

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

**Contribution à l'étude des catalyseurs VO_x/ZrO_2
Application à la conversion de l'éthanol en
acétaldéhyde**

Présenté par :

HASSAIN Chérifa

Encadré par :

M^{me} BENOMAR Souhila

Année universitaire 2019/2020

Résumé

L'éthanol est l'une des sources d'énergie renouvelables, qui peut être facilement produite par fermentation de biomasse telle que la canne à sucre, le maïs.... Ainsi, ce travail vise à étudier la synthèse, les caractéristiques des catalyseurs VO_x/ZrO_2 et l'application comme catalyseur de déshydrogénation pour la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde.

Abstract

Ethanol is one of the renewable energy sources, which can be easily produced by fermentation of biomass such as sugarcane, corn.... Thereby, this work aims to investigate the synthesis, characteristics of VO_x/ZrO_2 catalysts and the application as the dehydrogenation catalyst for ethanol dehydrogenation to acetaldehyde.

ملخص

يعتبر الإيثانول أحد مصادر الطاقة المتجددة، والتي يمكن إنتاجها بسهولة عن طريق تخمير الكتلة الحيوية مثل قصب السكر والذرة.... وبالتالي، يهدف هذا العمل إلى دراسة تركيب وخصائص VO_x / المحفزات. ZrO_2 وتطبيقه كمحفز لنزع الهيدروجين لنزع الهيدروجين من الإيثانول إلى الأسيتالديهايد

REMERCIEMENTS

Je tiens profondément à remercier tout d'abord ALLAH Seigneur de l'univers qui a prescrit que ce travail voie la lumière. Et qui m'a donné le savoir, la volonté, la force et le courage pendant toute la période de ma vie et de mes études.

Je remercie du fond du cœur mes chers parents de tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Je tiens à remercier ma promotrice Mme BENOMAR Souhila, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce mémoire. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée ont été d'une grande aide.

De plus j'adresse mes remerciements à tous les enseignants du département de génie des procédés.

Enfin je remercie aussi tous ceux, qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à la mémoire de mon père

Qui aurait été fier de moi, à ma très chère mère.

Je dédie également : À mes frères et ma sœur

À mes amis et à tous mes collègues de la promotion

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : ETUDE THEORIQUE	
Partie A : Généralités sur la catalyse hétérogène et sur les alcools et aldéhydes	
1.1 Les catalyseurs.....	2
1.1.1 Généralités sur la catalyse hétérogène.....	2
1.1.2 Qu'est-ce qu'un catalyseur.....	2
1.1.3 La catalyse hétérogène définition et importance	3
1.1.4 Généralités sur les supports	4
1.1.5: Catalyseurs massiques et supportés à base d'oxydes de métaux.....	4
1.1.6 Propriétés des supports.....	7
1.1.7 Méthodes de préparation des catalyseurs.....	7
1.2 Le vanadium	9
1.2.1. Généralité	9
1.2.2 Structure moléculaire des oxydes de vanadium	9
1.2.3. L'oxyde de vanadium à l'état solide.....	11
1.2.4. Méthodes de préparation de catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté.....	12
1.2.5. Catalyseurs à base de vanadium	13
1.3. Les alcools et leur intérêt en industrie.....	14
1.3.1 Introduction.....	14
1.3.2 Oxydation des alcools.....	15

1.4 L'éthanol	15
1.4.1 Généralités.....	15
1.4.2 Propriétés physiques	16
1.4.3. Propriétés chimiques.....	16
1.5 Le bioéthanol	17
1.5.1 Généralité.....	17
1.5.2. Définition du bioéthanol.....	18
1.5.3 Les générations de bioéthanol	18
1.5.4 Domaines d'utilisation du bioéthanol	19
1.5.5 .Le procédé de production de bioéthanol	20
1.6 L'acétaldéhyde	21
1.6.1 Généralité.....	21
1.6.2 Identification/caractérisation.....	21
1.6.3 Utilisation de l'acétaldéhyde	21
Partie B : Synthèse bibliographique (récents développement sur les catalyseurs à base de vanadium et sur les réactions de transformation de l'éthanol)	
1.7 Catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur les supports.....	22
1.8 Réaction de déshydrogénation de l'éthanol.....	27

CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

2.1 Introduction.....	33
2.2 Préparation et caractérisation des catalyseurs VO_x/ZrO_2	33
2.3 Tests catalytiques : Conversion de l'éthanol en acétaldéhyde.....	36
Conclusion	38

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.

Figure 1.1. Les 5 étapes d'une réaction catalytique.....	4
Figure 1.2. Structure des oxydes métalliques en masse et supportés.....	5
Figure 1.3. Mode de préparation par microémulsion.....	9
Figure 1.4. Structure de V_2O_5 cristallin.....	10
Figure 1.5. Structure monoclinique de VO_2 cristallin.....	11
Figure 1.6. L'importance de vanadium (oxyde de métal supporté) dans la catalyse.....	12
Figure 1.7. Le processus d'imprégnation de vanadium.....	13
Figure 1.8. Structure de la molécule d'éthanol.....	15
Figure 1.9. Procédé de production de bioéthanol.....	19
Figure 1.10. Domaines d'utilisation du bioéthanol.....	20
Tableau 1.1. Les nouveaux catalyseurs contenant le vanadium pour l'oxydation partielle des hydrocarbures.....	13
Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques de l'éthanol.....	18

INTRODUCTION

Les catalyseurs à base de vanadium apparaissent aussi comme prometteurs pour l'oxydation du toluène en benzaldéhyde, du méthanol en formaldéhyde et en méthyl formiate, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques en acides dicarboxyliques et quinones, et l'oxydation des alcools.

Les aldéhydes sont les éléments de base clés pour la production de plusieurs produits de valeurs ajoutées, tel-que le butanol-1, l'acétate d'éthyle et les aromatiques C₈. Ces produits chimiques sont généralement produits par la déshydrogénation oxydative des alcools, sur les catalyseurs hétérogènes de métaux nobles

L'acétaldéhyde est un produit chimique précieux qui est largement utilisé pour la production d'autres produits chimiques, tels-que l'acide acétique, anhydride acétique, acétate d'éthyle, n-butanol, pyridine et l'acétate de vinyle [1].

La déshydrogénation oxydative de l'éthanol en acétaldéhyde a été reportée pour les oxydes de vanadium sur la majorité des supports d'oxydes métalliques typiques, avec un ordre d'activité généralement accepté $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{V}_2\text{O}_5 \text{masse} > \text{Nb}_2\text{O}_5 \sim \text{CeO}_2 < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2$.

L'objectif du travail été l'étude de la réactivité des catalyseurs oxyde de vanadium avec différentes charges déposé sur différents supports (VO_x/ZrO_2 , $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) dans la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde.

Le mémoire se divise en 02 chapitres :

Chapitre 1 : consiste à l'étude théorique, il est composé de deux parties :

- Généralités sur la catalyse hétérogène et sur les alcools et aldéhydes
- Synthèse bibliographique qui comporte les récents travaux sur cette thématique

Le chapitre 2 : comporte la partie expérimentale dans laquelle on exposera les méthodes de préparation des catalyseurs (VO_x/ZrO_2) réalisées par plusieurs auteurs, ainsi que les techniques de caractérisation des catalyseurs, et les tests catalytiques de la conversation de l'éthanol.

Cette étude bibliographique est complétée par des conclusions auxquelles nous avons abouti à l'issue de ce travail.

CHAPITRE1 : ETUDE THEORIQUE

Partie A : Généralités sur la catalyse hétérogène et sur les alcools et aldéhydes

1.1 Les catalyseurs

1.1.1. Généralités sur la catalyse hétérogène :

Le terme « catalyse » étymologiquement décomposition, dissolution, dénouement, est rentre dans le langage courant et quelques applications font partie de la vie quotidienne (four à nettoyage par catalyse, pot d'échappement catalytique...). Le mot fut introduit par Berzelius en 1836 pour qualifier certains fais expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIX^{ème} siècle.

La catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but d'augmenter sa vitesse de réaction. Le catalyseur, qui est en générale en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et retrouve inchangé à la fin de la réaction. S'il est séparable facilement du milieu réactionnel, on parlera de catalyseurs hétérogènes [2].

1.1.2 Qu'est-ce qu'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique capable d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement permise ; plus précisément, il doit augmenter la vitesse d'une réaction de manière sélective si plusieurs réactions sont possibles, il n'intervient pas dans le bilan réactionnel mais se retrouve dans le mécanisme, généralement associe aux réactifs sous forme d'intermédiaire réactionnel. La loi de vitesse tient compte de sa concentration ou du nombre de sites actifs qu'il présente. Suivant la nature du catalyseur, on distingue plusieurs types de catalyse : homogène, hétérogène, enzymatique.

Bien que le catalyseur n'apparaisse pas dans les produits finaux, sa durée de vie n'est pas illimitée ; en effet, il peut être altéré physiquement chimiquement, perdant plus au moins rapidement son activité [2].

1.1.3. La catalyse hétérogène définition et importance :

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 liquide d'où l'expression « catalyse par contact ».

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation ; Ces étapes sont les suivantes :

- 1- Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4- Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain du catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux ; les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite [3].

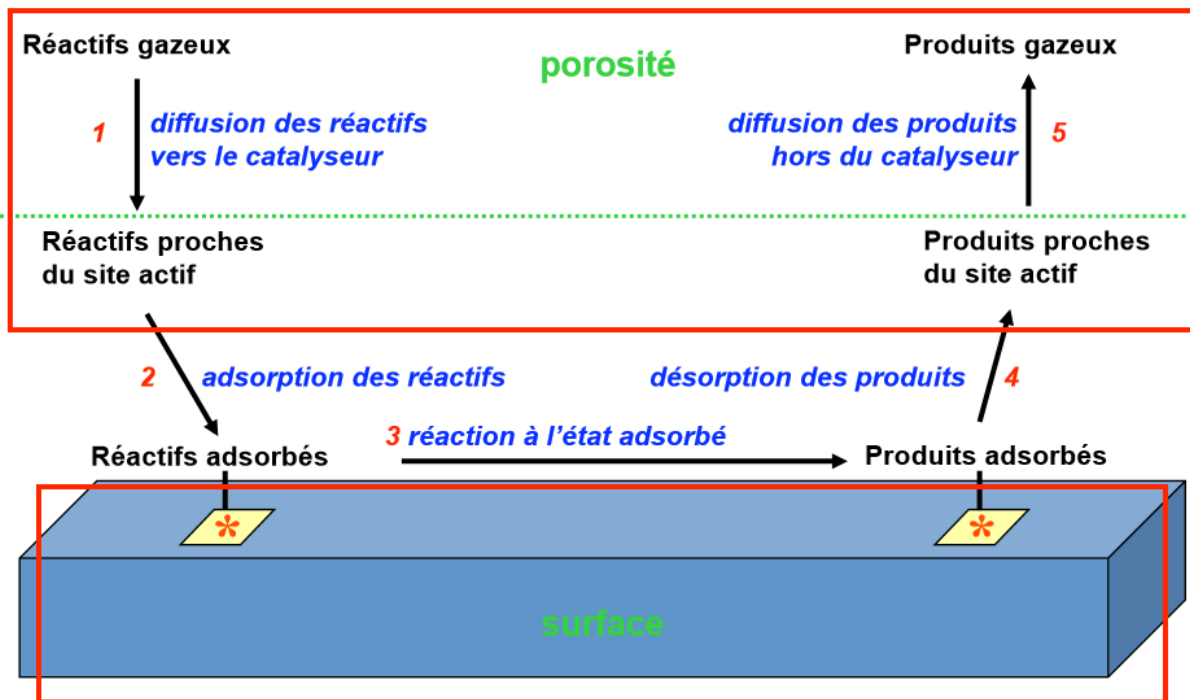


Figure 1.1 : Les 5 étapes d'une réaction catalytique [4]

1.1.4. Généralités sur les supports :

Très souvent, l'activité des catalyseurs est liée à la morphologie du support. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquiescer une certaine stabilité à l'état dispersé et d'augmenter ainsi sa surface active disponible [5].

