégnation.

Ce résultat est réconforté par les tableaux V.2.a et V.2.b. issus d'une analyse chimique donnée par le même appareil, et pour lesquels est mentionné le rapport massique de chaque élément présent dans l'analyse d'un grain de l'échantillon observé par le microscope.

Cette différence par rapport à la concentration initiale peut être attribuée à la mauvaise distribution de la phase active (vanadium) sur le support. De plus, ceci dénote que le grain observé et analysé n'est pas représentative de la masse du matériau : il y a un problème d'échantillonnage.

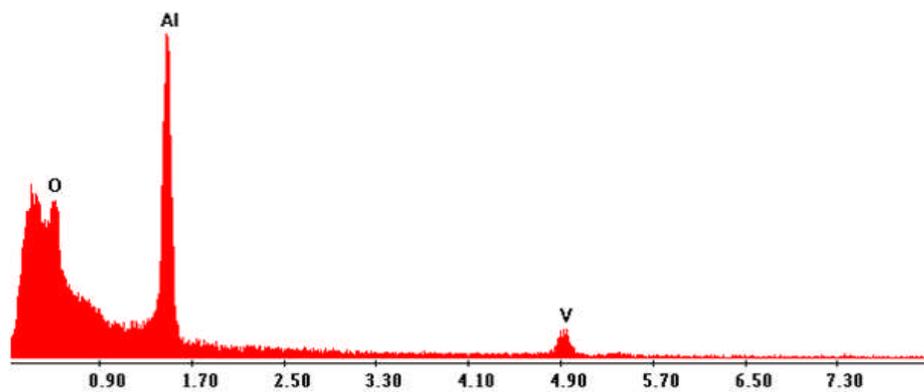


Fig. V.3 : Spectre d'émission d'énergie d'un grain de VO_x/Al₂O₃ préparé par co-précipitation.

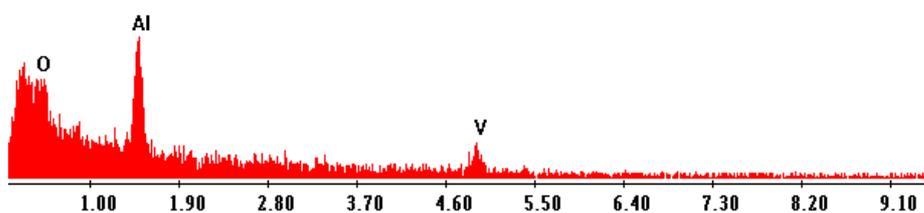


Fig. V.4 : Spectre d'émission d'énergie d'un grain de VO_x/Al₂O₃ préparé par imprégnation

Tableau V-2 : Analyse par dispersion d'énergie d'un grain d'oxyde mixte 10% VOx/Al₂O₃ préparé par : a) imprégnation b) co-précipitation.

Element	Wt %	At %
O K	30.89	50.87
AlK	29.12	28.44
V K	39.99	20.68
Total	100.00	100.00

(a)

Element	Wt %	At %
O K	46.38	61.04
AlK	45.77	35.72
V K	7.85	3.24
Total	100.00	100.00

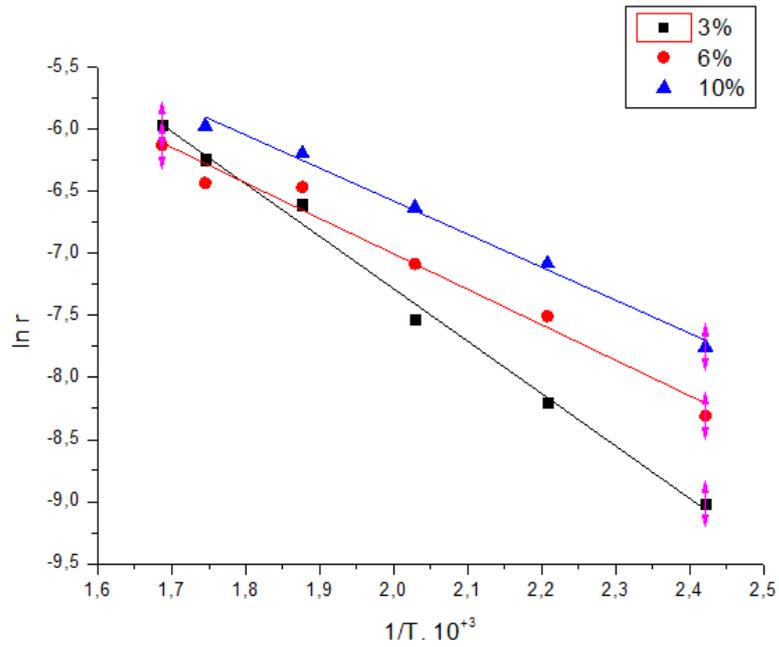
(b)

V.2. Activité catalytique dans la conversion de l'isopropanol

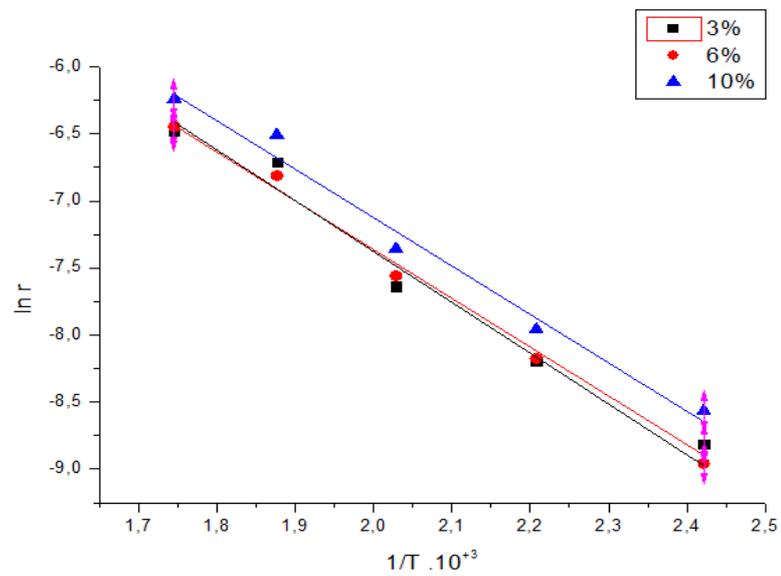
V.2.1. Détermination des énergies d'activation

L'étude de l'influence de la température de réaction sur la vitesse de la réaction a été exploitée pour déterminer les différentes énergies d'activation dans la conversion de l'isopropanol. On rappelle que ces énergies sont déterminées à pression partielle de l'alcool correspondant à la température du saturateur.

