

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de chimie industrielle

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Technologie des matériaux

DETERMINATION DES PROPRIETES CATALYTIQUES DE SURFACE D'UN MATERIAU DE TYPE $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

-TEST A L'ISOPROPANOL-

Par

ZAHAF Mustapha

Devant le jury composé de :

D. TOUIL	Maître de conférences A, U. de Blida	Président
D.EL HADI	Maître de conférences A, U. de Blida	Examineur
K. CHANANE	Maitre-assistant A, U. de Blida	Examineur
R. ISSAADI	Professeur, U. Blida	Rapporteur

Blida, Novembre 2011

REMERCIEMENTS

Tous d'abord Je remerciée notre dieu le tout puissant qui m'a donné la santé, et m'a guidé à la réalisation de ce travail.

Je remercie mon promoteur M^r R. ISSAADI professeur au département de chimie industrielle, d'avoir accepté d'encadrer ce travail, comme je tien à lui exprimer mes sincères reconnaissances pour son aide permanente, pour ces conseils précieuses et pour le suivi et l'intérêt qu'il a porté à ce travail dès le début.

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

Je tiens à remercier Mr D. TOUILmaitre de conférences A à l'université Saad Dahlab de Blida, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie sincèrement Mr D. EL HADI maître de conférence A à l'université Saad Dahlab de Blida et Mr K.CHANANE maître-assistant A à l'université Saad Dahlab de Blida, pour avoir bien vouloir s'intéresserez à ce travail et accepter de faire partie du jury.

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.

Je remercie en particulier Mr B. Benhalima et M^{me}N.Teradikebir 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.

Mon vif remerciement va également à tous les membres de ma famille, et à tous mes amies pour leur aide et leur encouragement.

En fin j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

ملخص:

قمنا بتحضير مجموعتين من المحفزات MoO_x/Al_2O_3 بنسب مختلفة وذلك باستعمال طريقتين: طريقة التشريب الرطب، و طريقة الترسيب المتزامن انطلاقا من محلول كلوريد الألمنيوم، ومحلول هبتا مولبيداتالأمينيوم وذلك في وسط قاعدي (الأمونياك). المحفزات المحصل عليها جففت في درجة حرارة $100^{\circ}C$ لمدة ليلة كاملة وكلسنت في درجة حرارة $500^{\circ}C$ ودرست بواسطة التحليل الطيفي IR و المجهر الالكتروني و عن طريق دراسة تحول البروبانول-2.

نتائج تفاعل البروبانول-2 اثبتت ان المحفزات التي اعدت بطريقة الترسيب المتزامن لديها نشاط جيد يتناسب طرديا مع درجة الحرارة ومع نسبة المولبيدان. اما بالنسبة للطريقة الثانية فان نسبة التشريب المرتفعة نسبيا ادت الى تخفيض النشاط التحفيزي.

Résumé :

Deux séries d'oxydes mixtes MoO_x/Al_2O_3 avec différents rapports molaires Mo/Al sont synthétisés par imprégnation humide et par co-précipitation à partir d'une solution de chlorure d'aluminium $AlCl_3,6H_2O$ et d'une solution heptamolybdate d'ammonium en milieu alcalin (NH_4OH). Les différents catalyseurs préparés ont été séchés à $100^{\circ}C$ pendant une nuit et calcinés à $500^{\circ}C$. 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.

Les résultats de conversion de l'isopropanol montrent que ces catalyseurs préparés par co-précipitation possèdent une activité très importante qui varie dans le même sens avec la température de la réaction et avec le rapport Mo/Al. Pour les catalyseurs imprégnés le taux d'imprégnation très élevé conduit à une diminution remarquable dans l'activité catalytique

Abstract:

Two series of mixed oxides $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ with different molar ratios Mo / Al are synthesized by wet impregnation and co-precipitation from a solution of aluminum chloride $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and ammonia heptamolybdate in an alkaline environment (NH_4OH). The different catalysts prepared were dried at 100°C overnight and calcined at 500°C . These solids are characterized by IR spectroscopy, scanning electron microscopy and by measuring the catalytic activity in the decomposition reaction of the isopropanol.

The results of conversion of isopropanol show that the catalysts prepared by co-precipitation have a very important activity that varies in the same direction as the temperature of the reaction and compared with the Mo/Al. For impregnated catalysts the high degree of impregnation led to an important decrease in catalytic activity.

Sommaire

Remerciement.....	1
Résumé.....	2
Sommaire	4
Liste des tableaux et des figures.....	6
Introduction générale.....	8
Chapitre I : principes fondamentaux	10
1.1 Introduction.....	10
1.2 Choix des catalyseurs.....	11
1.3 Les critères de sélection	12
1.4 Préparation des catalyseurs	12
1.4.1 Les catalyseurs massiques.....	13
1.4.1.1 Précipitation par la filière sol-gel.....	13
1.4.1.2 Obtention de précipités cristallisés	13
1.4.2 Les catalyseurs imprégnés sur supports préformés.....	14
1.4.2.1 Techniques d'imprégnation sans interaction.....	14
1.4.2.2 Techniques d'imprégnation avec interaction	14
1.4.3 Catalyseurs malaxés-agglomérés	15
1.5 Propriétés des catalyseurs	15
1.5.1 Catalyseurs Redox	15
1.5.2 Catalyseurs Acido-basiques	16
1.6 Désactivation des catalyseurs	16
1.7 Principaux Catalyseurs hétérogènes.....	17
1.7.1 Catalyseurs métalliques.....	17
1.7.2 Les supports catalytiques.....	19
1.7.2.1 L'alumine	18
1.7.2.2 La silice	19
1.7.3 Les catalyseurs à base d'oxydes.....	20
Chapitre II : oxydes de métaux en catalyse	22
Introduction.....	22
2.1 Les oxydes de molybdène	22
2.1.1 Le dioxyde.....	22

2.1.2 Le trioxyde	23
2.2 Modification des catalyseurs	27
2.3 Réaction de conversion de l'isopropanol	28
2.3.1 La déshydrogénation	29
2.3.1.1 Mécanisme de déshydrogénation	29
2.3.2 La déshydratation	30
2.3.2.1 Mécanisme de déshydratation	30
Chapitre III : préparation et caractérisation des catalyseurs	34
3.1 Préparation des catalyseurs	34
3.2 Techniques de caractérisation	34
3.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	34
3.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
3.3 Mode opératoire	35
3.4 Analyse des produits et exploitation des résultats	37
3.4.1 Calcul de la vitesse globale de la réaction	38
3.4.2 Calcul de la vitesse spatiale	41
3.4.3 Détermination de l'énergie d'activation apparente et des ordres de la réaction	43
Chapitre IV : résultats et discussions	44
4.1 Spectroscopie infrarouge	44
4.2 Analyse par dispersion d'énergie	45
4.3 Détermination des conditions opératoires	46
4.3.1 Les phénomènes de diffusion extra granulaire	47
4.4 Réaction de transformation de l'isopropanol	47
4.4.1 Catalyseurs Mo/Alumine préparés par imprégnation	47
4.4.2 Catalyseurs Mo/Alumine préparés par co-précipitation	50
4.4.3 Interprétation des résultats	53
4.4.4 Détermination des énergies d'activation	54
Conclusion générale	57

Liste des figures :