1.1.5: Catalyseurs massiques et supportés à base d'oxydes de métaux :

❖ L'utilisation des oxydes métalliques comme catalyseur :

La catalyse par les oxydes métalliques est largement utilisée spécialement dans l'oxydation des hydrocarbures. Les catalyseurs industriels sont des systèmes complexes d'oxydes de molybdène de vanadium, d'antimoine auxquels d'autres éléments sont ajoutés tels que les oxydes de bismuth, de tellure ou le phosphore.

A côté des principaux composants qui composent la phase active, ces catalyseurs contiennent une large gamme de petites quantités d'additifs. La nature des additifs varie des principaux éléments des groupes (des alcalins, alcalino-terreux, phosphore) aux éléments de transition (Cu, Ti, Fe, Co, Te, Mn, Ni). Il est reconnu qu'ils exercent un effet promoteur sur l'activité, la

sélectivité, et la durée de vie des catalyseurs, bien que le mécanisme détaillé de leur action soit habituellement non connu [6].

La présence de support est d'intérêt économique afin de réduire la quantité de la phase active. Mais ces supports peuvent aussi fournir de nouveaux moyens pour adapter la performance catalytique en modifiant l'exposition de ces sites et modifier leur nature par interaction avec le support. Comme il a été proposé auparavant, la classe des matériaux catalytiques d'oxyde métalliques mixtes consiste en de nombreux arrangements d'oxydes métalliques différents comme présenté sur la figure 1. 2.

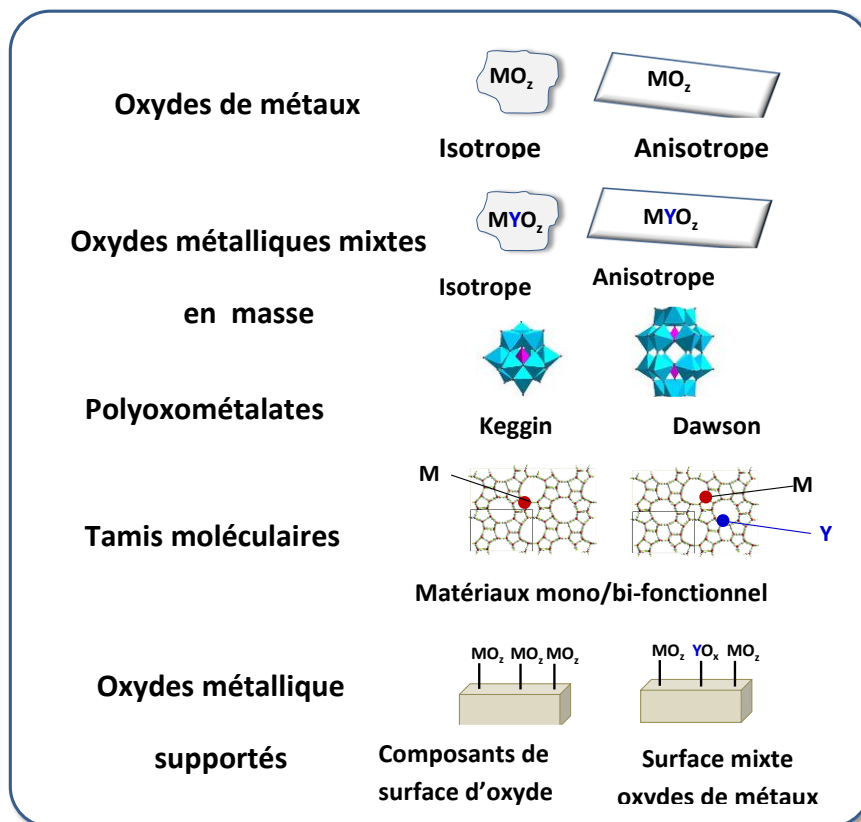


Figure.1.2 : Structure des oxydes métalliques en masse et supportés.

- **Catalyseurs en masse :**

Les oxydes mixtes massiques sont largement employés dans l'industrie comme catalyseurs hétérogènes pour les réactions d'oxydation sélective en phase gazeuse (oxydation du propylène, ammoxidation de l'acroléine / acrylonitrile, l'oxydation du méthanol en formaldéhyde, oxydation du n-butane en anhydride maléique, etc [6].

En outre, il est typiquement supposé que la surface des oxydes mixtes en masse soit juste celle des terminaisons d'un des plans cristallins en masse. Un tel paradigme de catalyse est une problématique, car la catalyse hétérogène est un phénomène de surface, et la performance catalytique doit être liée aux caractéristiques de surface (composition, morphologie, coordination, les états d'oxydation et les propriétés chimiques).

Le paradigme de la corrélation entre la performance catalytique des oxydes mixtes en masse et leurs structures cristallines en masse a abouti à de nombreuses explications sur les propriétés catalytiques des oxydes mixtes en masse au cours des années.

- **Les catalyseurs supportés :**

Les oxydes supportés consistent en un oxyde déposé sur la surface d'un autre oxyde (support). L'oxyde métallique supporté (M) se lie au support (S) via des liaisons M-O-S de pontage, qui sont formées en partie par réaction avec les groupes hydroxylés de surface. Par exemple les espèces d'oxyde métallique de surface présentent une liaison Me=O terminale avec plusieurs ponts oxygène au support (dépendent de l'état d'oxydation et la coordination du métal et des caractéristiques du support [6].

Toutefois, ces structures sont affectées par l'humidité ambiante, qui hydrolyse la bande M-O-S, résultant en une solution aqueuse de l'oxyde supporté. De cette façon, les espèces d'oxydes supportées déshydratées pourraient être présentes comme surface isolée ou espèces polymériques bidimensionnelles, et agréger sous forme de cristaux au dessus du recouvrement en monocouche. Les espèces dispersées en surface déshydratée sont stabilisées par leur interaction avec les groupements de surface du support (hydroxyles), et la population de surface des sites hydroxyles détermine le recouvrement en monocouche de l'oxyde supporté [6].

Pour plusieurs systèmes d'oxydes métalliques supportés, le composant actif est habituellement présent sous forme d'une phase d'oxyde métallique de surface dispersée à

100% (typiquement lorsque Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 sont utilisés comme supports oxydes) en dessous du recouvrement de surface en monocouche [6].

1.1.6. Propriétés des supports :

L'efficacité d'un support dépend de certaines caractéristiques géométriques et mécaniques:

❖ Caractéristiques géométriques du support : Il doit :

➤ offrir une surface et une porosité convenables pour permettre au métal de bien se disperser et d'éviter le phénomène de diffusion dans les pores.

➤ permettre le passage des gaz sans accroissement exagéré de la contrepression.

❖ Caractéristiques mécaniques du support : Il doit posséder une bonne résistance aux chocs thermiques et à l'usure par frottements [7].

1.1.7. Méthodes de préparation des catalyseurs :

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention de catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de phases de compositions variables, des systèmes présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes et par conséquent une activité et une stabilité catalytique différentes [7].

- **Co- précipitation**

C'est la technique « voie liquide » la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisations par effets d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée, d'hydroxydes, d'oxalates et/ou de d'oxalates [8].

- **Imprégnation**

La méthode d'imprégnation est la technique la moins onéreuse et la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette technique est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par des solutions de sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes à son importance pour la détermination de la texture finale du catalyseur [7].

- **Le procédé sol-gel**

Les méthodes de précipitation ont un désavantage que la stœchiométrie de précipité ne peut pas être exacte si un ou plusieurs ions quittent la solution, la méthode sol-gel surmonte ça parce que les réactifs ne précipitent jamais hors de solution. Premièrement une solution concentrée ou suspension colloïdale des réactifs (sol) est préparée, qu'est après concentrée ou vieillie pour former un gel puis ce solide semi-rigide homogène est traité thermiquement pour former le produit final[8].

- **Microémulsion**

Une microémulsion est un système composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Ce système est une solution stable thermodynamiquement et optiquement isotrope. A l'échelle macroscopique, la microémulsion ressemble à une solution homogène mais à l'échelle moléculaire, elle semble hétérogène.

Il existe deux méthodes de préparation en vue d'obtenir des nanoparticules à partir de la microémulsion : la première est le mélange de deux microémulsions, l'une contenant le précurseur et l'autre l'agent de précipitation. La seconde est le mélange de l'agent précipitant directement à la microémulsion contenant le précurseur métallique (Figure 1.3).

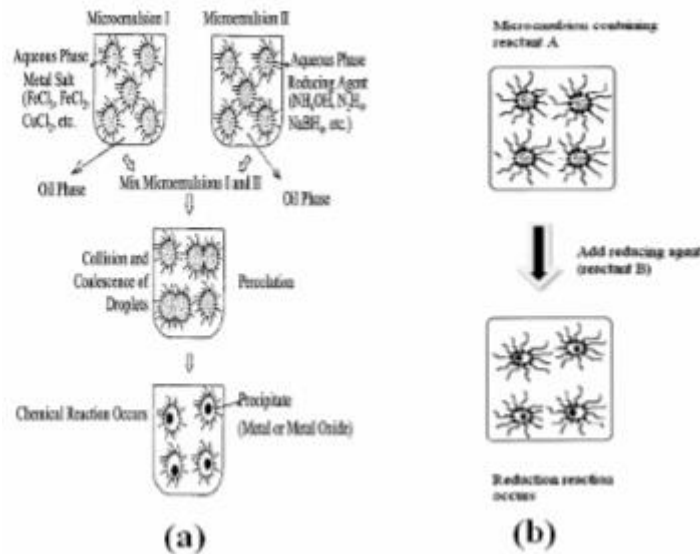


Figure 1.3 : Mode de préparation par microémulsion : (a) mélange de deux microémulsions ; (b) ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion[7].

1.2 Le vanadium :

1.2.1. Généralité :

Le vanadium a été découvert en 1801 au Mexique par le minéralogiste espagnol A.M. Del Rio, dans le minerai de plomb. Il l'a appelé erythronium. Cependant, le chimiste français H.V. Collet-Descotils a déclaré inexactement que ce nouvel élément était seulement le chrome impur. Plus tard, en 1830, le chimiste suédois N.G. Sefström a redécouvert l'élément et l'a appelé Vanadis. Dans 1831, vanadium a été clairement identifié comme élément à l'origine appelé d'erythronium de del Rio et le minerai de plomb est maintenant connu comme vanadinite ($Pb_5(VO_4)_3Cl$)[9].

1.2.2. Structure moléculaire des oxydes de vanadium :

La configuration électronique du vanadium est $[Ar] 3d^3 4s^2$. Les principaux états d'oxydation sont +2, +3, +4 et +5. V^{5+} (d0) peut être présent dans un environnement tétraédrique (VO_4), pentaédrique (VO_5) et octaédrique (VO_6), il a tendance à former des polyoxanions. V^{4+} (d1), il est également stable et est surtout présent dans la coordination pyramidale à base carré ou pseudo octaédrique comme un cation isolé.

D'autres états d'oxydation comme V^{3+} (d^2) et V^{2+} (d^3) qui sont moins stables et sont présents seulement sous les conditions réductrices. Les oxydes de vanadium se trouvent à l'état liquide ou à l'état solide [9].

a. Structure de l'oxyde de vanadium à l'état liquide :

Les états d'oxydation les plus importants dans une solution aqueuse sont V^{5+} et V^{4+} . Les espèces spécifiques des oxydes de vanadium qui peuvent exister dépendent du pH de la solution et de la concentration des oxydes. V^{2+} et V^{3+} sont instables, ils sont oxydés respectivement par l'eau et l'air. Les espèces V^{2+} ne sont pas très connues tandis que les espèces V^{3+} sont présentes sous forme hexa-aqua dans des solutions acides.

b. Structure de l'oxyde de vanadium à l'état solide :

Les principaux oxydes de vanadium sont V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et VO .

La structure de V_2O_5 est souvent approchée à des rubans en zig-zag formant des pyramides à base carrée de VO_5 comme le montre la figure 1.4. Par conséquent une unité d'oxyde de vanadium se compose d'une coordination octaédrique avec trois groupes distincts de liaisons vanadium-oxygène. Il est légèrement soluble dans l'eau, conduisant à une solution jaune pâle. Il se dissout également dans $NaOH$ pour donner des solutions incolores des ions de vanadates VO_4^{3-} . Les ions di-oxo-vanadium (VO^{2+}) sont formés dans des solutions d'acide fort.