En traçant la droite d'ARRHENIUS $\ln r = f(1/T)$ (Fig. V.5 a,b.) en aucun cas nous n'avons observé lors de ces tracés un changement de pente de la droite synonyme de présence de limitations diffusionnelles internes.



(a)



(b)

FigureV.5: Droites d'ARRHENIUS obtenus dans la conversion de l'isopropanol :

(mode de préparation : a) imprégnation b) co-précipitation, W/F =806.45 g.s/mol).

Le calcul des énergies d'activation a conduit à valeurs résumées par le tableau V.2 qui suit :

Tableau V.3 : Energies d'activation de la conversion de l'isopropanol

catalyseur	3% VO _x /Al ₂ O ₃ imp.	6% VO _x /Al ₂ O ₃ imp.	10% VO _x /Al ₂ O ₃ imp.	3% VO _x /Al ₂ O ₃ cop.	6% VO _x /Al ₂ O ₃ cop.	10% VO _x /Al ₂ O ₃ cop.
Ln A	1.15	-1.29	-1.26	-0.1	0.19	0.09
E _a Kcal/mol	8,44	5.7	5.3	7.26	7.56	7.22

Ce tableau montre des valeurs moyennes de l'ordre de 7 Kcal/mole indépendamment du pourcentage de vanadium et du mode de préparation.

On remarque que la pente de la droite établie à partir de la loi d'Arrhenius reste constante pour pratiquement tous les catalyseurs, ce qui traduit de l'absence des phénomènes de diffusion intra granulaire

V.2.2. Catalyseurs préparés par imprégnation :

La décomposition de l'isopropanol sur les systèmes VO_x/ Al₂O₃ préparés par imprégnation et calcinés à 500°C a donnée comme produits principaux du propène et de l'acétone. Les résultats sont présentés dans le tableau V.3.

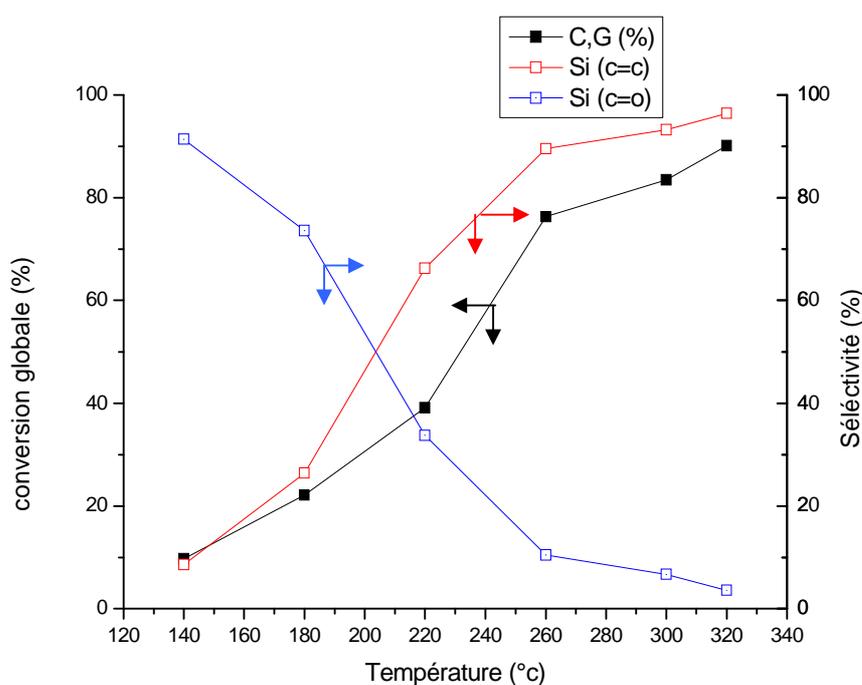
L'évolution simultanée de la conversion totale et de la sélectivité pour chaque produit de la réaction en fonction de la température de la réaction dans l'intervalle allant de 140°C à 300°C, est schématisé par les figures V.6 (a,b ,c).

Tableau N°V.4 : Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs VO_x/Al₂O₃(mode de préparation : imprégnation, W/F = 806,45 g.s/mol)