Figure 1.1: Schéma représentatif de la structure des deux premières couches de l'alumine- γ ...	19
Figure 2.1: Structure du MoO_2 projeté suivant la direction [001].....	22
Figure 2.2: Structure de MoO_3 projetée suivant la direction [001].....	23
Figure 2.3: Adsorption d'un alcool : a-sur zéolite, b-sur un oxyde métallique	30
Figure 2.4: Mécanisme de déshydratation d'isopropanol sur un oxyde métallique (Tungstène)	30
Figure 2.5: transformation de l'isopropanol sur des sites Redox.....	32
Figure 3.1: schéma représente le dispositif expérimental	36
Figure 4.1 : les spectres IR des différents catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par imprégnation...	44
Figure 4.2 : les spectres IR des différents catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par co-précipitation	45
Figure 4.3: analyse par dispersion d'énergie d'un échantillon $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mode de préparation : co-précipitation, rapport Mo/Al : 20%)	46
Figure 4.4: analyse par dispersion d'énergie d'un échantillon $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mode de préparation : imprégnation, rapport Mo/Al =20%).	46
Figure 4.5: Activité catalytique des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température de réaction (mode de préparation : imprégnation, $F/W = 0.001 \text{ mol/g.s}$).....	49
Figure 4.6: Sélectivité des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température de réaction (mode de préparation : imprégnation, $F/W = 0.001 \text{ mol/g.s}$).....	49
Figure 4.7: Variation de l'activité catalytique des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction du taux d'imprégnation du Mo.....	50
Figure 4.8: Activité catalytique des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température de réaction (mode de préparation : co-précipitation, $F/W = 0.001 \text{ mol/g.s}$).....	51
Figure 4.9: Sélectivité des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température de réaction (mode de préparation : co-précipitation, $F/W = 0.001 \text{ mol/g.s}$).....	52
Figure 4.10: Variation de l'activité catalytique des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction du taux de fixation du Mo (catalyseurs préparés par co-précipitation).....	53
Figure 4.11 : représentation des espèces VO_x présent à la surface d'un catalyseurs imprégné par vanadium ; a) faible concentration (VO_4), b) concentration élevée (V_2O_5).....	54

Figure 4.12: variation du logarithme vitesse de la réaction en fonction de $1/T$ pour les catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (méthode de préparation : imprégnation, $F/W = 0.001 \text{ mol/g.s}$)..... 55

Figure 4.13: variation du logarithme vitesse de la réaction en fonction de $1/T$ pour les catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (méthode de préparation : co-précipitation, $F/W = 0.001 \text{ mol/g.s}$)..... 55

Liste des tableaux :

Tableau 4.1 : les différents résultats de l'analyse par dispersion de l'énergie pour les deux catalyseurs 20% $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par imprégnation et par co-précipitation..... 45

Tableau 4.2: Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mode de préparation : imprégnation, $F/W = 0.001 \text{ mol/g.s}$)..... 48

Tableau 4.3: Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mode de préparation : co-précipitation, $F/W = 0.001 \text{ mol/g.s}$)..... 51

Tableau 4.4: énergie d'activation et pente de la droite $\ln(r) = f(1/T)$ de chaque catalyseur 55

Introduction générale :

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 [1].

L'évolution au cours des années quarante à soixante s'est effectuée en fonction d'événements nécessitant l'étude et la définition de catalyseurs plus actifs et mieux adaptés à l'industrie. De ce point de vue, l'industrie pétrolière a beaucoup contribué au développement d'études devant conduire à la mise au point de **nouveaux catalyseurs acides**, nécessaires au raffinage des coupes pétrolières et à leurs transformations en produits chimiques. En particulier, le développement impératif du craquage catalytique a provoqué une évolution considérable des catalyseurs acides depuis les silico-alumines amorphes utilisées par Houdry en 1930 jusqu'aux zéolithes, beaucoup plus acides et plus sélectives. De même, la nécessité de produire des essences pour l'aviation et l'automobile a entraîné une évolution dans le domaine des catalyseurs d'alkylation et d'isomérisation. Dans les unités d'alkylation, on utilise de l'acide sulfurique ainsi que de l'acide fluorhydrique anhydre. Les catalyseurs d'isomérisation d'essences ont été marqués également par le remplacement progressif des solutions de chlorure d'aluminium activé par l'acide chlorhydrique, par des catalyseurs solides où des espèces acides proches d' AlCl_3 sont greffées sur des supports constitués d'alumine. Plus récemment, les recherches sur les milieux **super acides** ont été initiées dans le but d'activer, à basse température, des composés particulièrement peu réactifs tels que les paraffines ou les xylènes [2].

L'évolution des notions d'acidité et de basicité depuis les théories anciennes jusqu'aux conceptions les plus modernes permet de mieux saisir l'impact des concepts acido-basiques sur la catalyse [2].

Les catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition sont parmi les catalyseurs qui ont attiré beaucoup d'intérêt dans les dernières années, leurs caractéristiques acido-basiques et redox exceptionnelles avec la possibilité de les modifier selon le besoin par des traitements acides ou alcalins, avec des très bonnes performances catalytiques, sont des facteurs très intéressants qui font de cette famille de catalyseurs qui n'a jamais cessé de se développer un objet de plusieurs études.

Les oxydes de molybdène sont parmi les catalyseurs les plus actifs dans plusieurs réactions telles que l'hydrodésulfuration, déshydrogénation oxydantes des paraffines, la déshydrogénation,...etc. ces catalyseurs présentent des propriétés catalytiques très importantes, par la présence simultanée des sites acides et d'autres basiques sur leur surface. Avec la présence de l'espèce active $\text{MoO}_2(\text{H}_x)$ par réduction partielle sous courant de H_2 qui est le responsable de l'apparition des propriétés bifonctionnelle sur la surface. Le comportement de cette phase est similaire à celui observé lorsque le platine est déposé sur un support acide.

Les propriétés catalytiques sont souvent fonction de la méthode de préparation et des prétraitements que subit le catalyseur, notre travail se situe dans ce cadre. Nous voulons tester l'activité catalytique des oxydes mixtes de molybdène déposés sur alumine en fonction du mode de préparation (imprégnation, co-précipitation) dans la réaction de conversion de l'isopropanol. En effet, cette réaction est un excellent moyen pour définir la nature des sites actifs présents sur la surface du catalyseur.

Notre travail est divisé en deux parties principales :

- La première partie est une étude théorique, dans laquelle nous rappelons tout d'abord des principes fondamentaux de la catalyse dans le premier chapitre. Le chapitre suivant représente une synthèse bibliographique sur les différents catalyseurs à base d'oxydes utilisés au laboratoire et en particulier les oxydes de molybdènes.
- La deuxième partie est la partie expérimentale qui représente les résultats des différentes techniques de caractérisation, ainsi que celle de la réaction de conversion de l'isopropanol. Cette partie sera complétée par une discussion sur les différents résultats, et des conclusions auxquels nous avons abouti à l'issue de ce travail.

1 Chapitre I : Principes fondamentaux

1.1 Introduction :

Le terme catalyse a été introduit par Berzelius pour désigner le phénomène par lequel la vitesse des réactions chimiques peut être modifiée à la présence de certaines petites quantités de substances appelés catalyseurs [3].

Si le composé est soluble dans le milieu réactionnel, ou miscible avec les réactifs, on dit que la **catalyse** est **homogène**. Cela est généralement le cas des complexes de coordination en milieu organique ou des acides liquides et des enzymes en milieu aqueux ou aquo-organique.

Lorsque les réactifs et le catalyseur en solution ou purs conduisent à plusieurs phases liquides, on utilise les qualificatifs de **catalyse par transfert de phase** ou de **catalyse micellaire**, suivant le comportement des milieux à l'échelle microscopique.

Si le catalyseur est sous forme solide, lorsqu'il est mis en contact avec le milieu réactionnel liquide ou gazeux, on a affaire à une **catalyse hétérogène**.

On parle aussi :

— de **catalyse de contact**, si le solide est un minéral ;

— de **catalyse homogène supportée**, si la préparation du solide utilise des précurseurs et des techniques issus de la catalyse homogène ;

— de **catalyse enzymatique supportée**, lorsque l'on utilise des enzymes greffés sur des solides minéraux ou organiques.