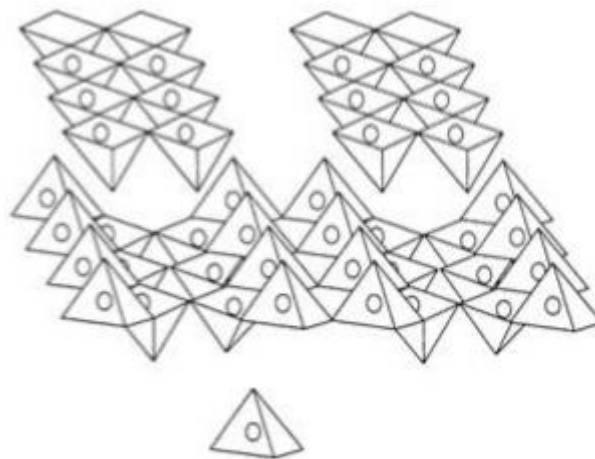


Figure 1.4: Structure de V_2O_5 cristallin.

Le bleu foncé de l'oxyde de vanadium VO_2 est obtenu par une réduction douce de V_2O_5 . Il a une structure de type rutile tétragonale au-dessus de 67°C et une structure monoclinique au-dessous de cette température (Figure 1.5). C'est un oxyde amphotère. Il se dissout dans les acides non oxydants conduisant à une couleur bleue des ions VO^{2+} , qui apparaissent dans l'eau sous forme d'une bipyramide tétragonale de $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$.

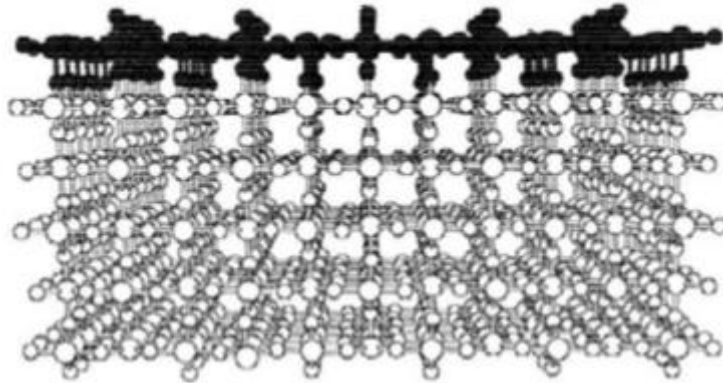


Figure 1.5: Structure monoclinique de VO_2 cristallin.

L'oxyde de vanadium basique V_2O_3 a une couleur noire avec une structure de corindon. Il est obtenu par la réduction de V_2O_5 en présence d'hydrogène ou par monoxyde de carbone, mais il est souvent déficient en oxygène. Il se dissout dans des acides aqueux en donnant une solution bleue ou verte de V^{3+} qui est fortement réducteur. Le VO a une couleur grise, possède un comportement pseudo-métallique. Il se dissout dans les acides minéraux pour donner une solution violette de V^{2+} sensible à l'air [9].

1.2.3. L'oxyde de vanadium à l'état solide :

Les principaux oxydes de vanadium sont V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et VO. Le V_2O_5 est un oxyde acide rouge-orange dans lequel les cations de vanadium sont présents en octaèdres déformés. Par conséquent une unité d'oxyde de vanadium se compose d'une coordination octaédrique avec trois groupes distincts de liaisons vanadium-oxygène. L'utilisation non-métallurgique la plus dominante du vanadium est dans la catalyse, ce qui représente environ 5% de la production annuelle du vanadium. La figure (1.6) représente l'importance du vanadium (oxyde métallique supporté) dans la catalyse.

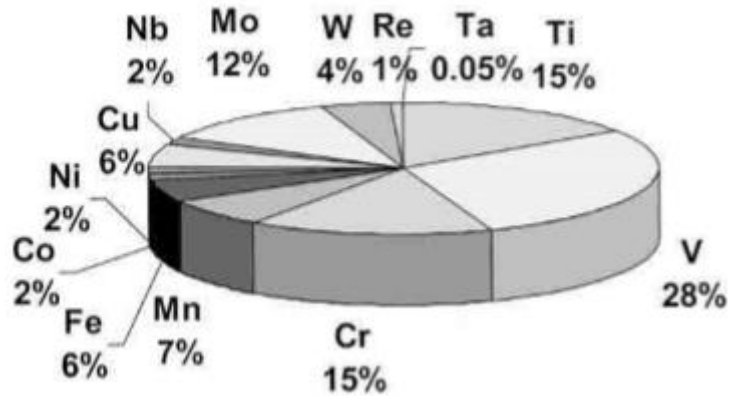


Figure 1.6 : L'importance de vanadium (oxyde de métal supporté) dans la catalyse. Les nombres sont basés sur une recherche de la littérature ouverte étendue dans la période 1967 - 2000.

1.2.4. Méthodes de préparation de catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté :

Les catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté peuvent être préparés par plusieurs méthodes. L'imprégnation est la technique de préparation la plus simple et la plus répandue pour synthétiser des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté.

Deux procédures d'imprégnation peuvent être distinguées :

- L'imprégnation humide : le support est plongé dans une quantité excessive de solution.
- L'imprégnation sèche : l'imprégnation du volume du pore ou l'imprégnation naissante d'humidité, un contrôle plus précis du chargement d'oxyde de vanadium.

Le processus d'imprégnation est suivi par une étape de séchage et de calcination dans laquelle l'oxyde de vanadium V_2O_5 est chimiquement ancré sur le support. Ceci est illustré dans la figure 1.7.

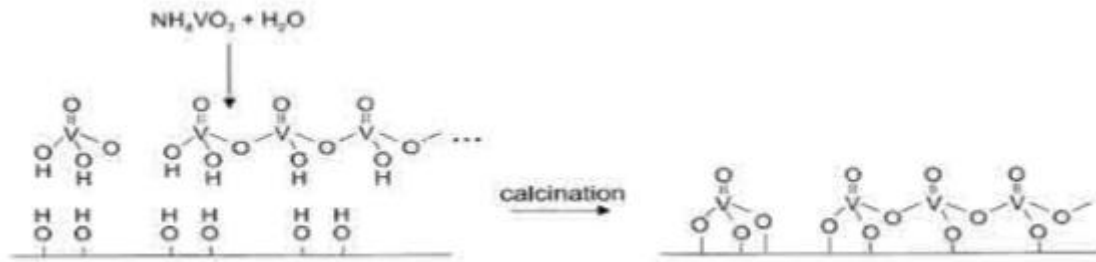


Figure.1.7: Le processus d'imprégnation de vanadium.

1.2.5. Catalyseurs à base de vanadium :

Les catalyseurs à base de vanadium sont utilisés efficacement pour la réduction de la pollution de l'environnement (élimination des oxydes d'azote à partir du gaz de combustion des centrales électriques, de la réduction sélective avec NH_3 [6]. Les catalyseurs à base de vanadium apparaissent aussi comme prometteurs pour l'oxydation du toluène en benzaldéhyde, du méthanol en formaldéhyde et en méthyle formiate (catalyseur V-TiO₂, de l'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques en acides di-carboxyliques et quinones (système V-Fe-O). Le tableau (1.1) regroupe les nouveaux catalyseurs contenant le vanadium utilisé dans l'oxydation partielle des hydrocarbures.

Tableau 1.1. Les nouveaux catalyseurs contenant le vanadium pour l'oxydation partielle des hydrocarbures[6].

Catalyseurs	Procedéschimiques
Oxydes Mo-V-Te(Sb)-Nb (Phase M1 orthorhombique)	1. Oxydation du propane en acide acrylique ammonoxydation du propane en acrylonitrile
Vanadium antimoniate (type rutile- SbVO ₄)	2. DHO de l'éthane en éthylène
$\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{MeO}_z$ (structure HTB)	3. Ammonoxydation du propane en acrylonitrile
Vanadate de Fer (FeVO ₄)	4. Glycerol en acide acrylique
polyoxometalates VMOO (structure keggin)	5. Oxydation des alcools
	6. Alkylation du phenol
	7. Oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique
	8. DHO de l'isobutane en isobutene

La nature de l'espèce vanadium et les propriétés catalytiques des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium sont très influencées par la nature du support et la dispersion du composé actif. Les supports modifient souvent les propriétés physico-chimiques des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium. En fait, selon la nature du matériau support et la concentration VO_x , l'oxyde de vanadium supporté peut exister sous forme de mono-vanadates tétraédriques isolés, ou sous forme de poly-vanadates une ou deux dimensions ou sous forme de masses cristallites V_2O_5 [6].

La nature acido-basique ainsi que le caractère redox sont les facteurs les plus importants qui affectent la performance des catalyseurs d'oxydation sélective.

Les catalyseurs contenant du vanadium supporté sont des systèmes d'oxyde complexe montrant une surface intéressante et des propriétés catalytiques qui dépendent de divers facteurs. Les plus importants comprennent la méthode de préparation, le traitement thermique, le chargement en V_2O_5 , la présence d'additifs de métaux alcalins, la nature du support et son interaction avec le vanadium déposé. D'autre part, les produits de la réaction catalytique telle que l'eau peut considérablement affecter les propriétés des catalyseurs au vanadium supporté. Tous ces facteurs jouent un rôle essentiel dans la formation et la stabilité de la surface VO_x hétérogène et sont déterminants pour l'activité catalytique [6].

1.3. Les alcools et leur intérêt en industrie :

1.3.1. Introduction :

Les alcools forment une famille de composés dont la caractéristique est la présence d'un groupe hydroxyle (-OH) rattaché à un atome de carbone tétraédrique. Les alcools peuvent être considérés comme des dérivés d'alcane dans lesquels un des atomes d'hydrogène de l'alcane a été remplacé par le groupe caractéristique -OH. S'il n'y a qu'un groupe hydroxyle, la formule générale de l'alcool est celle de l'alcane plus un oxygène : $C_nH_{2n}+2O$.

L'importance des alcools tient à leurs applications commerciales directes, à leur utilisation en tant qu'intermédiaires chimiques dans la synthèse d'autres produits finaux, à leur intérêt biologique et à leur présence très répandue dans la nature.

Environ 1 million de tonnes d'éthanol sont produites commercialement chaque année. Une grande partie est utilisée dans des processus industriels de production d'autres substances

chimiques, comme l'éthanal, l'acide éthanoïque et l'éthoxyéthane. L'éthanol est également utilisé comme solvant dans certaines réactions chimiques, comme substance de base dans les lotions et les parfums et comme additif pour augmenter l'indice d'octane dans un type de combustible dénommé essence-alcool.

1.3.2. Oxydation des alcools :

Les réactions d'oxydation sont importantes et de loin les plus fréquentes en chimie organique. Lorsqu'un composé organique est oxydé, il se passe une des deux choses suivantes : ou bien la teneur en oxygène du substrat augmente, ou bien sa teneur en hydrogène diminue.

On peut observer qu'il est possible d'effectuer expérimentalement l'oxydation d'un alcool (alcool) en aldéhyde (alcanal) puis en acide carboxylique (acide alcanoïque) [10].

1.4. L'éthanol :

1.4.1. Généralités :

L'éthanol ou encore alcool éthylique, molécule de formule chimique C_2H_5OH comporte deux atomes de carbone liés (C), l'un portant trois atomes d'hydrogène (H), l'autre deux atomes d'hydrogène et une fonction hydroxyle (OH). Sa formule développée est présentée dans la figure 1.8 [11].

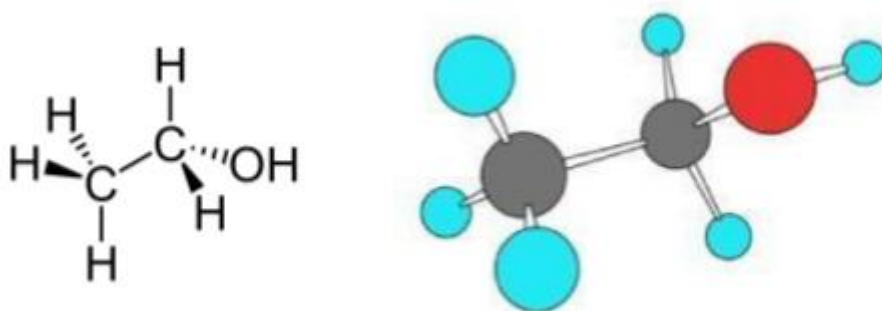


Figure 1.8: Structure de la molécule d'éthanol.