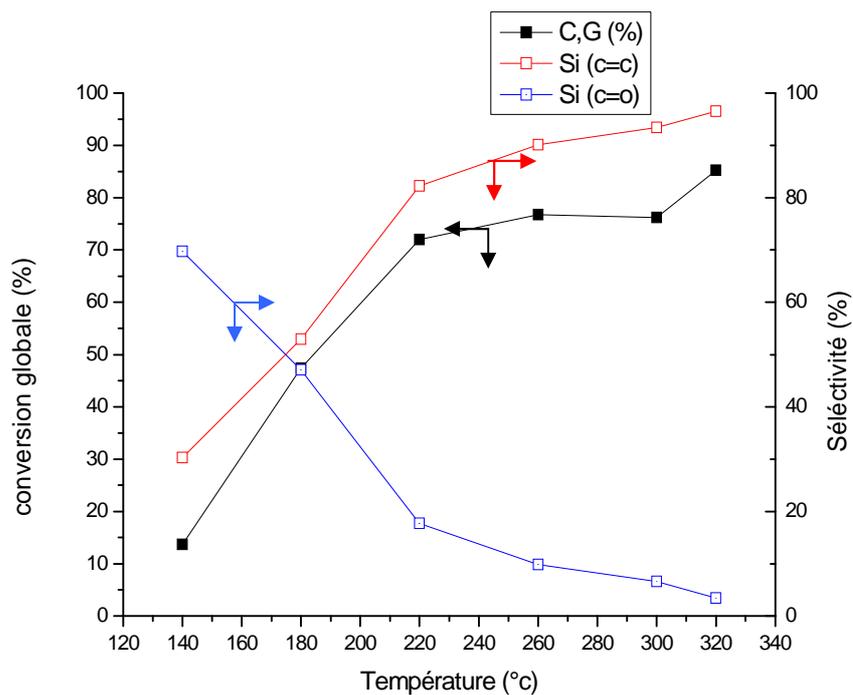
T (°C)	3% VO _x /Al ₂ O ₃				6% VO _x /Al ₂ O ₃			
	T.C. (%)	r*10 ³ (mole/g.s)	S c=c	S c=o	T.C. (%)	r*10 ³ (mole/g.s)	S c=c	S c=o
140	9.7	0.12	8.6	91.4	13.7	0.24	30.3	69.7
180	22.1	0.27	26.4	73.6	47.4	0.55	52.9	47.1
220	39.1	0.53	66.3	33.7	72	0.84	82.2	17.8
260	76.3	1.35	89.5	10.5	76.8	1.55	90.2	9.8
300	83.5	1.94	93.3	6.7	76.2	1.60	93.4	6.6

T (°C)	10% VO _x /Al ₂ O ₃			
	T.C. (%)	r*10 ³ (mole/g.s)	S c=c	S c=o
140	19	0.43	42.8	57.2
180	57.4	0.84	48.6	51.4
220	75.3	1.32	77.6	22.4
260	89.2	2.04	87.9	12.1
300	94.4	2.54	93.5	6.5

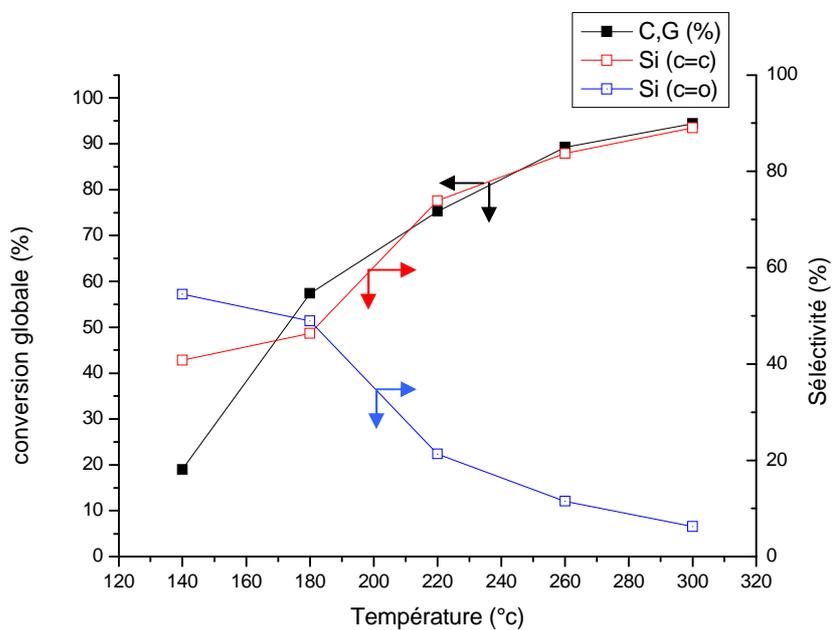
on note que l'activité du catalyseur VO_x/ Al₂O₃ dépend étroitement de la température de réaction et du rapport V/Al. Pour une température de réaction donnée, Cette activité augmente avec l'augmentation du rapport V/Al. L'élévation de la température de la réaction favorise également la production du propène par déshydratation au détriment de la sélectivité en acétone : Aux basses températures, la sélectivité en acétone est importante, elle diminue quand la température de réaction augmente.



(a)



(b)



(c)

(a) 3% VO_x/Al₂O₃ imp. (b) 6% VO_x/ Al₂O₃ imp. (c) 10% VO_x/ Al₂O₃ imp.

Fig. V.6 : Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs VO_x/Al₂O₃ en fonction de la température de réaction (mode de préparation : imprégnation, W/F =806.45 g.s/mol)

V.2.3. Catalyseurs préparés par co-précipitation :

Le tableau V.4 et les figures V.6 (a, b, c) résument les résultats obtenus en fonction de la température de la réaction et du rapport V/Al dans la conversion de l'isopropanol. Comme dans le cas des catalyseurs préparés par imprégnation, ceux préparés par co-précipitation montrent que leur activité augmente avec le rapport V/Al. La température de la réaction a également un effet positif sur l'activité des catalyseurs.

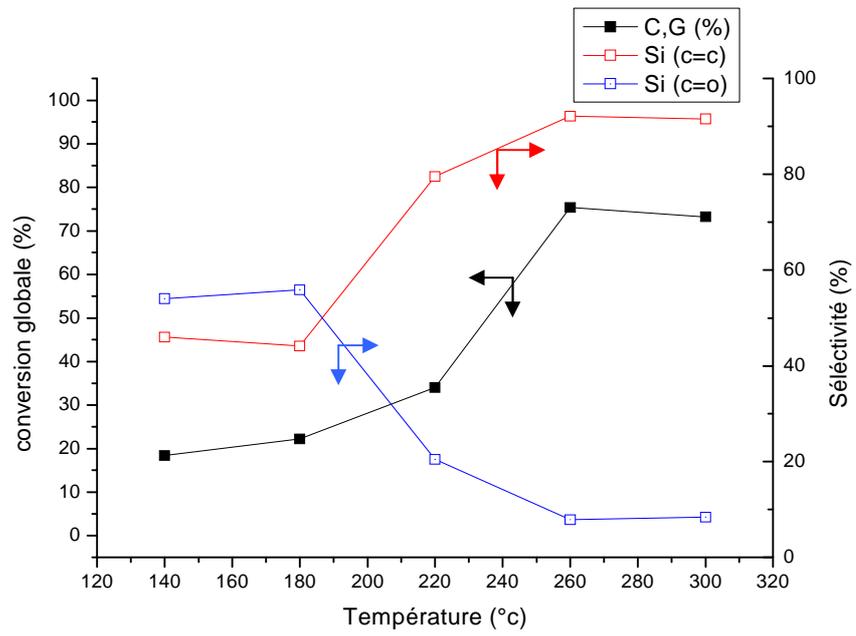
On note la formation d'acétone et de propène. La sélectivité en propène augmente au détriment de celle de l'acétone lorsque la température de la réaction augmente.