Si, sur le plan de l'outil, donc de la mise en œuvre des catalyseurs, il existe une grande diversité, il apparaît que, sur le plan des concepts de base et par conséquent sur le plan scientifique, les différences s'estompent de plus en plus [4].

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 trouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut par conséquent modifier l'équilibre thermodynamique [4].

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

La catalyse n'a donc d'effet sur la réaction que si celle-ci est thermodynamiquement possible, il y'a donc une diminution de l'énergie libre. Par ailleurs, le fait que dans des conditions opératoires données, le catalyseur permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre implique que le catalyseur régit également la réaction inverse. C'est en s'associant provisoirement à certains réactifs que les catalyseurs modifient le mécanisme réactionnel, en abaissant l'énergie nécessaire à la réaction (dite énergie d'activation) ou en l'accéléralant (chemin énergétique plus économique) [5].

La réaction dans la catalyse hétérogène se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives [6], qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante ; les étapes sont les suivantes :

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

1.2 Choix des catalyseurs :

Dans la catalyse de contact, le solide ne peut catalyser une réaction donnée que s'il est capable de chimisorber les réactifs. Cette condition n'est pas suffisante ; il faut encore que les réactifs ne soit ni trop faiblement, ni trop fortement adsorbés. En effet, si les réactifs sont si faiblement adsorbés qu'il n'y a que très peu de molécules activées à la surface du catalyseur, la vitesse de la réaction sera faible. Si par contre, les molécules sont trop fortement adsorbées, ils formeront avec la surface du catalyseur des complexes stables assimilables à des poisons. Donc pour qu'un solide ait l'activité catalytique maximale, il faut que la quantité de réactifs

adsorbée soit la plus élevée possible mais que « *la force d'adsorption* » soit la plus faible possible [6].

Pour une transformation donnée, le recours aux classifications empiriques de types « qui catalyse qui ? », ainsi qu'aux lois et corrélations scientifiques de la catalyse de contact permet généralement de dégager assez rapidement la liste des espèces catalytiques susceptibles de posséder l'*activité* optimale. Par contre, lorsqu'il s'agit de juger ces espèces minérales sur la base des critères de *sélectivité* ou de *stabilité*, les classifications et corrélations sont bien plus rares, plus restreintes et, pour certaines familles de réactions, inexistantes ; il est nécessaire de faire une bibliographie exhaustive de la littérature scientifique et technique sur le problème ou sur les problèmes analogues, et de recourir à l'expérimentation [6].

1.3 Les critères de sélection :

Le premier choix rencontré dans la recherche d'un catalyseur pour une transformation donnée, est celui des espèces minérales susceptibles d'activer sélectivement la réaction ; mais il faut cependant rester attentif au fait qu'activité et sélectivité ne sont pas les seuls critères de choix lorsqu'en vise l'industrialisation du catalyseur.

Il faut en effet exclure de la liste des espèces celles qui sont susceptibles de ne pas être stables dans les conditions opératoires, soit que ces espèces ne peuvent résister aux poisons de la charge, soit qu'elles évoluent par réaction avec les produits par perte d'un agent volatil ou à la suite d'une transformation cristallographique par exemple.

Il faut également exclure les espèces qui ne pourront pas être exploités sans problèmes sur le plan juridique, parce qu'elles font l'objet de brevets inattaquables. D'autres espèces trop rares ou trop chères pourront à priori être éliminés de la sélection, car leur utilisation grèverait le prix du catalyseur ou l'économie du procédé [6].

1.4 Préparation des catalyseurs :

La préparation d'un catalyseur déterminé impliquera la réalisation de certaines opérations unitaires selon un enchainement donné qui, au moment du passage au stade industriel, sera caractérisé par une chaîne de fabrication [6].

L'ordre dans lequel s'agencent les diverses opérations unitaires est assez varié dans la pratique, mais on peut schématiquement regrouper les enchainements via lesquels sont fabriqués la majeure partie des catalyseurs industriels en trois grandes catégories caractérisées par la nature des produits obtenus :

- Catalyseurs massiques et support.
- Catalyseurs imprégnés sur des supports préformés.
- Les catalyseurs malaxés – agglomérés

1.4.1 Les catalyseurs massiques :

Ils sont essentiellement constitués de substances actives, comme exemples intéressants citons la silice- alumine et la chromite de fer.

Les supports, dont la préparation mis en œuvre le même enchainement d'opérations unitaires peuvent être regroupés avec les catalyseurs massiques [6].

Ce type est obtenue par précipitation d'une ou de plusieurs solutions. Schématiquement on distingue plusieurs types de processus, suivant la nature amorphe ou cristallisée du produit recherché.

1.4.1.1 Précipitation par la filière sol-gel :

Certaines réactions de précipitation en milieu aqueux fournissent des gels, amorphes ou très mal cristallisés (silice, zircone...etc.). Le premier état est la formation d'un sol, qui est une solution colloïdale limpide dont les micelles ayant des tailles allant de 5 à 100 nm. Ces micelles résultent d'une condensation tridimensionnelle de motifs tels que $\text{Si}(\text{OH})_4$ et portent une charge extérieure négative qui empêche leur coagulation en particules plurimicellaires.

1.4.1.2 Obtention de précipités cristallisés :

Ils sont constitués de particules organisées de taille variant de $1\mu\text{m}$ à quelques dizaines de microns. La structure du produit formé dépend très précisément de la composition et du pH de la solution, mais aussi de la température.

1.4.2 Les catalyseurs imprégnés sur supports préformés :

Le support confère au catalyseur sa texture, sa résistance mécanique, sa morphologie et éventuellement une certaine activité dans le cas des catalyseurs bifonctionnels ; la substance active est déposée sur le support par imprégnation.

Deux types d'imprégnation peuvent être considérés suivant qu'il y a ou non interactions entre le support et le précurseur au moment du mouillage :

1.4.2.1 Techniques d'imprégnation sans interaction :

Dans ce cas le rôle du support, s'il n'a pas lui-même d'activité catalytique propre, est de présenter les agents catalytiques. Dans ce type d'imprégnation deux cas peuvent être distingués, selon que la porosité du support ne contient au départ que l'air ambiant ou est préalablement remplie par le solvant de la solution d'imprégnation ou par un autre liquide. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second.

- **Imprégnation capillaire :** cette opération consiste à mettre la solution contenant le précurseur choisi à la concentration adéquate, au contact du support poreux préalablement séché. La solution pénètre alors dans la porosité qu'elle finit par remplir complètement [3].
- **Imprégnation diffusionnelle :** le sel précurseur migre progressivement de la solution vers les cœurs des grains du support préalablement mouillé par le solvant. La force motrice à chaque instant est le gradient de concentration entre la solution extra granulaire et le front d'avancement du soluté. Le temps de migration est évidemment plus long que dans l'imprégnation capillaire [3].

1.4.2.2 Techniques d'imprégnation avec interaction :

Sont celles où s'établit, au moment du mouillage, une liaison entre le soluté que l'on veut déposer et la surface du support ; cette méthode aboutit à une dispersion quasi atomique du précurseur de l'espèce active. L'interaction entre soluté et support peut être un échange ionique, une adsorption ou une réaction chimique.

Le précurseur interagit avec le support et se disperse en formant des liaisons plus ou moins fortes avec ce dernier. Dans la plupart des cas, le précurseur du métal en solution se

fixe sur la surface du support jusqu'à un taux d'occupation des sites disponibles qui est fonction de la nature des deux partenaires et des conditions choisies pour l'imprégnation (pH, température, concentration...etc.). Le cas le plus souvent rencontré des interactions précurseur-support est l'échange ionique.

L'échange ionique est une opération qui consiste à remplacer un ion superficiel du support par une autre espèce chimique ionique (ion métallique simple ou complexe) de la solution.