1.4.2 Propriétés physiques :

L'éthanol est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable, décelable dès 84 ppm. L'éthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction du liquide.

Par contre il y a expansion du liquide lorsque l'éthanol est mélangé à de l'essence. L'éthanol est également miscible à la plupart des solvants usuels. C'est un bon solvant des graisses.

L'éthanol peut être commercialisé sous forme anhydre (éthanol à 100 % en volume appelé aussi alcool absolu) ou à différentes concentrations dans l'eau, principalement à 95 % et, pour des usages antiseptiques, à 70 %.

Pour les usages autres qu'alimentaires, des dénaturants sont ajoutés. L'éthanol dénaturé, que l'on trouve également dans le commerce sous le nom d'alcool à brûler, est de l'éthanol dans lequel on a dissous divers produits pour le rendre impropre à la consommation [11].

1.4.3. Propriétés chimiques :

Dans les conditions normales, l'éthanol est un produit stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, déshydrogénation, déshydratation et estérification). Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants : acide nitrique, acide perchlorique, perchlorates, peroxydes, permanganates, trioxyde de chrome.....

La réaction avec les métaux alcalins conduit à la formation d'éthylate et à un dégagement d'hydrogène ; elle peut être brutale sauf si elle est réalisée en l'absence d'air pour éviter la formation de mélanges explosifs air-hydrogène. Le magnésium et l'aluminium peuvent également former des éthylates, la plupart des autres métaux usuels étant insensibles à l'éthanol [11].

1.5. Le bioéthanol :

1.5.1 Généralité :

Le bioéthanol, une sorte d'énergie de biomasse, est un carburant de rechange pour l'essence. C'est une ressource renouvelable considérée comme une alternative aux combustibles fossiles qui s'épuisent. La production traditionnelle de bioéthanol provient principalement de sucre. Cependant, cela entraîne une concurrence entre les sources d'énergie alimentaire et la biomasse. Par conséquent, les matériaux lignocellulosique sont progressivement considérés comme des ressources renouvelables plus attrayantes pour la production d'éthanol en raison de leur disponibilité et de leur coût relativement faible. Le bioéthanol est produit par fermentation du sucre provenant des cultures sucrières (canne à sucre, betteraves, blé), ou provenant des cultures contenant de l'amidon (graines). La structure de l'amidon est une longue chaîne de polymère de glucose. Ce polymère ne peut pas être fermenté directement, la structure doit d'abord être cassée en des molécules de glucoses plus petites puis dissoute dans de l'eau. Ce mélange est ensuite chauffé et traité avec une enzyme. Cette enzyme permet d'hydrolyser l'amidon en chaîne courte de glucose et est appelée amylase (enzyme digestive). La fermentation transforme alors les sucres ou l'amidon en éthanol et en dioxyde de carbone grâce à des levures telles que *Saccharomyces*. En théorie 51% du glucose est convertie en éthanol, le reste est utilisé par la levure comme source d'énergie ce qui diminue l'efficacité de 40 à 48%.

Le Tableau 1.2 donne quelques caractéristiques physico-chimiques du bioéthanol.

Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques du bioéthanol[12]

Paramètre	unité	bioéthanol
Formule	/	C ₂ H ₆ O
masse moléculaire	g/mol	46,069
Apparence	/	Liquide incolore
Densité	kg/litre	0,79
Indice d'octane (RON)	/	102-103
Indice d'octane (MON)	/	89-96
Chaleur latente de vaporisation	kJ/kg	842-930
Pression de vapeur	kPa	15-17
Température d'allumage	°C	420
Température de fusion	°C	-144,4
Température de vaporisation	°C	78,4
Point d'éclair	°C	12,8
Solubilité dans l'eau	% en volume	100

1.5.2. Définition du bioéthanol :

C'est un carburant issu de matières organiques naturelles. Il appartient à la famille des énergies renouvelables. Cet éthanol d'origine végétale n'est rien d'autre que l'alcool éthylique ; il est très inflammable, volatil et est fortement utilisé dans les boissons alcoolisées, comme solvant et comme carburant [12].

1.5.3 Les générations de bioéthanol :

La production de bioéthanol (fig.1.9) à base de biomasse est plus durable et largement distribuée. À l'heure actuelle, il existe trois générations de bioéthanol qui ont été fondées sur différentes matières premières comme :

- De substrats riches en saccharose (canne à sucre, betterave sucrière, etc.), en amidon (maïs, orge, blé, pomme de terre, etc.),
- De substrats celluloseux tels que les résidus agricoles (la paille ou les cannes de maïs), les résidus forestiers, cultures énergétiques (le panic érigé ou des arbres à courte rotation),
- Des algues [11].

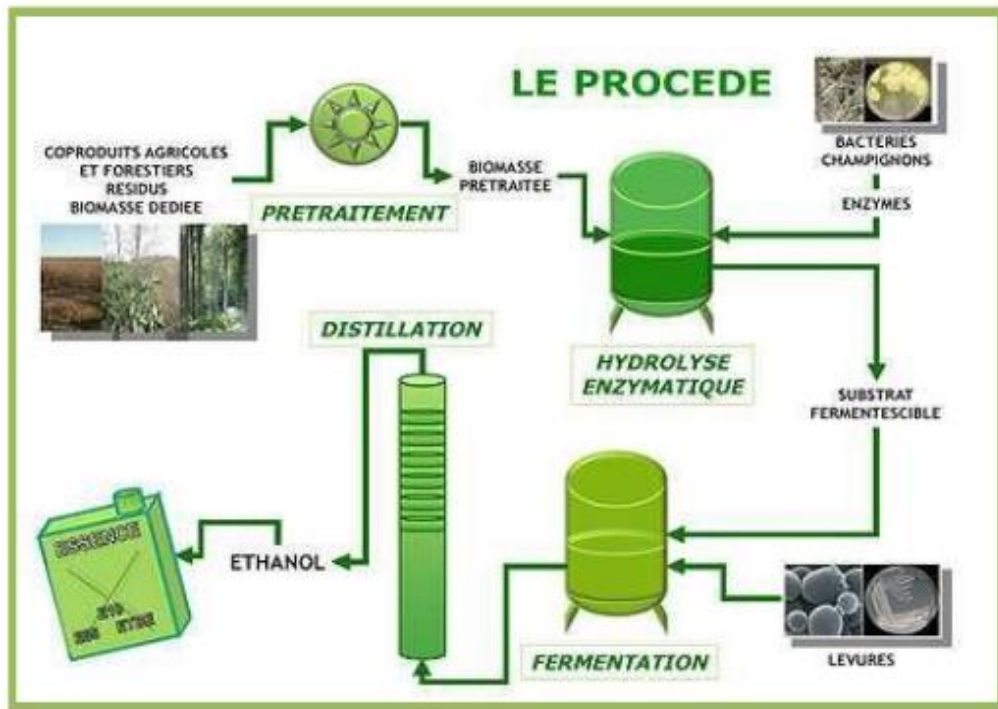


Figure 1.9: Procédé de production de bioéthanol

1.5.4. Domaines d'utilisation du bioéthanol :

Le bioéthanol peut être utilisé, sous certaines conditions, comme carburant dans les moteurs à essence, soit de 5 à 20% dans les moteurs à essence sans modification et/ou de 85 à 100% dans des moteurs à essence spécifiquement adaptés. En outre, l'éthanol peut être converti en divers produits de base de l'industrie chimique tels que, l'éthylène, l'éther et l'éthyle tertio butyle (ETBE), conventionnellement, produits à partir du pétrole fig1.10. Il est à signaler que le plastique résulte de la polymérisation de l'éthylène et de l'ETBE mélangé à raison de 15% à l'essence, permet d'augmenter l'indice d'octane du carburant, contrairement à l'éthanol, il ne favorise pas l'évaporation des carburants et n'absorbe pas l'humidité de l'air [11].

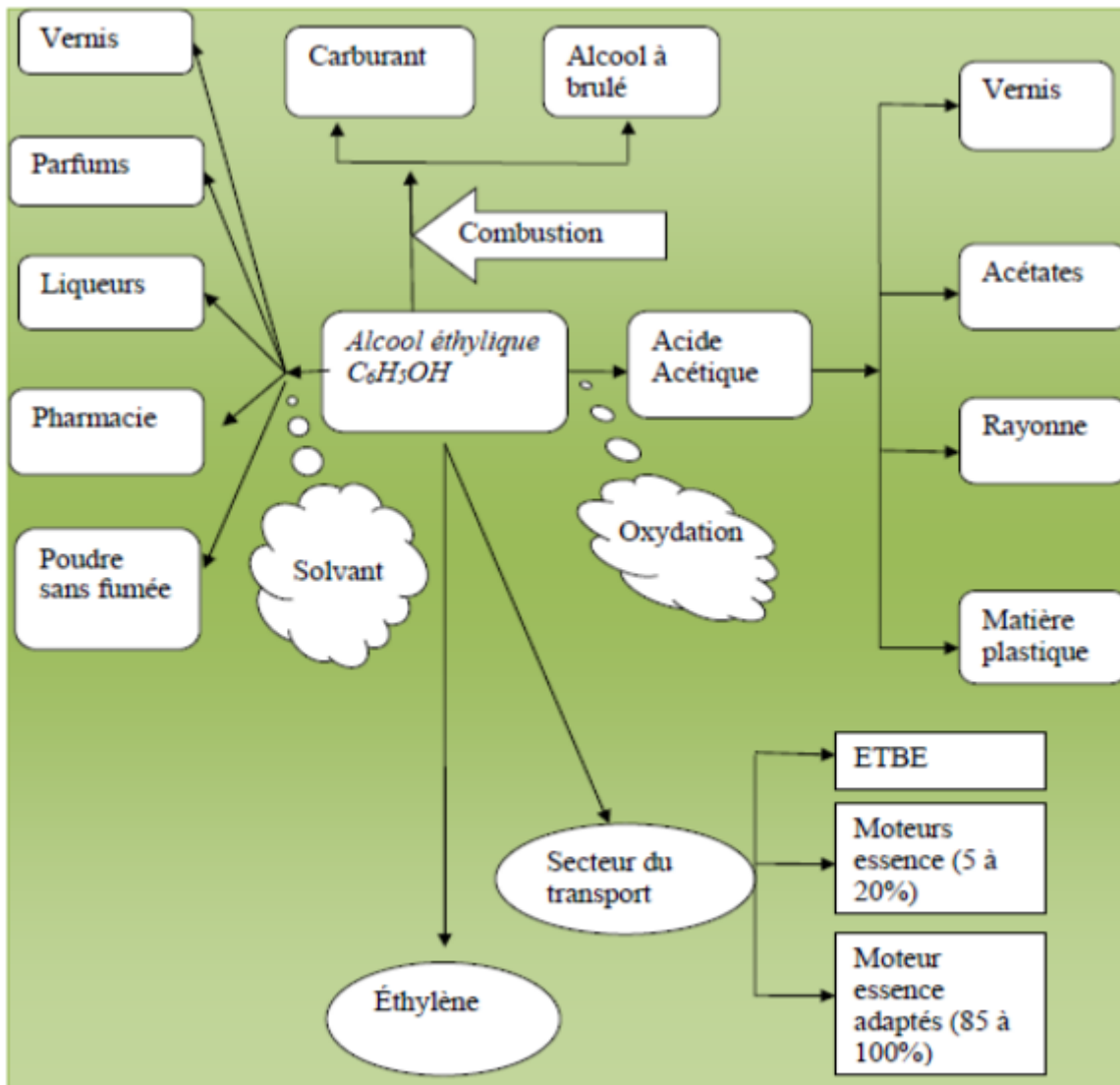


Figure 1.10: Domaines d'utilisation du bioéthanol

1.5.5. Le procédé de production de bioéthanol :

La fermentation est une opération connue depuis les anciens temps. Elle a été utilisée par divers peuples (égyptiens, sumériens, Babyloniens, ...) pour la préparation de produits alimentaires comme le pain, les fromages, les boissons alcoolisées, etc. Actuellement, la fermentation est utilisée industriellement pour la fabrication de produits d'intérêt alimentaire (yaourts, bière), pharmaceutique (antibiotiques, vitamines, anticorps, etc.) et chimique (bioéthanol, acides gras, etc.) [11].