Pour une température de réaction donnée, la sélectivité en propène est meilleure pour les faibles teneurs en vanadium.

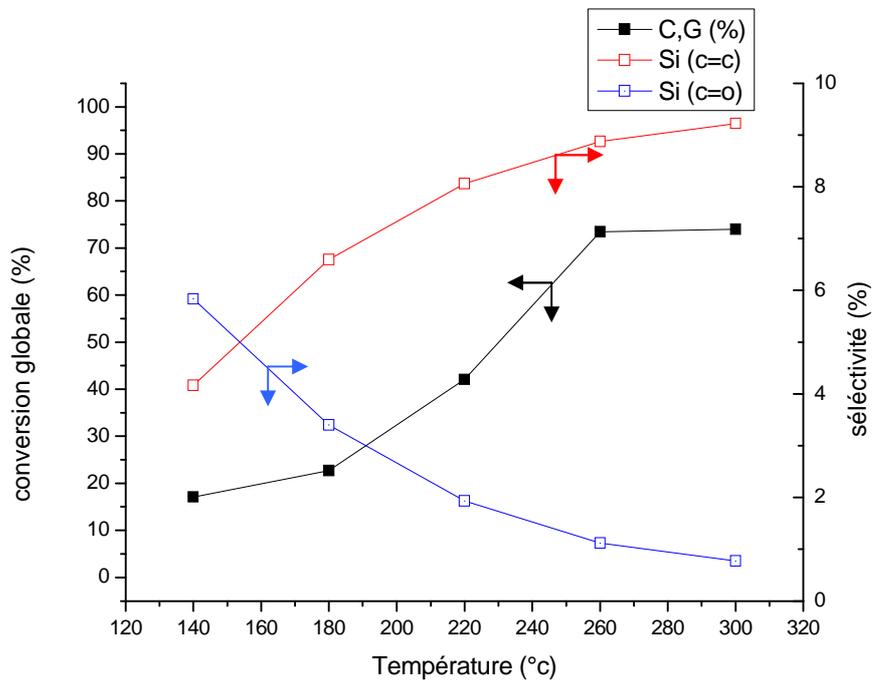
Tableau V.5 : Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs VO_x/Al₂O₃ (mode de préparation : co-précipitation, W/F = 806,45g.s/mol)

T (°C)	3% VO _x /Al ₂ O ₃				6% VO _x /Al ₂ O ₃			
	T.C. (%)	r*10 ³ (mole/g.s)	S c=c	S c=o	T.C. (%)	r*10 ³ (mole/g.s)	S c=c	S c=o
140	18.4	0.15	45.6	54.4	17.1	0.13	40.8	59.
180	22.2	0.27	43.5	56.5	22.7	0.28	67.6	32.4
220	34.0	0.48	82.5	17.5	42.1	0.52	83.7	16.3
260	75.4	1.21	96.4	3.6	73.5	1.10	92.7	7.3
300	73.2	1.53	95.8	4.2	74	1.58	96.5	3.5

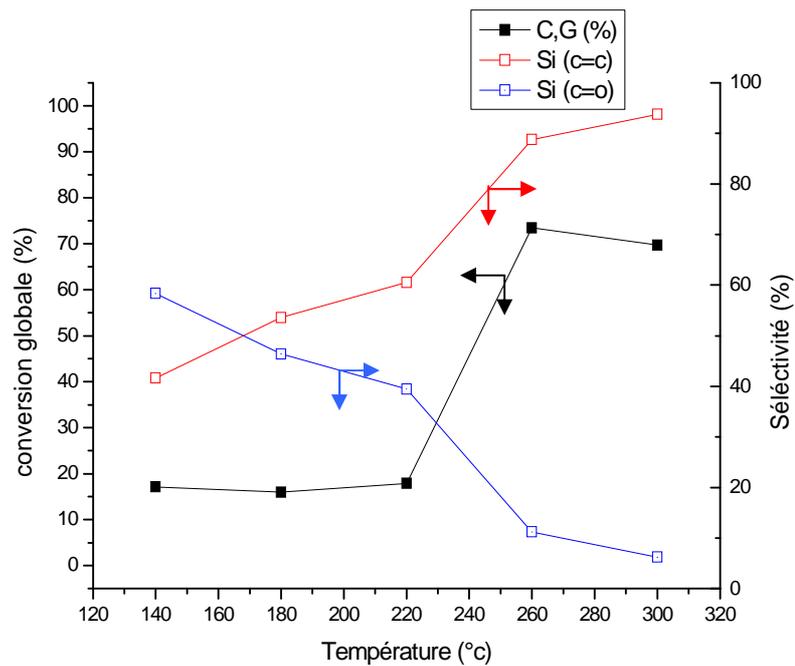
T (°C)	10% VO _x /Al ₂ O ₃			
	T.C. (%)	r*10 ³ (mole/g.s)	S c=c	S c=o
140	10.7	0.19	37.4	62.6
180	28.2	0.35	38.3	61.7
220	45.2	0.64	56.6	43.4
260	90.6	1.49	85.5	14.5
300	88.5	1.95	86.6	13.4



(a)



(b)



(c)

(a) 3% VO_x/Al₂O₃cop. (b) 6% VO_x/ Al₂O₃cop. (c) 10% VO_x/ Al₂O₃cop.