1.4.3 Catalyseurs malaxés-agglomérés :

Cette catégorie est bien moins nettement définie, et on classe fréquemment ce type dans l'une ou l'autre des catégories précédentes. Elle comprend les catalyseurs obtenus par mélange des substances actives avec le support en poudre ou un précurseur de ce support suivi d'une agglomération.

1.5 Propriétés des catalyseurs :

En vue de leurs propriétés électriques [7], les catalyseurs se classent en deux grandes familles :

- catalyseurs avec des propriétés Redox
- catalyseurs avec des propriétés acido-basiques

1.5.1 Catalyseurs Redox :

Ce groupe de catalyseurs comprend les solides qui ont des électrons mobiles (conducteurs et semi-conducteurs). A cette famille appartiennent les catalyseurs à base des métaux nobles et à base des métaux de transition, les oxydes semi-conducteurs...etc.

Plusieurs réactions peuvent être catalysées par cette famille, citons :

- hydrogénation des alcènes, aromatiques et d'autres composés organiques avec doubles-liaisons.
- hydrogénation de CO et CO₂ en méthane
- synthèse de l'ammoniac

- synthèse des alcools et des hydrocarbures à partir des gaz de synthèse
- oxydation des hydrocarbures
- déshydrogénation des composés organiques
- décomposition de l'acide formique
- polymérisation des hydrocarbures

1.5.2 Catalyseurs Acido-basiques :

Les catalyseurs de ce type n'ont pas des charges mobiles, ils sont considérés comme isolants, le transfert des charges se fait par transfert des ions et non pas par transfert des électrons. Cette famille comprend les oxydes de métaux, les sulfures,...etc.

Parmi les réactions qui nécessitent un intermédiaire ionique et qui sont catalysées par des solides acides ou basiques citons :

- hydrolyse
- hydratation et déshydratation
- polymérisation et polycondensation
- réactions de craquage
- Réactions d'alkylation
- isomérisation et disproportionation

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 air spécifique sera plus élevé.

1.6 Désactivation des catalyseurs :

La durée de vie d'un catalyseur solide est limitée par celle de ses centres actifs [3]. Parmi les causes les plus fréquentes concernant la désactivation des catalyseurs on citera :

- L'attrition, c'est-à-dire la chute de la surface spécifique par coalescence des grains avec, comme effet, la disparition progressive de la porosité provoquée par une température trop élevée, la diminution de l'air spécifique est un phénomène physique irréversible qui est du à l'instabilité thermodynamique des petits grains par rapport au gros (énergie superficielle).
- 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 sur la surface des produits indésirables de grande masse moléculaire. Ainsi dans de nombreux traitements catalytiques des hydrocarbures, des produits lourds, mal définis sous le nom de coke, bloquent lentement les centres actifs. L'empoisonnement et l'encrassement sont considérés réversibles.

1.7 Principaux Catalyseurs hétérogènes :

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important, cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseur performant, stable et non polluant.

L'élaboration et le développement d'un catalyseur adéquat pour une application industrielle, repose en partie sur la bonne connaissance des propriétés physico-chimiques du matériau. Il importe de maîtriser parfaitement sa préparation et de connaître précisément, entre autres, ses caractéristiques structurales et texturales [8].

1.7.1 Catalyseurs métalliques:

Les procédés catalytiques utilisent en majeure partie des catalyseurs supportés à base de métaux de transitions. En particulier des métaux nobles [9]. En effet la catalyse à base de métaux a nettement progressé dans les années 1970 par l'introduction des méthodes de chimisorption sélective pour déterminer le nombre des sites métalliques exposées, la microscopie électronique à transmission (MET) pour l'imagerie de la structure et la morphologie des éléments métalliques, la diffraction des rayons X (DRX) pour la détermination du volume moyen et des dimensions des particules, spectroscopie d'absorption

des rayons X (EXAFS / XANES) pour la détermination de la coordination locale...etc. Cela a permis la comparaison avec succès quantitative des taux de réaction entre les laboratoires de catalyse différents ainsi que les catalyseurs métalliques pris en charge [10].

Les catalyseurs métalliques sont essentiellement constitués de nanoparticules de métaux de transition déposés sur des supports de haute surface spécifique. Ils sont plus souvent alliés à un second métal ce qui permet une exaltation de l'activité et de la sélectivité [8].

Les catalyseurs à base de métaux du groupe VIIIA (groupes 8, 9,10) ont été très utilisés en catalyse hétérogène ces dernières années car ils sont actifs dans plusieurs réactions telles l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, l'hydrogénolyse et/ou l'oxydation [11].

Pour améliorer leur activité, leur sélectivité et leur stabilité dans ces réactions, ces catalyseurs sont fréquemment dopés avec un peu de métal noble comme Sn, Re, Ge ou Pb. L'addition d'un deuxième métal sur un catalyseur monométallique supporté a une influence sur ses caractéristiques. Certains ajouts permettent d'améliorer les performances des catalyseurs métalliques [11].

Le dopage d'un catalyseur par un agent modificateur peut entraîner un changement de sélectivité du catalyseur lié aux perturbations électroniques au niveau des espèces en surface. Des effets de synergie pour une certaine concentration du deuxième métal sont souvent mis en évidence [11].

Le palladium, l'iridium et le platine sont reconnus comme étant les métaux nobles les plus intéressants à cause de leur activité catalytique et de leur sélectivité dans le processus des réactions précédemment citées. La méthode utilisée pour préparer les catalyseurs au palladium mono et bimétallique joue un rôle important.

Le métal noble est généralement dispersé sur un support inerte ayant une grande surface spécifique. Les supports industriels de choix pour un certain nombre de raisons parmi lesquelles leurs grandes surfaces spécifiques et leurs stabilités sont l'alumine, la silice et le charbon [11].

1.7.2 Les supports catalytiques :

Les supports catalytiques ont une influence directe sur le catalyseur, ils n'interviennent pas souvent dans la réaction, mais ils offrent aux catalyseurs leurs propriétés mécaniques et morphologiques.

1.7.2.1 L'alumine :

L'alumine est largement utilisée comme un support ayant une grande surface spécifique et une forte thermostabilité. L'alumine- γ fait partie de la catégorie des supports « inertes » avec une faible capacité à stocker l'oxygène à température ambiante. L'alumine n'intervient pas directement dans la réaction, mais elle joue un rôle important dans la préparation du catalyseur par imprégnation des sels de précurseurs métalliques. Le choix du type de sa structure et de sa texture influe sur la profondeur d'imprégnation et sur la dispersion de la phase active du catalyseur [9].

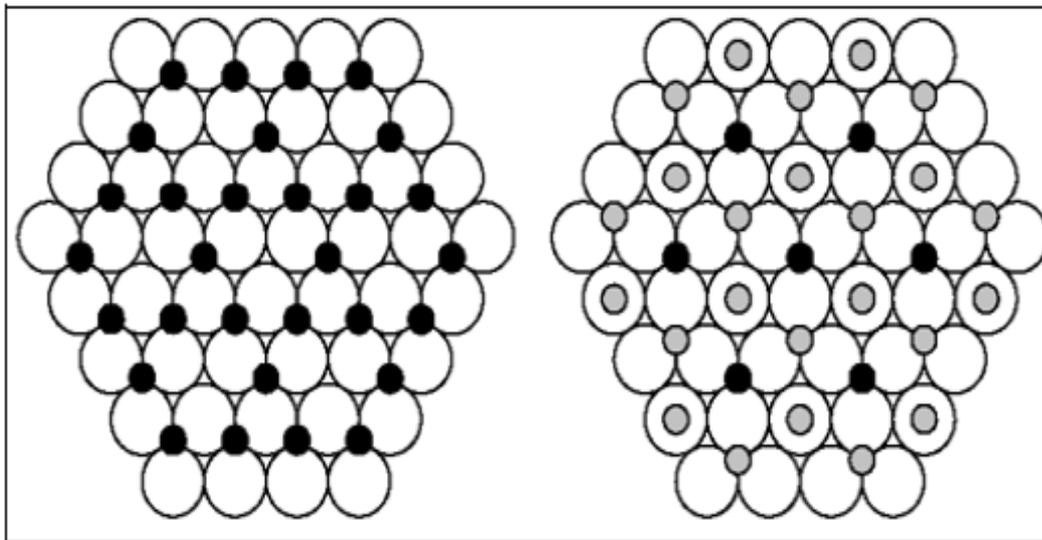


Figure 1.1: Schéma représentatif de la structure des deux premières couches de l'alumine- γ selon [9].