1.6 L'acétaldéhyde :

1.6.1 Généralité :

L'acétaldéhyde est un autre produit chimique important qui peut être produit de manière catalytique à partir de l'éthanol. C'est un produit chimique de base qui est couramment utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de produits chimiques industriels importants, tels que l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, le croton aldéhyde, le butadiène, le pentaérythritol, le butylène glycol, et bien d'autres [13].

1.6.2 Identification/caractérisation :

L'acétaldéhyde est un liquide incolore à l'odeur piquante et fruitée. Il est principalement utilisé comme intermédiaire chimique, principalement pour la production d'acide acétique, de pyridine et de bases pyridines, acide peracétique, pentaerythritol, butylène glycol et chloral.

Acétaldéhyde est un liquide volatil et inflammable qui est miscible à l'eau, à l'alcool, à l'éther, au benzène, l'essence, et d'autres solvants organiques courants.

1.6.3. Utilisation de l'acétaldéhyde :

L'acétaldéhyde est utilisé dans de nombreux domaines :

- Industrie de la chimie : l'acétaldéhyde est utilisé comme produit intermédiaire en synthèse organique : acide acétique, acétate d'éthyle, acide peracétique, pentaérythritol, chloral, glyoxal, alkylamines et pyridines (OMS IPCS, 1995).

L'acétaldéhyde est utilisé dans la fabrication des colorants et dans la synthèse du caoutchouc, comme accélérateur de vulcanisation.

- Industrie de la chimie alimentaire : l'acétaldéhyde est utilisé comme arôme alimentaire notamment pour le chocolat, les glaces, les desserts à base de gélatine et les pâtisseries, le chewing-gum. Cette substance permet la conservation de fruits frais (OMS IPCS, 1995).

- Industrie de la parfumerie : l'acétaldéhyde est utilisé comme additif, désodorisant et aromatisant.

- A notre connaissance, il n'y a pas de restriction d'usage [14].

Partie B : Synthèse bibliographique (récents développement sur les catalyseurs à base de vanadium et sur les réactions de transformation de l'éthanol)

Cette partie de synthèse bibliographique est réservée aux récents développements liés aux catalyseurs à base d'oxydes métalliques, un intérêt particulier est réservé aux catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supportés sur différents supports en particulier la zircone ZrO_2 et l'alumine Al_2O_3 , nous exposerons également dans cette partie les récents travaux réalisés dans la réaction de déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde.

1.7. Catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur les supports :

Les phases d'oxydes de vanadium de surface représentent une nouvelle classe de matériaux catalytiques qui se forment spontanément sur des supports oxydes par auto-assemblage en raison de l'énergie libre de surface inférieure du système vanadium supporté que des mélanges physiques de V_2O_5 en masse et des supports oxydes. Les progrès dans les techniques de caractérisation moléculaire et électronique au cours des dernières décennies ont permis de comprendre les structures locales des sites de vanadium de surface sur des supports oxydes. Dans des ambiances, des agrégats de vanadium hydratés sont présentes sur des supports oxydes et se décomposent lors de la déshydratation

Dans des conditions déshydratées, les phases de vanadium supportées sont constituées d'espèces VO_4 de surface isolées et polymériques dans la région sous-monocouche et le V_2O_5 cristallin est également présent au-dessus du recouvrement en monocouche. Les sites VO_4 de surface sont les sites catalytiques actifs pour les réactions d'oxydation par les catalyseurs vanadium supportés. Les deux sites VO_4 de surface isolé et polymérique présentent la même activité catalytique spécifique et des cristaux V_2O_5 plus grands au-dessus du recouvrement en monocouche a tendance à être moins actif. L'activité spécifique des sites VO_4 de surface est amélioré en accord avec par le cation du support oxyde qui contrôle les propriétés redox du site VO_4 . Ces informations permettent l'ingénierie moléculaire des catalyseurs vanadium supportés en contrôlant les paramètres suivants durant l'étape de synthèse du catalyseur.

- i) Nombre de sites catalytiques actifs déposé sur le support oxyde dans la région sous-monocouche ($0-8 \text{ V nm}^{-2}$) and ii) activité spécifique des sites VO_4 de surface par variation du cation du support oxyde [15].

Les catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ (1% mol V_2O_5) et $\text{K-V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ (3% mol V_2O_5) préparés par l'imprégnation humide du support ZrO_2 par les solutions aqueuses de NH_4VO_3 ou NH_4VO_3 et KNO_3 respectivement. Ces catalyseurs synthétisés contenant différents chargements en vanadium sont calcinés en présence d'air aux températures de 973 K pendant 6 heures (pour les solides non dopés) ou à 873 K durant 6 heures (pour les solides dopés au potassium K) respectivement [16].

L'analyse de ces catalyseurs par diffraction des rayons-X a montré que l'échantillon 1V/Zr calciné à 873 K, est composé d'un mélange de deux phases métastables tétragonale et monoclinique comme il a été observé par la présence (de trois pics de diffraction dans la région de $2\theta 26^\circ$ à 33°). Pour une température de calcination de 1253 K, la phase ZrO_2 tétragonale disparaît graduellement. D'après ces résultats il a été conclu que la composition de phase n'est pas seulement influencée par la température mais aussi par la composition chimique du solide (présence d'additifs) ou par les conditions de préparation [16].

Dans une étude des catalyseurs VO_x/ZrO_2 préparés par imprégnation humide du support ZrO_2 synthétisé à partir de l'hydroxyde $\text{Zr}(\text{OH})_4$ par déshydratation à 250°C durant 3 heures [17].

Les diffractogrammes DRX des catalyseurs VO_x/ZrO_2 préparés montrent que tous les échantillons sont de caractère cristallin. Les résultats montrent aussi que le contenu de la phase tétragonale augmente avec la concentration du vanadium. La présence de l'espèce VO_x formée sur les joints de grains de ZrO_2 ou aux centres de défaut dans le réseau ZrO_2 retarde la croissance cristalline et stabilise la phase tétragonale. Durant cette étude il a été aussi trouvé que la présence du vanadium (V) retarde la cristallisation de la zircone amorphe et que la transformation de la phase tétragonale à la phase monoclinique passe à des températures plus élevées [17].

Le support ZrO_2 , préparé à partir de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ par déshydratation à 250°C pendant 3 heures sous débit d'air, présente une surface spécifique de $156 \text{ m}^2/\text{g}$ et des pores d'environ 2 nm de diamètre. L'introduction du vanadium et la calcination à 450°C pendant 3 heures sous air a conduit à une diminution de la surface et un changement dans la porosité comme conséquence des processus de cristallisation [17].

Dans une étude des catalyseurs oxyde de vanadium avec (différents pourcentages en V de 1 à 12%) préparés par imprégnation humide sur les supports synthétisés ZrO_2 et sur Al_2O_3 ou sur l'oxyde mixte zircon -alumine avec un rapport ($Al / (Al+Zr)$) de 0,75 ou 0,25, l'analyse par diffraction des rayons X a montré que les diffractogrammes obtenus sur le support Al_2O_3 présentent seulement la phase γ -alumine repérée à $2\theta = 37, 1 ; 46$ et 66° . Dans le cas des matériaux avec un rapport ($Al / (Al+Zr)$) de 0,75 ou 0,25 il a été observé de nouvelles larges réflexions à $2\theta = 30,16$ et $50,65^\circ$ dont l'intensité augmente avec la quantité de zirconium (Zr), qui indique l'apparition de cristallites ZrO_2 avec symétrie tétragonale.

Le support ZrO_2 est composé d'un mélange de deux phases monoclinique et tétragonale (m- ZrO_2) et (t- ZrO_2) respectivement [18]

Les catalyseurs vanadium supportés sur ces différents supports synthétisés (ZrO_2 , Al_2O_3 et $ZrO_2-Al_2O_3$) ont montré différentes phases selon la composition du support et la quantité du vanadium déposée. Il a été observé les pics à $2\theta = 37,1 ; 46 ;$ et 66° caractéristiques de γ -alumine pour les solides à faible chargement en vanadium (4% V), En plus de ces pics il apparait de nouvelles phases sur les solides avec des chargements en vanadium de 8 et 12% à $2\theta = 15,3 ; 20,3 ; 26,2 ; 31,2 ; 34,3$ et $47,3^\circ$ caractéristiques de V_2O_5 orthorhombique. [18] Dans le cas des catalyseurs vanadium supporté sur les supports $Al_2O_3-ZrO_2$ avec faible quantité de Zr, il a été repéré les phases à $2\theta = 30 ; 50,7$ et 61° reliées à la phase ZrO_2 tétragonale (t- ZrO_2). Cependant, aucun pic relié à V_2O_5 n'a été détecté pour les catalyseurs avec 4 et 8% en masse de vanadium suggérant une meilleure dispersion des atomes de vanadium sur ce support que dans les catalyseurs d'alumine sans Zr.

Un comportement différent est observé sur les catalyseurs oxyde Al-Zr avec un contenu en Zr élevé. Donc des pics de diffraction à $2\theta = 30^\circ, 50,7^\circ$ et 61° (lié à ZrO_2 tétragonale t- ZrO_2) sont observés. De plus, des pics liés aux cristallites V_2O_5 ont été aussi observés dans les catalyseurs avec un chargement en V de 8 % en masse et plus.

Dans les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur ZrO_2 , il peut être observé la présence de ZrO_2 monoclinique et tétragonale et de cristallites V_2O_5 dans l'échantillon avec des chargements en vanadium élevés (8% V- ZrO_2). De plus, la présence d'oxydes mixtes Zr-V, comme ZrV_2O_7 ne peut être exclue dans le cas de l'échantillon (8% V- ZrO_2) [18].

Afin d'étudier la présence de phases non cristallines ainsi que la présence/ absence de cristallites de faible taille de cristal, la caractérisation de ces catalyseurs par analyse Raman a

montré dans le cas des catalyseurs vanadium supporté sur Al_2O_3 que tous les spectres montrent la présence de bandes à 994 ; 702 ; 697 ; 527 ; 404 ; 284 et 146 cm^{-1} caractéristiques liées à V_2O_5 . Cependant, une bande à 900 cm^{-1} est aussi observée et qui est liée aux espèces polymériques de vanadium. Différents spectres Raman sont observés dans le cas des échantillons supportés sur l'oxyde Al-Zr avec une faible teneur en Zr (la série 75 % Al_2O_3 -25% ZrO_2). Ainsi, en plus des bandes de V_2O_5 , relativement des bandes larges intenses sont aussi observées à 900 cm^{-1} et à 1020 cm^{-1} , apparentées aux espèces polymériques V^{5+} et aux espèces $\text{V}^{5+}=\text{O}$ isolées, respectivement.

Pour les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur l'oxyde mixte ZrO_2 - Al_2O_3 avec une quantité de Zr élevée, le V_2O_5 est principalement observé pour les catalyseurs avec des chargements en vanadium supérieure à 2% en mass, alors qu'une large bande à 860 cm^{-1} est également observée en plus de celles liées aux V_2O_5 pour les catalyseurs avec une charge de 2% en masse d'atomes de vanadium. Cependant, seulement la bande à 860 cm^{-1} est observée pour les catalyseurs préparés avec 1% en masse de vanadium.

Les spectres Raman obtenu pour les catalyseurs vanadium supportés sur ZrO_2 pure présentent plusieurs bandes, certaines d'entre elles sont aussi observées sur le support sans vanadium.

Les spectres Raman de ZrO_2 pure montrent la présence des bandes à 175 cm^{-1} ; 190 cm^{-1} , 190 cm^{-1} et 477 cm^{-1} caractéristiques de ZrO_2 monoclinique (m- ZrO_2) et des bandes à 263, 330, 472, 552 et 640 cm^{-1} reliées à ZrO_2 tétragonale (t- ZrO_2) [18].