Fig. V.7 : Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs VO_x/Al₂O₃ en fonction de la température de réaction (mode de préparation:co-précipitation, W/F =806.45 g.s/mol)

Les tableaux V.6 et V.7 qui suivent résume l'activité catalytique ainsi que la sélectivité en produits de la réaction respectivement à 140 et 260°C et ce pour les O2 modes de préparation.

A 140°C, les catalyseurs coprecipités présentent une activité meilleure que ceux préparés par imprégnation. A conversion égale, la distribution en produits de la réaction est similaire.

A 260°C, on peut dire que l'activité est la même et se situe autour de 75% pour les catalyseurs 3 et 6% en V et à 90% pour le catalyseur à 10% de V. La sélectivité en propène est très grande pour les concentrations en vanadium indépendamment du mode de préparation.

Tableau V.6 : Effet de la méthode de préparation sur la conversion globale et sélectivité des catalyseurs VO_x/Al₂O₃ : température de réaction : 140°C.

catalyseur	conversion globale (%)	Sélectivité (%)	
		Si (%) (c=c)	Si (%) (c=o)
3% VO_x/Al₂O₃ imp.	9,7	8,58	91,41
6% VO_x/Al₂O₃ imp.	13,7	30,29	69,7
10% VO_x/Al₂O₃ imp.	19	42,81	57,18
3% VO_x/Al₂O₃ cop.	18.4	45.56	54.43
6% VO_x/Al₂O₃ cop.	17.1	40.81	59.18
10% VO_x/Al₂O₃ cop.	10,7	37,44	62,55

Tableau V.7: Effet de la méthode de préparation sur la conversion globale et sélectivité des catalyseurs VO_x/Al₂O₃ : température de réaction : 260°C.

catalyseur	conversion globale (%)	Sélectivité (%)	
		(c=c)	(c=o)
3% VO_x/Al₂O₃ imp.	76,3	89,52	10,47
6% VO_x/Al₂O₃ imp.	76,8	90,15	9,84
10% VO_x/Al₂O₃ imp.	89,2	87,91	12,08
3% VO_x/Al₂O₃ cop.	75,4	96,37	3.62
6% VO_x/Al₂O₃ cop.	73.5	92.7	7.30
10% VO_x/Al₂O₃ cop.	90.6	85.5	14.49

V.2.4. Discussion générale

La conversion de l'isopropanol a été choisie comme réaction test pour la détermination des propriétés acido-basiques d'une série d'oxydes mixtes $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par 02 modes de préparation différents : l'imprégnation et la coprecipitation.

On montre ainsi que des réactivités différentes dépendant du rapport V/Al et de la température de la réaction sont obtenues.

Sur tous les catalyseurs étudiés et dans nos conditions opératoires (atmosphère inerte, température de réaction comprise entre 140 et 300 °C), la sélectivité en produits de déshydratation est très élevée. Nous avons ainsi observé la formation de produits de déshydrogénation (acétone dans la conversion de l'isopropanol) pour des températures inférieures (<180°C). Ceci traduit que l'ensemble de nos catalyseurs présentent des propriétés catalytiques acido-basiques et favorisent donc les deux réactions de déshydratation et déshydrogénation.

Une telle situation s'explique par le fait qu'aux basses températures, les sites basiques qui sont responsables de la formation de l'acétone sont plus actifs que les sites acides qui sont responsables de la formation du propène. Par contre, plus on augmente la température, plus les sites acides deviennent plus dominants.

Ces résultats, sont en accord avec les observations faites par Wang et al. [34], où ils ont montré que l'augmentation de la température favorise beaucoup plus la formation de propène à travers de la déshydratation de l'isopropanol.

De leur côté, Aramendía et al. [35] ont conclu que l'activité de la déshydratation dans la réaction de la décomposition de l'isopropanol sur MgO est liée à l'acidité de Brønsted. Des résultats semblables ont été trouvés par Martin et al. [36] pour les catalyseurs du type $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$.

D'après Busca et al. [37], l'acidité sur V_2O_5 est de types de Lewis et de Brønsted. La formation de l'espèce surfacique de vanadium sur les supports oxydes est accompagnée d'une diminution dans le nombre des sites acide de Lewis et augmentation dans le nombre de sites acides de Brønsted [36]. La diminution de l'acidité de Lewis peut être associée à la coordination de l'espèce VO_x sur le support, et l'augmentation de l'acidité de Brønsted aux groupes V-OH des espèces VOH_4^{-2} et $\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_2^{-2}$ sur le support [38].

Comparé à l'activité de l'alumine seule (pratiquement inactive), l'imprégnation de l'oxyde de vanadium a augmenté l'activité du système $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Ceci a été expliqué par certains auteurs par le fait qu'aux faibles pourcentages de vanadium, une grande partie de la couche de vanadate est liée aux paires acide-base d'alumine, de telle sorte que le caractère acide du catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ peut être attribué à l'alumine libre (acidité faible), tandis qu'à un taux plus élevée de vanadium elle est en grande partie attribuée aux composés de vanadate [39].

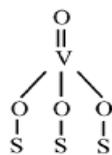
On peut avoir aussi dans le même sens que la sélectivité en propène augmente avec l'augmentation du taux d'oxyde de vanadium imprégné ce qui explique que l'acidité des catalyseurs a une relation avec la concentration en espèces de vanadium.

Turek and Wachs [40] ont trouvé qu'à la surface de la monocouche, la surface des espèces des oxydes de métaux possèdent des sites acides de Brønsted sur seulement 5 à 10% de leur surface, d'où ils sont supposés que les sites acides de Brønsted se située sur la liaison M-O-support.

En plus, on sait que Les espèces isolés actives de VO_4 possèdent trois différentes fonctionnalités (la terminaison $\text{V}=\text{O}$, la liaison $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ et $\text{V}-\text{O}$ -support), leur contribution à l'oxydation du méthanol a été examiné par Deo et Wachs [42] et ont observé l'invariance de la valeur du TOF pour $\text{V}=\text{O}$ et $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ et constate que la liaison $\text{V}-\text{O}$ -support est le site active catalytiquement.