1.7.2.2 La silice :

La silice est aussi parmi les supports les plus importants, elle est largement utilisée dans le domaine de la catalyse, ses propriétés morphologiques et physicochimiques lui permettent de donner une bonne dispersion de la phase active et de donner des bons résultats.

L'emploi de l'alumine Al_2O_3 et de la silice SiO_2 pour des études au laboratoire, à petite échelle, est aussi intéressant. Certains supports assurent une meilleure dispersion donc une grande accessibilité du métal actif et la stabilité des métaux en plus de leur influence sur les propriétés catalytiques à travers leurs interactions électroniques. Pour un support et un sel métallique bien choisis les performances catalytiques sont le plus souvent fonction de la méthode de préparation et/ou des étapes de prétraitement. La dispersion et la taille des particules métalliques en dépendent [9]. L'exemple le plus simple c'est l'alumine. L'alumine existe sous différentes phases en fonction de la température de calcination ce qui est confirmé par les travaux de Zahran et al [12] qui ont étudié les propriétés de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné à différentes températures. Les résultats montrent que l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ calciné à 300°C consiste en AlOOH ; l'augmentation de la température de calcination à 500°C permet la transformation complète de cette phase à une phase cristalline très pure de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A 750°C il en résulte une nouvelle phase d'alumine qui consiste en $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 1000°C avec une chute très importante de la surface spécifique en plus de 750°C .

1.7.3 Les catalyseurs à base d'oxydes :

Les quantités de catalyseurs à base de métaux nobles utilisées dans les différents procédés de raffinage et de pétrochimie sont considérables. En effet, dans chaque année des quantités énormes de catalyseurs sont régénérées, ce qui entraîne une perte énergétique considérable et nécessite l'utilisation de métaux (catalyseurs) moins coûteux. Donc, la nécessité de substituer les catalyseurs métalliques par d'autres matériaux tels que les oxydes qui soient moins coûteux et écologiques est devenue immédiate [9].

La catalyse à base d'oxyde s'avère comme une bonne solution, la variété que possède cette dernière dans les propriétés physicochimique et morphologique offre aux chercheurs une multitude de choix et permet d'atteindre des bons résultats dans la quasi-totalité des procédés industriels.

En revanche, la catalyse à base d'oxydes métalliques n'était pas suffisamment développée dans les années 1970 et nettement retard sur les progrès rapides réalisés dans la catalyse métallique. Les principales raisons de ce développement beaucoup plus lent sont que les oxydes métalliques sont beaucoup plus complexes que les catalyseurs à base de métaux (Par exemple, la présence possible de plusieurs états d'oxydation, variété de la coordination locale, et la coexistence de plusieurs phases cristallines de surface, ainsi que les différentes

fonctionnalités de surface tels que M-OH, M = O, ou M-O-M) et la nécessité pour les développements de nouvelles méthodes spectroscopiques qui peuvent déterminer une telle détaille de structure électronique ou moléculaire fondamentale [10].

Dans les dernières années, la catalyse à base d'oxydes de métaux mixtes a connu des développements spectaculaires par les nouvelles techniques de caractérisation qui ont été publiées (spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS / XANES / XANES douce), Raman, RMN à l'état solide, HR-TEM, UV-vis DRS et LEISS). Les grands avantages offerts aux chercheurs de la catalyse par ces améliorations spectroscopiques sont qu'ils peuvent détecter par XRD les phases amorphes inactives de surface d'oxyde de métal ainsi que les nano phases cristallines et leur capacité à recueillir des informations sous diverses conditions environnementales. L'application de ces techniques spectroscopiques à l'enquête du mélange d'oxydes métalliques a fourni de nouvelles connaissances fondamentales dans la structure moléculaire et électronique des sites actifs du mélange d'oxydes métalliques et sur la façon dont ils contrôlent l'activité catalytique et les caractéristiques de sélectivité. La découverte la plus importante a été que les phases amorphes d'oxyde métallique sont toujours présentes et sont les sites catalytiques actifs pour de nombreuses applications de mélange d'oxydes métalliques [10].

Chapitre II : les oxydes de métaux en catalyse

Introduction :

Ce chapitre est une étude bibliographique représentant les principaux oxydes métalliques utilisés dans la recherche scientifique, ainsi que les différents axes de recherche sur lesquels est basée cette dernière. En effet, l'obtention d'un catalyseur adéquat pour un certain type de réactions nécessite souvent la modification de ces propriétés physicochimiques et catalytiques en influençant sur certains paramètres tels que les conditions de préparation, l'acidité, les propriétés mécaniques...etc. ce qui élargit de plus en plus le domaine de la catalyse et permet aux oxydes de métaux d'occuper une partie très importante des procédés industriels.

Dans ce chapitre un intérêt particulier est donné aux oxydes de molybdène. Grâce à leurs propriétés catalytiques exceptionnelles, telles que la présence des sites catalytiques bifonctionnels, acido-basiques et en même temps Redox.

2.1 Les oxydes de molybdène :

2.1.1 Le dioxyde : le dioxyde de molybdène (MoO_2) possède la structure cristalline de type rutile déformé, le réseau cristallin est constitué d'octaèdres MO_6 reliés entre eux par la mise en commun d'arêtes. Le long d'une chaîne d'octaèdres, les distances M-M sont alternativement plus courtes et plus longues. Ces effets confèrent des propriétés métalliques à cet oxyde [9].

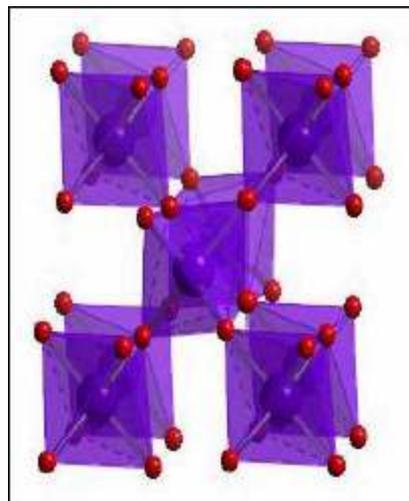


Figure 2.1: Structure du MoO_2 projeté suivant la direction [001] selon [9].

2.1.2 Le trioxyde : le MoO_3 possède une structure en couches, où chacune peut être décrite par un empilement de chaînes d'octaèdres à deux niveaux. Tous les octaèdres de la couche sont reliés par leurs sommets. Les couches adjacentes sont liées entre elles par les forces de Van Der waals. Cette structure peut aussi être décrite par une maille élémentaire orthorhombique contenant quatre motifs MoO_3 [9].

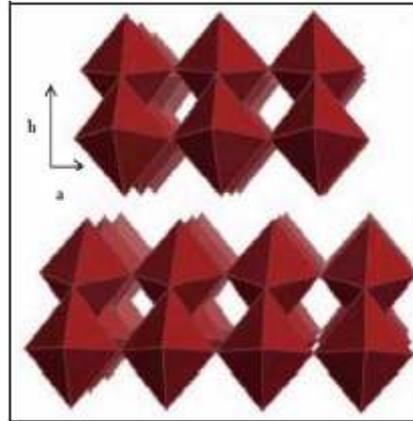


Figure 2.2: Structure de MoO_3 projetée suivant la direction [001] selon [9].