Dans une étude réalisée par H. de Lasa et al, sur les catalyseurs $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par imprégnation du support c-alumina de surface spécifique de (260 m^2/g), préalablement calciné à 500°C sous air pendant 4 heures. Après imprégnation les solides obtenus sont calcinés à 600°C sous air durant 6heures. Après caractérisation de ces catalyseurs préparés par différentes techniques les résultats obtenus ont montré que le catalyseur 10%wt VO_x /c-alumina analysé par RTP est stable sur des cycles répétés de réduction et d'oxydation avec une température de réduction d'environ 550°C.

Les diffractogrammes DRX obtenus sur ces matériaux ont montré l'absence d'espèces de surface en masse de V_2O_5 et la forte dispersion de VO_x sur la surface du support.

La DRX a montré également qu'aucune espèce ne s'est formée due à l'interaction entre V_2O_5 et le support Al_2O_3 .

L'ajout du vanadium sur le support $\gamma-Al_2O_3$ réduit l'acidité de ce dernier de 14,39 ml NH_3/g à 6,77 ml NH_3/g , ce résultat est prouvé par l'analyse DTP- NH_3 [19].

Weimin Lu et al, au cours de leur étude sur une série de catalyseurs (catalyseurs nanocristaux) préparés par la méthode hydrothermale ont observé que la méthode de préparation peut rendre les espèces de vanadium hautement dispersées. Il a été conclu que l'état d'agrégation et l'environnement de coordination des espèces de vanadium, capacité redox de V^{4+}/V^{5+} et l'acidité des catalyseurs sont tous les facteurs affectés sur la performance catalytique. Tandis que, chaque facteur est non complètement indépendant. La capacité redox des catalyseurs relie l'agrégation et l'environnement de coordination des espèces de vanadium, bien qu'il ne soit pas évident d'expliquer la corrélation entre les propriétés acides des catalyseurs et l'environnement de coordination des espèces de vanadium [20].

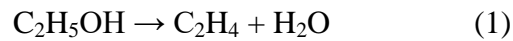
Les diffractogrammes des matériaux mésoporeux préparés par (la méthode de combustion en solution) et calcinés à 400, 600 et 800°C, montrent la majorité des phases monocliniques de ZrO_2 à température élevée. La taille des pores de ces solides obtenus à partir de la mesure BET sont dans la région de 3,13 à 7,7 nm. Faible intensité de bandes Raman à 996 cm^{-1} confirme presque l'absence de V_2O_5 en masse et révèle la présence du réseau V_2O_5 [21].

Pour la série des catalyseurs vanadium supporté sur l'oxyde 90Ti-Si par la méthode d'imprégnation humide avec des chargements en vanadium de 2 à 12,5% en masse, les résultats de caractérisation ont montré que la surface spécifique du support 90Ti-Si diminue lorsque la température de calcination augmente, et 40% de sa surface initiale est retenue même à 1073 K, il a été aussi observé que les catalyseurs vanadium supporté présentent une surface spécifique élevée raisonnable et une stabilité thermique. La surface spécifique des catalyseurs au vanadium diminue avec l'augmentation de la température de calcination et les échantillons avec un chargement en vanadium élevé perdent leur surface spécifique progressivement plus rapidement à cause de la grande mobilité des espèces de vanadium de surface [22]

1.8. Réaction de déshydrogénation de l'éthanol

L'éthanol produit par fermentation de lignocellulosiques, dénommé comme le "bioéthanol de deuxième génération", pourrait devenir un des principaux produits qui sert comme médiateur

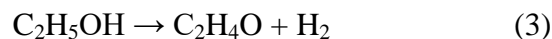
dans le cadre d'une nouvelle chimie organique industrielle basée sur les énergies renouvelables. Parmi les intermédiaires secondaires pouvant être obtenus par la conversion du bio-éthanol, de l'éthylène et de l'éther diéthylique peut être obtenue par déshydratation catalytique.



La réaction (1) a déjà été appliquée au niveau industriel dans les années 1960 en utilisant les alumines comme catalyseurs. Des opinions différentes existent sur l'amélioration pratique potentielle qui peut être apportée par l'utilisation de catalyseurs zéolitiques protoniques au lieu d'alumines.

La réaction (2) se produit sur les mêmes catalyseurs à une température modérée, la conversion de l'éthanol, permettant des sélectivités très élevées et des rendements importants (>70%).

L'acétaldéhyde peut également être obtenu par l'éthanol, par le biais de la déshydrogénation :



Cette réaction a été utilisée industriellement dans les premiers temps en utilisant soit des catalyseurs à base de métal ou d'oxyde de zinc. Plusieurs autres produits chimiques intermédiaires peuvent être obtenus à partir de l'éthanol, comme par exemple l'acide acétique, acétate d'éthyle, oléfines supérieures, isobutène, butadiène, et d'autres encore [23].

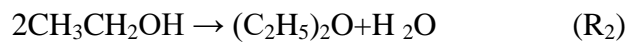
Deux réactions principales se font concurrence lors de la conversion de l'éthanol sur des catalyseurs en cuivre supportés. La réaction de déshydrogénation



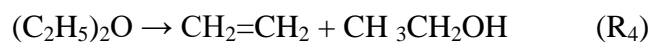
Se produit certainement en contact avec les surfaces des particules de cuivre métallique, bien qu'elle puisse se produire à la frontière entre la particule métallique et le support, et est la plus rapide par rapport aux catalyseurs frais et aux catalyseurs régénérés par oxydation dans la gamme 500-650K.

Des études antérieures ont cependant montré que cette réaction est également catalysée, mais avec une sélectivité bien moindres, par le ZnAl_2O_4 et par les oxydes de Mg-Al. Compte tenu

des résultats de la caractérisation des catalyseurs, il semble raisonnable de supposer que les particules de CuO observées sur le catalyseur frais se réduisent rapidement en Cu métallique en cours d'utilisation, déjà à basse température. D'autre part, les réactions de déshydratation, produisant de l'éther diéthylique et de l'éthylène, se produisent parallèlement à la déshydrogénation, certainement sur les surfaces de support, l'alumine, l'aluminate de Zn et les aluminates de Mg [23].



Cependant, la production d'éthylène se produit en outre avec une séquence de réactions, c'est-à-dire réaction 2 suivie du craquage de l'éther diéthylique, soit



En effet, une autre réaction se trouve à basse température, à savoir la production d'acétate d'éthyle.



La DHO de l'éthanol en acétaldéhyde a été reportée pour les oxydes de vanadium sur la majorité des supports d'oxyde métallique typiques, avec un ordre d'activité généralement accepté de $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < (\text{V}_2\text{O}_5)_{\text{masse}} < \text{Nb}_2\text{O}_5 \sim \text{CeO}_2 < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2$. La réaction se déroule selon le mécanisme redox de Mars-van Krevelen avec un rôle crucial de l'oxygène dans V-O- M_{support} ou via l'implication de liaisons V-O-V lorsqu'elles sont disponibles. Le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ pourrait être une alternative intéressante à $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ actuellement plus performant et plus recherché dans l'oxydation sélective en phase gazeuse de l'éthanol en acétaldéhyde par l'oxygène. L'activité catalytique des matériaux préparés (imprégnation du support ZrO_2 par le vanadium) a été testée dans la déshydrogénation oxydative de l'éthanol à une température de

175°C à 300°C. La réaction était très sélective vers la formation de l'acétaldéhyde. La sélectivité en acétaldéhyde atteint 99% à une conversion de 15%, puis diminue lentement avec l'augmentation de la conversion [24].

Les silices mésoporeuses ordonnées contenant du vanadium avec une structure MCM-41 de 0,09-0,9% en masse de V préparées par la méthode d'échange d'ions sont des catalyseurs actifs pour l'oxydation de l'éthanol en phase gazeuse en présence d'oxygène. La réaction suit un réseau réactionnel consécutif parallèle où l'acétaldéhyde est le principal produit primaire et le CO₂ se forme par oxydation de l'éthanol et de l'acétaldéhyde. Pour cette raison la production de l'acétaldéhyde passe par un maximum à 673 K lors de la modification de la température de réaction. La pression partielle de l'oxygène a une grande influence sur les étapes de formation de CO₂, et par conséquent la production de l'acétaldéhyde est favorisée par de faibles rapports O₂/éthanol dans l'alimentation. L'activité de ces catalyseurs V-MCM-41 diminue lors de l'augmentation de la teneur en vanadium en raison de la diminution, des centres de vanadium tétraédriques isolés plus actifs pour former en premier lieu des agrégats oligomère puis des cristallites V_xO_y tridimensionnelles. Par un choix approprié du catalyseur, de la température de réaction et de la composition d'alimentation, une sélectivité en acétaldéhyde de 90,5% et un rendement de 48% ont été atteints [25].

Les performances de tous les catalyseurs MCF peuvent être examinées à l'aide de la réaction de la réaction de déshydrogénation de l'éthanol, dans laquelle l'acétaldéhyde est présent en tant que produit majoritaire de cette réaction. L'étude de cette réaction a été effectuée à différentes températures de réaction entre 200-400 °C et une pression atmosphérique. En fait, la conversion de l'éthanol de tous les catalyseurs augmente apparemment avec l'augmentation de la température de réaction comme prévu, et la désactivation du catalyseur n'a pas lieu via ces températures de réaction. En d'autres termes, la vitesse de cette réaction endothermique obéit à la règle de l'équation d'Arrhenius [26].

José E. Herrera et Dogmin Yun ont montré que la déshydratation du tertio-butanol sur le vanadium peut être utilisée comme une méthode pour quantifier les sites redox actif durant l'oxydation partielle de l'éthanol sur le système VO_x/TiO₂, durant cette étude les résultats ont indiqué que sous les conditions expérimentales les espèces hydroxyles de surface présentes sur TiO₂ qui peuvent potentiellement agir comme sites acides pour la déshydratation ne participent pas en catalyse. Il a été montré ainsi que les valeurs de la constante de vitesse normalisée du premier ordre (K_1/EtOH K_2/EtOH) obtenues pour l'étape de limitation de la

vitesse de l'oxydation partielle de l'éthanol sont indépendants du chargement du catalyseur en VO_x et implicitement suggère que des fragments VO_x isolés, principalement présents pour un faible recouvrement en vanadium, sont les principales espèces actives pour l'oxydation partielle de l'éthanol, tandis que des agrégats VO_x polymériques et nanocristallins plus grands présents à des chargement en vanadium plus élevés entraînent une augmentation relative de la quantité de sites acides actifs pour la déshydratation du tertio-butanol [27].

Les catalyseurs VO_x supportés sur les supports oxydes traditionnels sont utilisés comme des systèmes modèles pour mieux comprendre la structure propriétés des espèces VO_x de surface puisqu'elles sont dispersées à 100% sur les supports oxydes de surface spécifique élevée sous un recouvrement en monocouche. Des espèces VO_x de surface étaient présentes sur tous les types d'oxydes mixtes contenant du vanadium (zéolites, et des tamis moléculaires, oxydes mixtes en masse et les solutions solides d'oxydes mixtes).

En outre, les espèces VO_x de surface se sont avérées sites actifs catalytiques pour tous types d'oxydes mixtes contenant du vanadium. Ces résultats révèlent la généralité des phases d'oxyde de vanadium de surface dans les matériaux catalytiques d'oxyde mixte contenant du vanadium [28].

Le catalyseur $\text{VO}_x@MIL-101$ Cr étudié par Ishtvan Boldog et al, représente un système intéressant et prometteur pour la conversion de l'éthanol à l'acétaldéhyde à valeur ajoutée et il est capable de concourir avec les catalyseurs vanadium déposé sur les supports inorganiques traditionnels. A une température de 200°C , $\text{VO}_x@MIL-101$ Cr a présenté une activité catalytique remarquable et une sélectivité très élevée en acétaldéhyde résultant en une productivité de $3 \text{ Kg}_{AA} \text{ Kg}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$, qui est 75% plus élevée par comparaison avec VO_x/ZrO_2 .