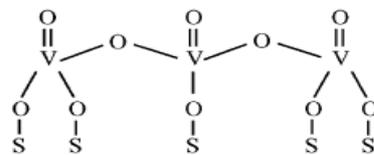
Si on remarque la figure suivante, on trouve que l'augmentation de la concentration en oxyde de vanadium favorise la polymérisation des espèces VO_4 , ce qui augmente les liaisons $\text{V}-\text{O}$ -Support, d'où l'augmentation en nombre de sites acides de Brønsted responsables de l'acidité de nos catalyseurs.

à faible concentration



Espèce VO_4 isolé

à forte concentration



Espèce VO_4 polymérisé

FigureV.9 : structure moléculaire d'un catalyseur d'oxyde vanadium supporté.[43]

CONCLUSION

Cette étude avait pour objectif la détermination des propriétés catalytiques des oxydes de vanadium déposés sur alumine. Nous avons utilisés pour cela la réaction test de conversion de l'isopropanol. Trois paramètres essentiels ont été testés : L'effet de la méthode de préparation, l'effet du rapport molaire V/Al et l'effet de la température de réaction.

Nous avons ainsi préparés une série de catalyseurs avec des rapports de 3,6 et 10% molaire respectivement par imprégnation et par co-précipitation. Les différents résultats obtenus montrent que l'activité catalytique des différents catalyseurs est fortement dépendante du rapport V/Al et de la température de réaction. Pour une température de réaction donnée, Cette activité augmente avec l'augmentation du rapport V/Al et ceux pour les catalyseurs préparés par les deux méthodes. L'élévation de la température de la réaction favorise également la production du propène par déshydratation au détriment de la sélectivité en acétone : Aux basses températures, la sélectivité en acétone est importante, elle diminue quand la température de réaction augmente tout en remarquant que la sélectivité en propène est meilleure pour les faibles teneurs en vanadium pour celles préparés par co-précipitation. Ceci traduit en générale que l'ensemble de nos catalyseurs présentent des propriétés catalytiques acido-basiques et favorisent donc les deux réactions de déshydratation et déshydrogénation.

Ces résultats sont en accord avec celles trouvés dans la bibliographie pour le même type de catalyseurs, dont ils essayés de relie ce caractère acide des catalyseurs aux sites acides de Bronsted qui se situe sur la liaison V-O-support, tandis le caractère basique est due à la présence des sites basiques qui sont reliés à l'oxygène en surface de VOx.

La caractérisation physico-chimique utilisée présente l'effet de la méthode de préparation sur la dispersion de la phase active d'oxyde de vanadium sur alumine, mais elle ne donne aucune différence pour la structure obtenue. Cela peut être améliorés si on utilise d'autres techniques de caractérisation tel que : la DRX, la TPD et le microcalorimétrie.

Ce travail pourrait être développé en étudiant l'influence de l'addition d'un 2^{ème} oxyde (exemple l'oxyde de molybdène) sur les propriétés acido-basiques et d'oxydo-réduction du catalyseur résultant. Une attention particulière sera donnée aux conditions de

préparation et d'activation (température de calcination et réduction partielle). Enfin des réactions plus exigeantes en termes d'acidité (l'isomérisation par exemple) et en termes d'oxydo-réduction (oxydation par exemple) devraient être prises utilisées comme réactions tests afin de mieux définir les propriétés catalytiques de ce type de catalyseurs.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

Al_2O_3 : Oxyde d'aluminium

VO_x : Oxyde de vanadium de la valence x.

A': Facteur D'ARRHENIUS

D: Rayon du grain.

d : Densité de l'hydrocarbure.

T.G : Taux de conversion globale.

r : la vitesse globale de la réaction.

S_i : Sélectivité en produit i.

E_a : Energie apparente d'activation.

imp. : Catalyseur par imprégnation.

cop. : Catalyseur préparé par co-précipitation.

F : Flux du réactif.

G: Flux pondéral de gaz réactionnel dans une section droite du lit catalytique.

k : constante de vitesse intrinsèque.

M : masse molaire de l'hydrocarbure.

n_T : Nombre total de moles du flux gazeux.

P_A : Pression partielle du composé A.

P_B : Pression partielle du composé B.

R : Constante des gaz parfaits.

V_o : Volume du mélange gazeux traversant le réacteur en 1 minute à 0°C.

V_T : Volume total du mélange gazeux.

α : Taux de conversion.

APPENDICE B

TESTS DU CHOIX DE LA COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE

Pour fixer les conditions opératoires de l'analyse du CPG et avoir une bonne séparation des produits de la réaction, nous avons testé plusieurs colonnes disponibles au sein de laboratoire d'analyse du département de chimie industrielle. Les résultats obtenus sont les suivants :

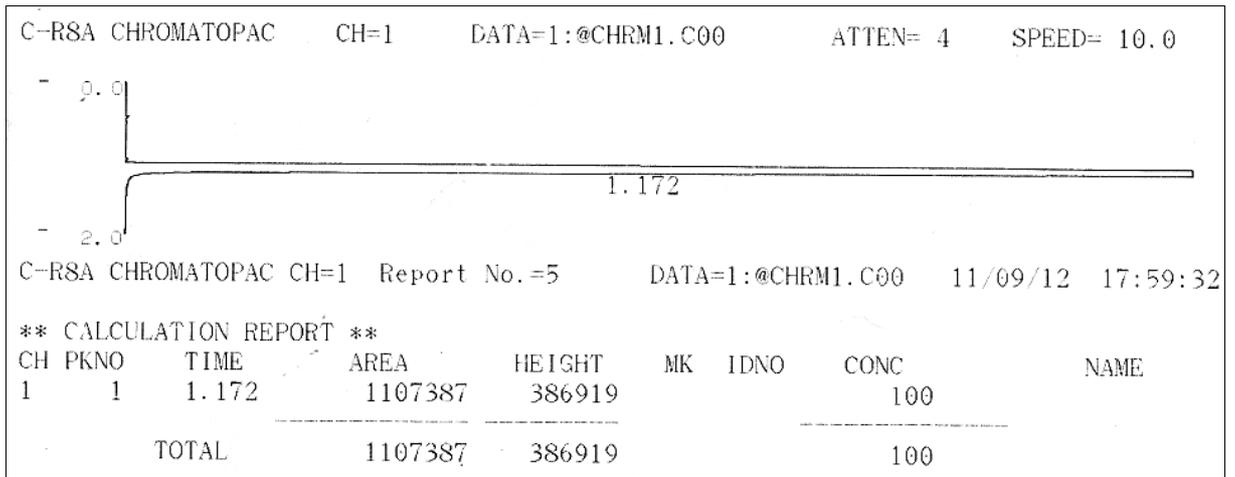


Figure 1 : Chromatogramme d'un mélange acétone-isopropanol sur la colonne OV 17.