Il s'avère que les oxydes de molybdène et de tungstène sont des bons catalyseurs, car ils sont caractérisés par leur activité catalytique bifonctionnelle dans l'hydrogénolyse et l'isomérisation des alcanes (pentane, hexane, heptane). Les catalyseurs à base d'oxydes de molybdène et de tungstène ont été testés dans plusieurs réactions telles que l'hydroisomérisation du n-heptane et la transformation de l'isopropanol [13], la déshydrogénation des alcanes [14], l'oxydation des alcanes...etc. Et cela grâce à leurs propriétés métalliques. Ces oxydes ont en commun la présence d'une structure bifonctionnelle $\text{MO}_2(\text{H}_x)$ sur leur surface. Le comportement catalytique de cette phase est similaire à celui observé lorsque le platine est déposé sur des supports acides [9].

L'espèce active $\text{MO}_2(\text{H}_x)$ peut être obtenue via un processus de réduction contrôlé du MO_3 en MO_2 par l'hydrogène à des températures différentes. La dissociation de H_2 par MO_2 produit de l'hydrogène atomique qui peut se lier à la surface des atomes d'oxygène pour former des groupements Mo-OH. La combinaison de ces groupements sur le même site produit $\text{MoO}_2(\text{H}_x)$ [13].

La réduction de MO_3 en MO_2 donne lieu à la présence de deux électrons libres. Les deux liaisons σ , π sont formés entre chaque atome adjacent placé tout au long de l'axe de la

structure rutile déformée de MO_2 . La délocalisation des électrons π produit les propriétés métalliques de cette phase [13].

L'alumine- γ est regardé comme étant le meilleur support pour les catalyseurs à base de molybdène grâce à son habilité d'augmenter le degré de dispersion des espèces Mo ce qui augmente la concentration des sites actifs. Abello et al [15], ont étudiée l'effet du Mo sur l'activité des catalyseurs Mo supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les résultats catalytiques montrent une grande dépendance entre l'activité catalytique et le pourcentage d'imprégnation de Mo. La caractérisation de ces catalyseurs par différentes techniques montre que le pourcentage d'imprégnation détermine la nature des espèces supportées (sites actifs) et détermine leurs propriétés redox et acido-basiques, les résultats montrent que la contribution des espèces octaédrique Mo(0) augmente avec le pourcentage de molybdène. Kim et al [16] ont identifié par RAMAN spectroscopie la présence des espèces $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et MoO_4^{2-} (tétraédriques) sur $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 4.2%, et que les espèces $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ est prédominant à un pourcentage de 13.9 wt% de Mo. Ce changement de phase est le responsable de l'augmentation de l'acidité et de la réductibilité de la surface.

Par thermo-désorption programmée, Abello et al [15] ont remarqué que le nombre des sites qui interagit avec NH_3 augmente avec le pourcentage de Mo, ce qui signifie une augmentation de l'acidité de surface, mais ils ont aussi remarqué que les sites acides forts ont eu une diminution très importante et que les nouveaux sites ont des forces faibles ou modérées.

Les résultats de thermo-réduction programmée montrent la tendance d'augmenter la réductibilité de MoO_3 supporté sur alumine- γ avec l'augmentation du pourcentage de Mo. Les résultats montrent que les interactions entre le molybdène et le support diminuent et montre la présence des espèces Mo(VI) sur la surface des échantillons. Grunert et al [17] ont rapporté que la réduction du $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ produit des surfaces sur lesquelles existent les espèces Mo(VI) , Mo(V) , Mo(IV) , Mo(III) , Mo(II) et à des températures de réductions supérieur à 900 K Mo(0) .

Djeddi Amel [9], a rapporté que l'évolution de la surface des oxydes de molybdène et de tungstène, suivie par XPS avant et après traitement réducteur à 400°C, a montré la présence de trois espèces de molybdène : Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺. Les espèces Mo⁶⁺ et Mo⁴⁺ représentent respectivement le trioxyde et le dioxyde de molybdène, l'espèce Mo⁵⁺ correspond dans ce cas, aux sous oxydes intermédiaires entre MoO₃ et MoO₂. Cette espèce représente donc les atomes de molybdène situés sur les plans de cisaillement.

Pour améliorer les propriétés catalytiques du Mo/γ-Al₂O₃, Zahran et al [18] de leur part ont dopé ce catalyseur par l'oxyde de cobalt Co₃O₄. L'ajout de cet oxydes avec des faibles quantité suivie d'une calcination à 300°C a causé une diminution progressive de l'activité catalytique dans la réaction de conversion de l'isopropanol, ce traitement d'une autre part peut améliorer la sélectivité des catalyseurs à déshydrogérer l'alcool en cétone. A une température de calcination de 500°C, ce traitement diminue aussi la sélectivité en déshydratation de l'isopropanol.

Ce traitement peut donner une amélioration considérable dans l'activité catalytique des catalyseurs dans la réaction de décomposition de H₂O₂. Cette augmentation est plus remarquable sur les catalyseurs calcinés à 300°C. en effet le dopage par Co₃O₄ ne modifie pas le mécanisme catalytique de la réaction mais il change la concentration de surface en sites catalytiques actifs suivant la réaction :



Sur MO₃ massique la déshydratation de l'isopropanol est proportionnelle au temps d'exposition lors de la réduction par H₂. Elle est maximale lorsque MO₃ est réduit pendant 6h à 400°C. Ces résultats sont attribués à la séquence de réduction suivante :



Ce test à l'isopropanol permet de définir les conditions pour atteindre l'acidité maximale correspondant à l'espèce MO₂(H_x) de surface [19].Le propylène est sélectivement oxydé en acétone avec l'oxygène moléculaire sur les catalyseurs oxydes mixtes de molybdène tels que : Co₃O₄-MoO₃ et SnO₂-MoO₃. Pour des températures de réaction de 130°C à 270°C la sélectivité en acétone est supérieure à 80% avec des conversions en propylène inférieur à 10%.

Les catalyseurs $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$ et $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ sont plus actifs et plus sélectif en formation de cétone. L'activité catalytique et la sélectivité en cétone diminue remarquablement lorsque MoO_3 est remplacé par WO_3 [20].

Il a été démontré que l'activité de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$ et $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ pour former une cétone dépend énormément de la composition du catalyseur, chaque oxyde seul ne présente aucune activité pour formation cétone [20].

La silice est aussi un support catalytique très largement utilisé, sur silice le molybdène est utilisé par Hélène LAUNY [21] comme un catalyseur d'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde, ces catalyseurs préparés à partir de l'acide silicomolybdique par Ueno et al ont été breveté comme étant les seuls à donner des résultats exceptionnels dans cette réaction, (conversion de 20 % avec une sélectivité de 90 %).

M Ruszel et al [22] ont étudié l'effet de l'or sur les performances catalytiques de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, les résultats étaient très intéressants. Les particules d'or déposées sur $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ont un effet positif sur les propriétés catalytiques et physicochimiques. En activant les molécules d'hydrogène sur les particules d'or, la réduction du Mo devient plus facile. Il permet aussi d'augmenter l'activité catalytique dans la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol et dans la réaction d'oxydation de CO.

Dans la réaction d'oxydation du propène, l'ajout des particules d'or permet d'augmenter l'activité catalytique avec la diminution simultanée de la sélectivité en propène en activant les molécules d'oxygène.