Le matériau MIL-47 (V) contenant du vanadium comme métal central dans la structure de l'ossature, présente une activité catalytique très faible, qui pourrait refléter des perspectives généralement faibles précisément pour ce type de matériaux. Probablement, la faible activité est associée avec inaccessibilité aux centres actifs du vanadium et/ou à la stabilité trop élevée de l'état d'oxydation V^{IV} [29].

Les résultats obtenus lors de l'étude menée par Zdiněk Tisler et al dans la réaction de déshydrogénation oxydative de l'éthanol en acétaldéhyde sur les catalyseurs VO_x/ZrO_2 , ont montré que l'activité catalytique des catalyseurs VO_x/ZrO_2 dépend fortement de la nature et la population des complexes VO_x de surface. Cette activité élevée est représentée par complexes

de surface vanadate oligomères (petit polymère) dominant sur la surface des catalyseurs avec un contenu en vanadium au-dessus de la moitié de la capacité de monocouche. Les espèces VO_x monomériques présentent une faible activité catalytique, probablement dû à la réoxydation lente des espèces actives comme prouvé par la faible énergie d'activation de la réaction [30].

La performance catalytique des différents catalyseurs $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ synthétisés par les méthodes sol-gel et hydrothermale a été étudiée dans les réactions de déshydrogénation non-oxydative et la déshydrogénation oxydative dans une gamme de température de 150° à 400°C . IL a été trouvé que la variation dans les espèces VO_x avec différente basicité, spécialement le site basique faible, influence la performance catalytique des deux réactions. Les quantités des espèces VO_x monomériques aux oligomères et les sites basiques dépendent de la méthode de préparation des catalyseurs. En plus, les quantités des espèces VO_x monomériques ou isolées ($\text{V}=\text{O}$) dans les catalyseurs obtenus by la méthode hydrothermale sont plus élevées que ceux obtenus par la méthode sol-gel, and elles fournissent une sélectivité élevée inhabituelle vers l'acétaldéhyde [31].

Dans l'étude de la réaction de transformation de l'éthanol en acétaldéhyde sur les catalyseurs à base de vanadium sous différentes conditions, il a été observé qu'en absence d'oxygène, une quantité équimolaire de l'éthane est produite en même temps avec l'acétaldéhyde, cette réaction dépend principalement du degré d'oxydation (du composé vanadium) et non de la structure elle-même.

Les spectroscopies SPX et DRIFT in situ montrent que l'espèce active pour la (disproportionation de l'alcool est l'ion V^{3+} réduit, cependant le Fe présent dans le catalyseur FeVO_4 est responsable pour diriger la réduction des métaux vers la formation de phase spinelle Fe-V-O qui est homogène et plus stable que V_2O_5 .

Il a été aussi suggéré qu'un mécanisme de transfert d'hydrogène pour la transformation de l'éthanol en quantité équimolaire de l'éthane et l'acétaldéhyde sur les oxydes de vanadium réduit (oxydes de vanadium réduits) [32].

CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

2.1. Introduction

Dans notre travail de recherche nous avons opté pour la préparation des catalyseurs VO_x/ZrO_2 par la méthode d'imprégnation humide et la caractérisation de ces solides par différentes techniques physico-chimiques, tels que la diffraction des rayons X (DRX) qui est une technique qui permet d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un échantillon donné, la spectrophotométrie infra-rouge à transformé de Fourier qui est une méthode d'analyse qui permet d'obtenir des informations globales sur les structures moléculaires d'un composé donné et la méthode BET qui permet de déterminer les surfaces spécifiques des catalyseurs à partir des isothermes d'adsorption d'azote.

Dans plusieurs travaux, la méthode d'imprégnation a été utilisée pour préparer les catalyseurs VO_x/ZrO_2

2.2. Préparation et caractérisation des catalyseurs VO_x/ZrO_2

Le support ZrO_2 est synthétisé par la méthode de précipitation, dans cette méthode l'hydroxyde de zirconium $\text{Zr}(\text{OH})_4$ est obtenu par précipitation d'une solution de sel de zirconium (comme exemple l'oxychlorure de zirconium), par ajout d'une solution alcaline jusqu'à pH basique. Le gel obtenu est rincé plusieurs fois avec l'eau distille pour éliminer

Les ions Cl^- , un séchage et une calcination à différentes températures, on obtient l'oxyde ZrO_2 .

La synthèse des catalyseurs VO_x/ZrO_2 est réalisée par la méthode d'imprégnation humide du support ZrO_2 en utilisant différents chargements en vanadium.

On expose dans cette partie les différentes conditions de préparations des catalyseurs VO_x/ZrO_2 par imprégnation, ainsi que les techniques de caractérisation réalisées par plusieurs auteurs.

K. Dyrek et al, ont synthétisé le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$, dans leur préparation, ils ont obtenu le support ZrO_2 à partir de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ par calcination en présence d'air à 773k pendant 6 heures. Les catalyseurs ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ (1 mol% V_2O_5), et K- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ (3 mol% V_2O_5 , K/V= 0,3)

préparés par l'imprégnation humide du support ZrO_2 synthétisé avec une solution de vanadate d'ammonium NH_4VO_3 , ou $(NH_4VO_3$ et $KNO_3)$ respectivement.

Les catalyseurs avec différentes charges en vanadium sont calcinés à 973K pendant 6h pour les catalyseurs non dopés ou à 873K pendant 6h pour les échantillons dopés au potassium K [33].

Sumeya Bedrane et al ont utilisé la méthode d'imprégnation pour préparer les catalyseurs 5 % en poids de VO_x/ZrO_2 . Avant l'imprégnation, le support ZrO_2 a été calciné à 673 K pendant 4 h. Le métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) a été utilisé comme précurseur du vanadium. Une quantité de 40 ml d'acide nitrique a été ajoutée à 0,57 g de métavanadate d'ammonium et agitée pendant 2 h, puis 4,75 g de ZrO_2 ont été ajoutés à cette solution. Le mélange ainsi obtenu a été agité pendant 24 h, à température ambiante, puis séché à 60°C pendant une nuit et à 120 °C pendant une autre nuit. Le solide résultant a été calciné à l'air libre à 400 °C pendant 4 h. L'échantillon calciné (noté 5VZr-1) a été réduit davantage sous l'effet de l'hydrogène, à 400 °C pendant 4 h. Le matériau réduit (noté 5VZr-2) présentait une couleur verte, indiquant la présence d'espèces de vanadium réduites (+4). Finalement, l'échantillon réduit de 5VZr-2 a subi un autre traitement thermique sous Argon (28 mL min⁻¹), à 800 °C, pendant 4 h. On notera 5VZr-3 [34].

Tous les catalyseurs ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un diffractomètre Bruker D5005 (Cu $K\alpha$ radiation, λ 1.54060Å) dans la gamme de 2θ 10-80, avec un temps d'acquisition de 1s. L'analyse élémentaire a été effectuée par absorption atomique avec un spectromètre d'absorption atomique Perkin Elmer Analyst 300. Les surfaces BET ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K, à l'aide d'un instrument Quantachrom. Avant les mesures d'absorption, l'échantillon a été dégazé à 300 °C, pendant 3 heures, avec moins de 30% d'azote dans l'hélium. Les spectres FTIR des échantillons solides ont été enregistrés, à l'aide d'un spectromètre FTIR Agilent Technologies Cary 60, avec accessoires ATR, dans une plage de mesure de 400-4000 cm⁻¹ [34].

Dans l'analyse par DRX de ces catalyseurs les diffractogrammes obtenus sur les solides ZrO_2 , 5VZr-1, 5VZr-2 et 5VZr-3 ont montré plusieurs résultats

Le ZrO_2 présente une structure monoclinique, avec une taille moyenne de cristallite de 30 nm. Le dépôt d'oxyde de vanadium sur le support et le traitement thermique ne permettent pas de conserver la structure du matériau, donc la structure monoclinique. Cependant, dans le cas du

5VZr-1, la phase cristalline du V_2O_5 apparaît avec une taille moyenne de cristallite de 45 nm. De plus, les pics de diffraction de 5VZr-2 et 5VZr-3 montrent des angles plus petits par rapport à la référence ICDD (zoom sur les deux pics les plus intenses). Ce qui suggère la formation d'une solution solide résultant de la distorsion du réseau de ZrO_2 par l'insertion des cations V^{4+} à 800 °C, le diffractogramme de 5VZr-3 présente de nouveaux pics de faible intensité à 2θ 20.8, 23, 25 et 27, correspondant à la formation d'une nouvelle phase cristalline ZrV_2O_7 . Cette nouvelle phase cristalline, qui apparaît à haute température, peut provenir du contact entre les espèces d'oxyde de vanadium dispersées sur la surface du support zircone [34].

Des catalyseurs VO_x/ZrO_2 contenant différentes quantités de vanadium ont été préparés par imprégnation par voie humide sur du ZrO_2 amorphe, fabriqué à partir de $Zr(OH)_4$ (Sigma Aldrich) par déshydratation à 250°C pendant 3 heures, en utilisant du métavanadate d'ammonium dissous dans une solution de peroxyde d'hydrogène (le rapport entre le peroxyde d'hydrogène (solution à 30 % en poids) et l'eau étant de 1:4), 1 g de $Zr(OH)_4$ a été déshydraté puis imprégné avec 1 ml de la solution de métavanadate d'ammonium de concentration appropriée pour obtenir la teneur en vanadium souhaitée dans le catalyseur résultant ; ensuite, il a été séché à 120°C et calciné à 450°C pendant 3 heures pour obtenir le catalyseur final. Les catalyseurs sont étiquetés VO_x/ZrO_2 -X, où X est la teneur en vanadium du catalyseur exprimée en pourcentage en poids. Afin d'étudier l'effet de la phase cristalline de ZrO_2 sur l'activité catalytique des catalyseurs VO_x/ZrO_2 , la poudre amorphe de $Zr(OH)_4$ a été calcinée à 400 et 700°C avant la procédure d'imprégnation pour obtenir du ZrO_2 avec la majorité des phases tétragonale et monoclinique, respectivement. Ces deux échantillons ont été nommés ZrO_2 -400 et ZrO_2 -700. Ces supports ont été imprégnés dans les mêmes conditions que l'ensemble de catalyseurs VO_x/ZrO_2 décrit ci-dessus avec une quantité appropriée de métavanadate de vanadium pour atteindre une concentration proche de la capacité dite monocouche (ce qui signifie la densité de surface du vanadium d'environ 7 atomes/nm²). La quantité de vanadium pour l'imprégnation a été déterminée sur la base de la connaissance de la surface spécifique des supports de ZrO_2 mesurée par adsorption de N_2 [35].

La composition élémentaire des catalyseurs étudiés a été déterminée par fluorescence des rayons X en utilisant le Philips PW 1401 équipé d'une lampe Rh RTG. Le logiciel UniQuant a été utilisé pour évaluer les résultats. La morphologie des particules des matériaux synthétisés a été évaluée par microscopie électronique à balayage. Les modèles de poudre de diffraction de rayon X (DRX) des échantillons étudiés ont été enregistrés sur un appareil Philips MPD

1880 travaillant avec la ligne Cu K α ($\lambda=0,154\text{nm}$) dans la gamme 2θ de 4° - 70° et la vitesse de balayage 2θ de $2,4^\circ/\text{min}$. La surface spécifique et le volume des pores des échantillons étudiés ont été mesurés par adsorption/désorption d'azote à la température de l'azote liquide en utilisant l'équipement ASAP 2020 (Micromeritics). Avant la mesure de l'isotherme d'adsorption, les échantillons ont été dégazés par chauffage lent ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) à 250°C , cette température étant maintenue pendant 8h dans un vide généré par une pompe turbomoléculaire. La surface spécifique a été calculée par la méthode BET. Les spectres Raman ont été enregistrés par un instrument DXR-Smart Raman (ThermoScientific) avec Smart Excitation Laser (Thermo Scientific) avec une longueur d'onde de 780nm dans une cuvette en pyrex contenant des échantillons en poudre après activation thermique sous vide. Tous les échantillons ont été déshydratés et oxydés dans l'appareil en verre sous une atmosphère d'oxygène statique ($16\text{-}18\text{kPa}$) avant la mesure spectrale ; l'oxydation s'est déroulée en deux étapes : à 120°C pendant 30min et à 450°C pendant 60min. Ensuite, les échantillons ont été refroidis à 180°C et évacués pendant 30 minutes. L'étude RTP- H_2 a été réalisée par un instrument AutoChem II 2920 (Micromeritics). Avant les expériences TPR, les échantillons (100 mg) ont été chauffés à 450°C (He (rampe= $15^\circ\text{C}/\text{min}$, taux= $25\text{ml}/\text{min}$) et oxydés par un O_2 ($25\text{ml}/\text{min}$) à la même température pendant 1h. Après refroidissement à 100°C , les échantillons ont été exposés à un débit de H_2 ($5\% \text{ H}_2$ $25\text{ml}/\text{min}$) et la température a été portée à 900°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les changements de concentration en H_2 ont été surveillés par un détecteur TCD [35].