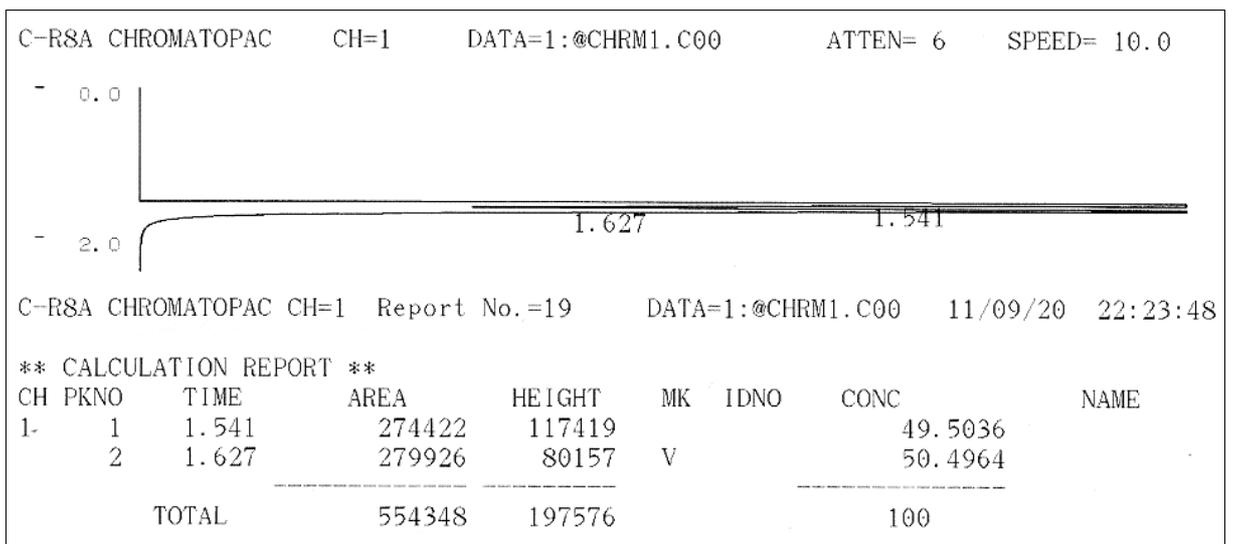


Figure 2 : Chromatogramme d'un mélange acétone-isopropanol sur la colonne SE 30.

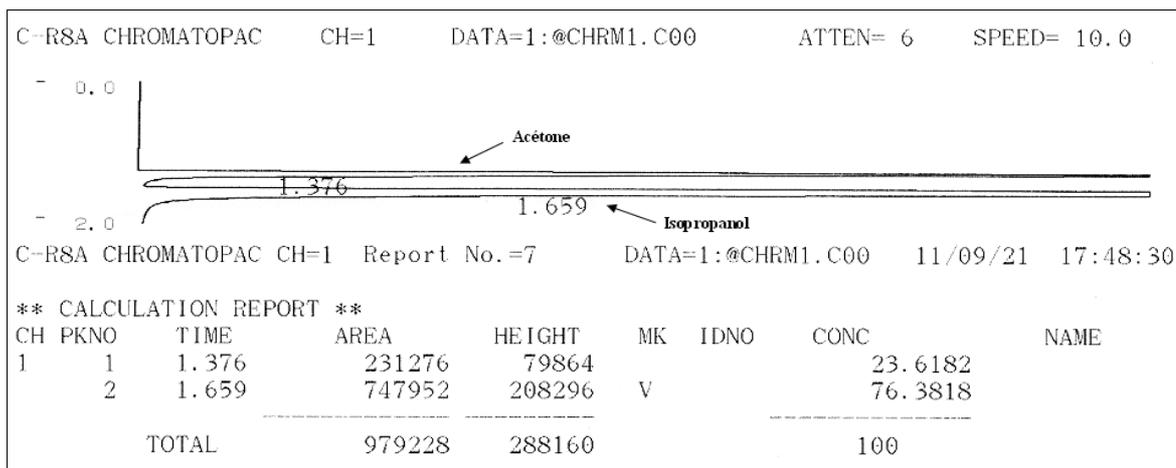


Figure 3 : Chromatogramme d'un mélange acétone-isopropanol sur la colonne FS CW.

Comme on peut remarquer dans ces chromatogrammes, on n'a pas de séparation pour la 1^{ère} colonne (OV 17), et on a une mauvaise séparation pour la 2^{ème} colonne (SE 30), et une bonne séparation pour la 3^{ème} colonne (FS CW).

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les deux composés du mélange ont de structure moléculaire similaire, donc un poids spécifique très proche, d'où la nécessité d'utiliser une colonne très polaire tel que le FS CW pour obtenir une bonne séparation.