Comme support catalytique en catalyse métallique, le MoO_3 est utilisé par Djeddi Amel [9] dans les réactions d'ouverture du cycle du méthyl cyclo pentane (MCP), en utilisant l'Iridium et le Platine. Les catalyseurs à base de Pt ne présentent aucune activité dans les réactions d'ouverture du cycle, mais les catalyseurs à base d'iridium sont très actifs et peuvent atteindre une sélectivité de 60 %. En associant les deux métaux, les catalyseurs bimétalliques Pt-Ir/ MoO_3 sont peu actifs avec une sélectivité d'environ 21 %.

Les oxydes de molybdène ne sont pas des bons supports et ils sont rarement utilisés dans des tests au laboratoire à cause de leur surface spécifique très petite qui est d'environ $5\text{m}^2/\text{g}$ du catalyseur.

Les oxydes de molybdène sont utilisés comme un agent promoteur pour modifier les propriétés catalytiques de certains oxydes tels que le vanadium. L'ajout de molybdène permet d'augmenter leur activité catalytique dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane [23]. Cette augmentation est due à la formation du site actif V-O-Mo par réaction entre le molybdène dispersé et le vanadium.

2.2 Modification des catalyseurs:

Très souvent les catalyseurs sont modifiés par des agents promoteurs ajoutés en faibles quantités pour modifier certaines propriétés telles que l'acidité, la stabilité, et dans certains cas pour réduire l'acidité de la surface...etc.

L'amélioration de l'acidité est très largement étudié sur des catalyseurs modifiés par des ions sulfates. La zircone sulfatée $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ a été connue et continue à être un thème de recherche attrayant suite aux propriétés catalytiques qu'il développe essentiellement dans la conversion des n-paraffines. La zircone seule possède des propriétés basiques avec une faible surface spécifique [3]; l'ajout des ions sulfates crée sur la surface des sites super acides permettant d'atteindre une bonne activité catalytique dans la catalyse acide.

Par modification à l'aide d'ions sulfates, il a été montré que les oxydes de métaux peuvent développer remarquablement des propriétés acides [3]. Néanmoins, la structure et les caractéristiques de l'espèce sulfatée considérée dont dépend cette acidité remarquable sont liées à la nature de l'oxyde.

L'oxyde de zirconium sulfaté en particulier, a suscité un grand intérêt et est de loin le plus étudié. En effet, s'appuyant sur deux arguments, Hino et Coll [24, 25] sont les premiers à avoir qualifié la zircone sulfatée de solide « super acide ». D'une part, selon la mesure d'acidité, la zircone sulfatée c'est révélée avoir une acidité plus forte que celle de l'acide sulfurique pur. D'une autre part ce solide est capable d'isomériser le n-butane à température ambiante, réaction généralement catalysée par des solides super acides [26]. Par la suite plusieurs travaux ont été consacrés à ce matériau pour l'isomérisation des hydrocarbures légers à basses températures.

TSUTOMU et al [27] proposent que la différence d'acidité observée entre TiO_2 et SiO_2 modifiés par des sulfates est due au nombre de coordination des cations métalliques, et que les caractéristiques du cation métallique affectent la force d'acidité et la stabilité des sulfates. TiO_2 et SiO_2 modifiés par des sulfates montrent des propriétés différentes conformément à leur structure originale et à leur nombre de coordinations.

SAUR et al [28] ont supposé que le type tridentate ($\text{MO}_3\text{-S=O}$) est présent sur le support TiO_2 sulfaté, alors que le type bidentate ($(\text{MO})_2\text{-(SO)}_2$) est prédominant sur SiO_2 .

Dans certaines réactions, l'acidité des surfaces est indésirable, pour améliorer l'activité des catalyseurs ils ont parfois subi un traitement alcalin, l'ajout de certains métaux à comportement basique à ces systèmes permet d'améliorer les propriétés catalytiques de ces systèmes. [29]

Les promoteurs structuraux sont un autre type des agents promoteurs, ils sont ajoutés aux catalyseurs avec des faibles quantités pour conserver leur structure et pour limiter l'effet des différents traitements sur la surface spécifique. Les recherches sont dirigées vers le dopage de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec d'autres éléments pour maintenir sa surface spécifique. Matsuda et al [30] ont rapporté que l'ajout de La_2O_3 a un effet remarquable pour retarder la transformation de phase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. D'autres travaux cités par Matsuda et al ont suggéré que la transformation de phase peut être stable thermiquement par les interactions de phase avec un oxyde de type pyrochlores LnAl_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Ces espèces thermostables sur la surface d'alumine ont un effet de neutralisation sur les sites de nucléation inhibant la forme stable d'alumine. De même qu'ils ont supposé que les oxydes alcalinoterreux comme BaO , SrO et CaO ont le même effet de stabilisation. Plus tard, d'autres oxydes comme P , Si , Pr et Nd ont été utilisés.

2.3 Réaction de conversion de l'isopropanol :

La réaction de décomposition de l'isopropanol est souvent citée pour examiner les propriétés acido-basique et redox des oxydes métalliques et des polyoxométallates [35]. Cette réaction conduit à la formation de deux produits principaux : propène ou acétone. Plusieurs travaux ont suggéré que les propriétés acides du catalyseur sont corrélées à la déshydratation de l'alcool en propène et ses propriétés oxydo-réductrice et/ ou basique à la déshydrogénation

de l'alcool en cétone. Il a été également suggéré que la formation de l'acétone nécessite uniquement des sites redox si la réaction est conduite sous courant d'air ou d'oxygène [35].

Plusieurs travaux ont étudiés ces deux réactions :

2.3.1 La déshydrogénation :

La formation d'une molécule d'hydrogène à partir de l'alcool isopropilique [36] se fait en deux étapes consécutives sur la surface du catalyseur, deux mécanismes basés sur le modèle de Langmuir- Hinshelwood sont proposés, dans le premiers cas, la vitesse de la réaction est supposée limitée par l'arrachement du premier hydrogène et l'arrachement du second hydrogène est quasi-équilibré. L'autre mécanisme suppose l'inverse.

Le premier hydrogène arraché est probablement l'hydrogène des groupements hydroxyles, car les groupements O-H sont très forts que les groupements C-H. le deuxième hydrogène est le α -hydrogène (l'hydrogène attaché au carbone carboxyle). En effet, le mécanisme catalytique favorise la rupture de la liaison la plus forte dans un premier temps pour former un isopropoxyde intermédiaire stable.

2.3.1.1 Mécanisme de déshydrogénation :

Le mécanisme réactionnel proposé par [36] est représenté par les équations suivantes, qui représentent les étapes élémentaires, dans lesquelles l'indice * représente un site actif.



2.3.2 La déshydratation :

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. Elle consiste à enlever une molécule d'eau pour obtenir une oléfine [3].

2.3.2.1 Mécanisme de déshydratation :

Gustavo Larsen et al [37] ont proposé que les molécules d'isopropanol s'adsorbent sur l'oxyde métallique premièrement par liaison hydrogène, et l'oxygène du groupement hydroxyle interagit avec l'ion métallique comme il est mentionné dans la figure suivante :

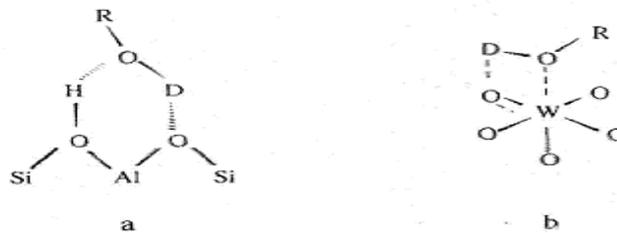


Figure 2.3: Adsorption d'un alcool : a-sur zéolite, b-sur un oxyde métallique [37].