2.3. Tests catalytiques : Conversion de l'éthanol en acétaldéhyde

L'étude de la performance catalytique des catalyseurs VO_x/ZrO_2 dans la réaction de conversion de l'éthanol en acétaldéhyde a été étudiée par plusieurs auteurs dans la bibliographie avec différentes conditions, on cite dans ce qui suit quelques exemples.

La réaction d'oxydation partielle de l'éthanol a été réalisée à l'aide d'un réacteur à lit fixe à la pression atmosphérique dans la région cinétique (contrôlée de manière indépendante) et dans les conditions d'équilibre de la réaction. L'activité et la sélectivité des catalyseurs ont été testées dans la plage $175 - 300^\circ\text{C}$ en fonction du poids du catalyseur ($W = 25\text{-}150\text{ mg}$). Les catalyseurs ont été prétraités dans un débit d'oxygène à 250°C pendant 2 h avant chaque cycle de réaction. La composition de l'alimentation était $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{He} = 5/2,5/ 92,5\%$ en volume avec un débit total de $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. L'activité catalytique a été analysée dans des conditions

d'équilibre et la composition des produits a été analysée par chromatographie en phase gazeuse en ligne (Agilent 7890A) équipé de détecteurs TCD et FID [36].

Roman Bulanek et al ont étudié la réaction de conversion de l'éthanol en acétaldéhyde en fixant les conditions suivantes :

La masse des catalyseurs variait entre 25 et 600 mg et le débit total du mélange réactionnel était de 6 l/h avec le rapport $O_2/EtOH/He=2,5/5/92,5$ M. La réaction a été étudiée dans la plage de température de 150 à 300°C. Les produits obtenus ont été analysés par un instrument de chromatographie en phase gazeuse en ligne (Agilent 7890B). La conversion de l'éthanol et les valeurs de sélectivité par rapport aux principaux produits de la réaction ont été calculées selon Sachtler [35].

Afin d'étudier la concentration d'oxygène dans le mélange réactionnel sur l'activité catalytique, des catalyseurs supplémentaires ont été réalisées avec différentes concentrations d'oxygène (2,5, 5 et 10 % en volume dans le mélange réactionnel) à 200 et 225°C sur les catalyseurs sélectionnés ($VO_x/ZrO_2-0,5$, VO_x/ZrO_2-5 et VO_x/ZrO_2-10). Les poids des catalyseurs ont été déterminés de manière à obtenir des valeurs de conversion similaires pour tous les catalyseurs étudiés. Le débit total du mélange réactionnel était de 6l/ h avec la composition $O_2/EtOH/He=x/5/(95-x)$ [35].

Le catalyseur VO_x/ZrO_2 le plus productif (VO_x/ZrO_2-5) a également été testé dans une usine pilote, Ce test à long terme a été effectué sur 1 g de catalyseur. Avant le fonctionnement catalytique, le catalyseur a été activé par un chauffage lent à 450°C dans un débit de 60l/h d'air comprimé, puis calciné à cette température pendant 2h. Ensuite, le catalyseur a été refroidi à 200°C et le débit du gaz a été remplacé par un mélange réactionnel composé de 92,5 moles % d'azote, 2,5 moles % d'oxygène et 5 moles % d'éthanol. Le débit du mélange réactionnel était de 60l/h à la pression atmosphérique dans le réacteur. La réaction a été conduite en continu pendant 600h. La composition du mélange gazeux à la sortie du réacteur a été contrôlée toutes les 2h par les instruments de chromatographie en ligne Agilent 7890A et Shimadzu 17-A GC [35].

Conclusion

Notre étude avait pour but l'étude de la réactivité des catalyseurs oxyde de vanadium avec différents chargements en vanadium déposés sur différents supports (VO_x/ZrO_2 , $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), dans la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde.

A partir des différents articles que nous avons consultés, nous pouvons tirer plusieurs Conclusions :

Il faut contrôler le nombre de sites actifs déposé sur le support oxyde, ainsi l'activité spécifique des sites du support oxyde.

Dans une étude des catalyseurs VO_x/ZrO_2 préparés par imprégnation humide du support ZrO_2 il a été observé qu'avec un faible chargement en vanadium ($1\text{V}/\text{ZrO}_2$) et une calcination à 873K le solide est composé par deux phases métastables tétragonale et monoclinique. Par conséquent lorsque la température de calcination augmente la phase tétragonale ZrO_2 disparaît graduellement, alors la composition de phase n'est pas seulement influencée par la température mais aussi par la composition chimique du solide ou par les conditions de préparation. Donc ce dernier facteur joue un rôle très important dans la réactivité des catalyseurs.

Les sites de vanadium sont des sites catalytiques actifs dans la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde.

Le support ZrO_2 est composé d'un mélange de deux phases monoclinique et tétragonale (m- ZrO_2) et (t- ZrO_2) respectivement.

Dans la conversion de l'éthanol à des températures de réaction de 175 à 300°C, la sélectivité en acétaldéhyde est très remarquable sur les catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$.

Références bibliographiques

- [1] Dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different metals supported on carbon catalysts.
- [2] Hamdaoui Rachida, "Préparation et caractérisation du catalyseur supporté pd/ca préparé à partir de l'alfa et application dans la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène" Université Saad Dahlab, 2011-2012
- [3] J.F.LEPAGE "catalyse de contact, conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels ", édition Technip
- [4] Catalyse hétérogène : une affaire de surface, Journées de Chimie ENS-X-ESPCI Paris Tech Eric Marceau, Laboratoire de réactivité de surface- UPMC, UMR 7197 CNRS
- [5] Yahi Nora (Aghri), "Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de Nickel- Réactivité en reformage du méthane", Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, thèse de doctorat 2019.
- [6] Benomar Souhila "Formation de l'éthylène par déshydrogénation de l'éthane sur des catalyseurs MO_x/Alumine-Zircone (M= V, W) ", Université Saad Dahlab Blida 1, 2019
- [7] Yahi Nora (Aghri), "Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de Nickel- Réactivité en reformage du méthane", université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, thèse de doctorat 2019.
- [8] Bechou Razika, Seddi Khadidja, "Déshydrogénation de l'éthanol par des métaux mixtes ", Université Saad Dahlab Blida 1, mémoire de Master, septembre 2017
- [9] Hamza Reguig Sanaa (El Korso), " Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium : VO₂-M_xO_y M= Ti, Si, Al, Zr, ce). Application à l'oxydation du cyclohexène", Université de Telemcen, thèse de doctorat 2013
- [10] A.william Johnson, " Invitation à la chimie organique", de boeck
- [11] Chaa Farouk, "Production du bioéthanol. Analyse et modélisation par la loi de Michaelis-Menten", Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaghanem, Mémoire de Master 2019
- [12] Fennouche Ibtissem, "Production du bioéthanol à partir de résidus d'agriculture ", université Badji Mokhtar Annaba, Mémoire de Master, 2017
- [13] Hussein T.Abdulrazzaq, Thomas J. Schwartz, " Conversion catalytique de l'éthanol en produits chimiques de base et de spécialité », Université of Maine,Orono, ME, United States
- [14] INERIS-DRC-17-163632-11566A Version N°3-Janvier 2018

- [15] Israel E. Wachs "Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts" RSC Publishing (2013)
- [16] A. Adamski, Z. Sojka, K. Dyrek, M. Che "An XRD and ESR study of V_2O_5/ZrO_2 catalysts: influence of the phase transitions of ZrO_2 on the migration of V^{4+} ions into zirconia, Solid state ionics 117 (1999) 113-122.
- [17] "The effect of vanadium content and speciation on the activity of VO_x/ZrO_2 catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde" 2018
- [18] Souhila Benomar, Amada Masso, Benjamin Solsona, Rachid Issaadi and Jose M. Lopez Nieto, "Vanadium supported on Alumina and/or Zirconia catalysts for the selective transformation of Ethane and Methanol Catalysts 2018
- [19] " $VO_x/C-Al_2O_3$ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Desorption kinetics and catalytic activity" (2013)
- [20] Shu Chen, Fei Ma, Aixin Xu, Lina wang, Fang Chen, Weimin Lu "Study on the structure, acidic properties of V-Zr nanocrystal catalysts in oxidative dehydrogenation of propane", applied Surface Science, 289 (2014) 316-325
- [21] "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over zirconium vanadate catalyst prepared by solution combustion method" 2014
- [22] "Characterization and reactivity of vanadium oxide supported on TiO_2-SiO_2 mixed oxide support" 2018
- [23] Giovanni Pampararo^{a,b}, Gabriella Garbarino^{b,c}, Paola Rianic^d, Maria Villa García^e, Vicente Sánchez Escribano^e, Guido Busca^{b,c}, "A study of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over supported copper catalysts: Catalytic activity, deactivation and regeneration"
- [24] Ishtvan Bildog, Pavel Ciemanec, Yadolah Ganjkhanelou, Roman Bulaneck "Surfactant templated synthesis of porous VO_x-ZrO_2 catalysts for ethanol conversion to acetaldehyde", Catalysis Today (accepted manuscript) 2017
- [25] "Selective oxidation of ethanol on V-MCM-41 catalysts" 2019
- [26] Yoottpong Klingthongchai, Seeroong Prichanont, Piyasan Praserttham, Bunjerd Jongsomjit "Synthesis, characteristics and application of mesocellular foam carbon (MCF-C) as catalyst for dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde", Journal of environmental Chemical Engineering 8 (2020) 103752.
- [27] "A novel methodology for in situ redox active site titration of TiO_2 -supported vanadia during ethanol partial oxidation catalysis" 2017
- [28] "The generality of surface vanadium oxide phases in mixed oxide catalysts"

- [29] “Efficient oxidative dehydrogenation of ethanol by VO_x@MIL-101: On par with VO_x/ZrO₂ and much better than MIL-47 (V)” 2019
- [30] Pavel Ciemanec, Yadolah Ganjkhanlou, Jiri Kotera, Jose M.Hidalgo, Zdenek Tisler “The effect of vanadium content and speciation on the activity of VO_x/ZrO₂ catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde” Applied catalysis A, General 564 (2018) 208-217.
- [31] Chaowat Autthanit, Piyassan Praserttham, Bunjerd Jongsonjit, “Oxidative and non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different VO_x/SBA-15 catalysts”, Journal of environmental Chemical Engineering 6 (2018) 6516-6529
- [32] “Ethanol aerobic and anaerobic with FeVO₄ and V₂O₅ catalysts” 2019
- [33] “An XRD and ESR study of V₂O₅/ZrO₂ catalysts: influence of the phase transition of ZrO₂ on the migration of V⁴⁺ ions into zirconia”
- [34] Sanaa El-Korso,”SumeyaBedrane, Abderrahim Choukchou-Brahamand Redouane Bach Investigation of the effect of VO_x/ZrO₂ structure onthe catalyticactivity in cyclohexene epoxidation”
- [35] Pavel Čičmaneca,b, YadolahGanjkhaneloua, Ji řKoteraa, José M. Hídalgo, ZdeněkTišlerc, Roman Buláneka, “The effect of vanadium content and speciation on the activity of VO_x/ZrO₂ catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde”
- [36] Ishtvan Boldog, Pavel Ciemanec, Yadolah Ganjhanlou, Roman Bulanek, “Surfactant template synthesis of porous VO_x-ZrO₂ for ethanol conversion to acetaldehyde”