A noter que le propène est une molécule plus légère que les précédentes, son temps de rétention sera plus petit que les temps de l'isopropanol et de l'acétone comme me montre le chromatogramme suivant :

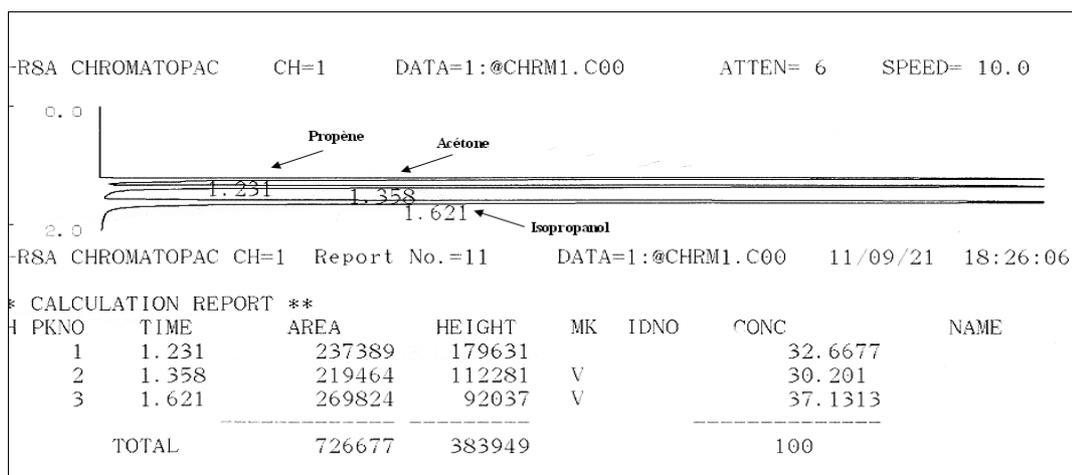


Figure 4 : Chromatogramme de produits de conversion de l'isopropanol sur la colonne FS CW (comporte le l'isopropanol, l'acétone et le propène).

REFERENCES

1. J.F. Le page, "Catalyse de contact", Editions Technip, (1978).
2. F. Audjit, thèse de magister de l'université de Boumerdes, (2008).
3. Jens Hagen, "Industrial catalysis", Wiley-VCH (2001).
4. Emilian., "Génie chimique", Dunod, (2001).
5. Issaadi. R., , Thèse de magister, école nationale polytechnique, Alger, (1990).
6. Laurie BARTHE, Thèse de Doctorat, de l'université de TOULOUSE, (2007).
7. F. Pinna, "catalysis today". 41(1998) P 129-137.
8. OUAFEK. N., thèse de Magister, Université de MENTOURI CONSTANTINE, (2007).
9. D. Cournet, Technique de l'ingénieur, génie des procédés, « catalyse hétérogène », J 1250(1994).
10. K. Tanabe, "Solid Acid and Base Catalysts", (1976).
11. Sommer, J., Daravong, S., mémoire de maîtrise de chimie physique, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (1990-1991).
12. Sonia CARRE, thèse de doctorat de l'université de POITIERS, (2008).
13. Benomar. S., Thèse de magister, Université de Blida, (2006).
14. A. BELLIFA, mémoire de Doctorat, Université de TLEMCEM, (2006).
15. B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, Catalysis Today, 78, (2003) 25–46.
16. B.M. Weckhuysen, P. Van Der Voort, G. Catana (Eds.), "Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces", Leuven University Press, (2000).
17. Komandur V.R. Chary, Applied Catalysis A: General 246 (2003) 335–350.
18. H. Knozinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev.-Sci. Eng. 17 (1978) 31.
19. M. Baltes, , thèse de doctorat, Université d'Antwerp, Belgique, (2001).

20. Lakshmi, J.L., Timothy R.B.J, Gurgi, M.K., Miller, J.M, J.Mol.Catal A, V.152, (2000), 99-110.
21. Miller, J.M, Lakshmi , J.Mol.Catal A, V.144, (1999), 451.
22. Seong, M.J., Dupont, O., Grange,P., Appl Catal A,V.208,(2001), 393.
23. A.M. Turek, I.E. Wachs et E. DeCanio, J.Phys.Chem., 96 (1992) 5000.
24. I.E. Wachs , catalysis Today 27 (1996) 437-455.
25. T. Kim, I.E. Wachs / Journal of Catalysis 255 (2008) 197–205.
26. M. El Ouadjri et Z. Kherchache, Mémoire de fin étude, de l'université de Blida, (2001).
27. R.M. Rioux, M.A. Vannice , Journal of Catalysis 233 (2005) 147–165.
28. GERVASINI et al., J.Mol. CatalA, V.145, (1999),273.
29. M. Xue et al. , Microporous and Mesoporous Materials 131 (2010) 37–44.
30. John lynch, “ Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels”, Editions Technip, 2001.
31. Camille GUIOT, Thèse de Doctorat de l'université de MONTPELLIER II, 2009.
32. B.M. Weckhuysen, D.E. Keller / Catalysis Today 78 (2003) 25–46.
33. K.V.R. Chary et al. / Applied Catalysis A: General 246 (2003) 335–350.
34. Facasiu, D., “Rection mechanisms on liquid and solid acid catalysts. Correlation with acidity.” Catal. Lett, V.71, 1, (2001).
35. Wang, J.A., Bokhimi, X., Novaro, O., Lopez, T. and Gomez, R., Effects of the Surface Structure and Experimental Parameters on the Isopropanol Decomposition Catalyzed with Sol-gel, J. Mol. Catal. A: Gen. 145, No 1, 291 (1999).
36. Aramendía, M.A., Borau, V., Jimenez, C., Marinas, J.M., Porras, A. and Urbano, F.J., Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes, J. Catal. 161, 829 (1996).
37. Martin, C., Martin, I., Rives, V. and Malet, P., Alkaline-Metal Doped MoO₃/TiO₂ Systems: Structure of Supported Molybdates, J. Catal. 161, 87 (1996).

38. Busca, G., Ramis, G. and Lorenzelli, V., FT-IR Study of the Surface Properties of Polycrystalline Vanadia, *J. Mol. Catal.* 50, 231 (1989).
39. S. David Jackson, Metal oxide catalysis, Volume 2, Wiley-VCH (2001).
40. A.M. Turek, I.E. Wachs and E. DeCanio, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 5000.
41. G. Deo, I.E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 323.
42. I.E. Wachs / *Catalysis Today* 100 (2005) 79–94.