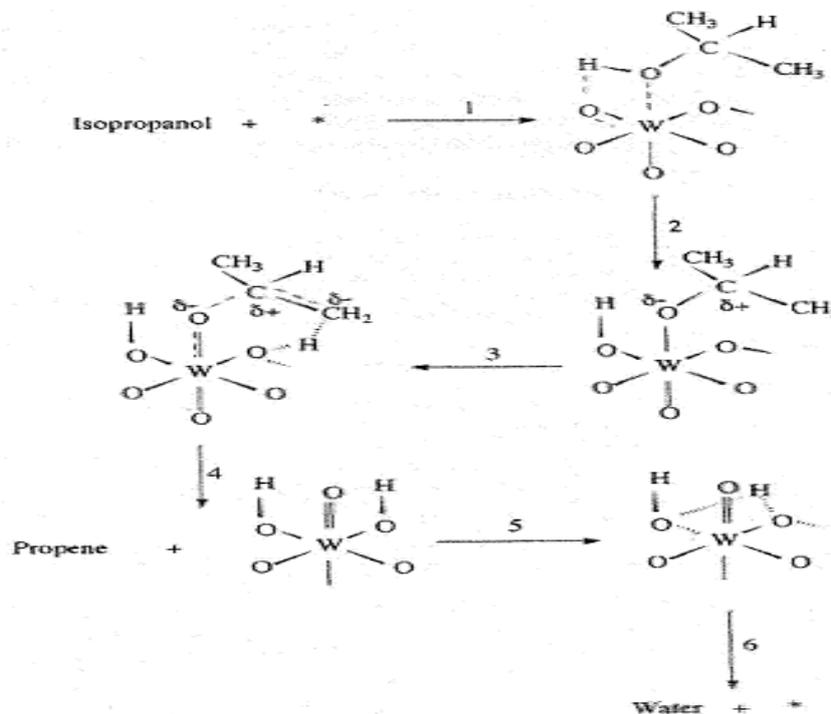
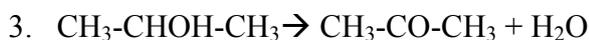
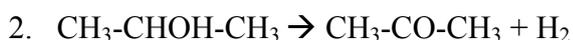
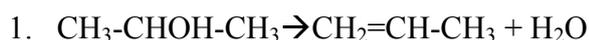


Figure 2.4: Mécanisme de déshydratation d'isopropanol sur un oxyde métallique (Tungstène) proposé par [37].

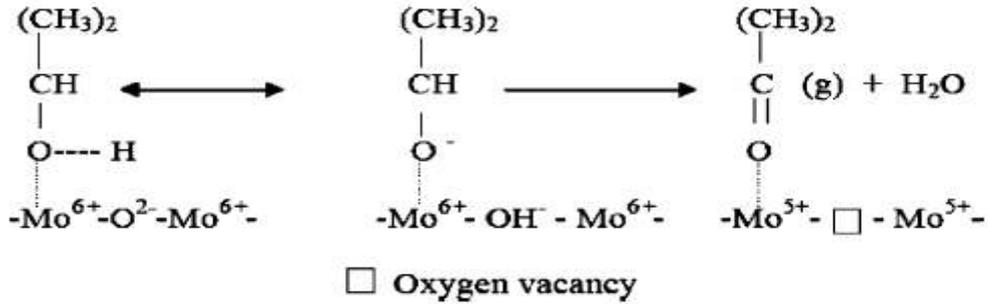
Daniel Carriazo et al [46] a rapporté que la décomposition des alcools sur les oxydes peut se produire selon différents chemins :

1. Via une déshydratation en alcènes sur des solides possédant des sites de Bronsted.
2. Via une déshydrogénation en carbonyles. Ce procédé peut avoir lieu dans une simple hydrogénation ou sur des matériaux extrêmement basiques en absence d'oxygène gazeux.
3. Ou d'une hydrogénation oxydative via le mécanisme de Mars et Van Kervelen. Dans lequel la présence des sites redox avec la présence de l'oxygène moléculaire ou de surface est très intéressante.

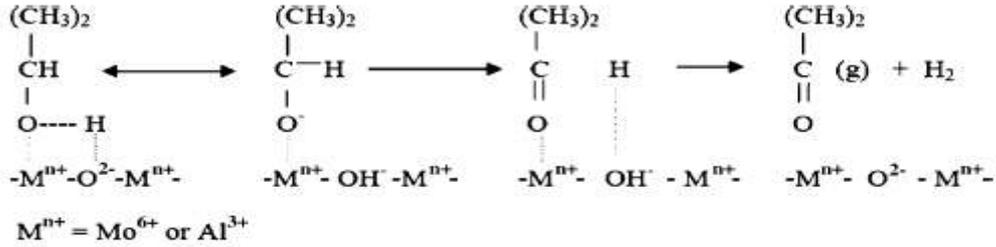
Les équations suivantes présentent respectivement la transformation de l'isopropanol selon les trois processus :



Le suivi de différentes étapes de la réaction par spectroscopie IR lui conduit à conclure que la transformation de l'isopropanol sur différent échantillon se passe par l'étape de formation d'un isopropoxide selon le schéma suivant :



Scheme 1.



Scheme 2.

Figure 2.5: transformation de l’isopropanol sur des sites Redox. [46]

scheme 1 : la déshydratation, scheme 2 : la déshydrogénation

En étudiant une grande série d’oxydes simples et bimétalliques dans la décomposition de l’isopropanol, AUROUX et GERVASINI ont déterminé [38] la constante de vitesse de la réaction et le facteur d’ARRHENIUS pour les deux réactions, ils trouvent que le nombre total des sites 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 la réaction, et les coefficients d’ARRHENIUS, les propriétés acido-basiques de surface peuvent être diagnostiquées.

On montre également que [38] l’alumine préparée par la méthode sol-gel décompose l’isopropanol, et des sites basiques sont bien corrélés à la sélectivité pour la déshydrogénation en acétone, ce n’est pas le cas pour la sélectivité de déshydratation en propène qui n’est pas strictement corrélée aux sites acides.

La conversion de l’isopropanol a été également utilisée pour étudier les propriétés acides du MoO₃ réduit partiellement sous H₂. En effet, le MoO₃ réduit partiellement sous H₂ est plus actif pour la déshydratation que les zéolites USY. Il a été suggéré [39] sur la base de

ces résultats expérimentaux, que se catalyseurs possède des propriétés bifonctionnelles qui sont responsables de la grande activité en isomérisation.

Le traitement thermique de MoO_3 réduit sous H_2 dans l'atmosphère de N_2 [39] augmente nettement les vitesses de formation des produits de déshydratation, bien qu'une désactivation du catalyseur soit provoquée. Par comparaison des étapes initiales de chaque opération, la vitesse de formation du propène atteint une valeur maximale, après un traitement à 723 K, tandis que MoO_3 réduit à 773 K prévoit la plus grande vitesse de formation de l'éther diéthylpropyl.

L'activité de déshydratation sur MoO_3 est améliorée encore lorsque le traitement est exécuté à 623 K. il n'existe pas une différence appréciable dans l'activité initiale de déshydratation parmi les catalyseurs traités thermiquement.

La décomposition de l'isopropanol a été utilisée [40] comme méthode de caractérisation de la composition de phase, et du mode de dispersion de la phase active sur le support. C'est un test pour l'évaluation du catalyseur, et la vérification de la méthode de préparation produisant l'acidité optimale du catalyseur.

La réaction de l'isopropanol à programmation de température conduit à la formation d'acétone par déshydrogénation de l'alcool sur des sites basiques avec exception de quelques cas où la déshydratation en oléfines est moyennement limitée. La réaction du méthanol adsorbé à température programmée pour la formation d'éthers exige une grande densité de sites acides, avec une faible force d'acidité. Ainsi la capacité des solides acides forts à retenir les molécules d'alcools sur la surface à partir de la température à laquelle se produit l'oléfine, peut être une mesure de leurs forces d'acidité.

Chapitre III : préparation des catalyseurs

Afin de réaliser cette manipulation, deux séries de catalyseurs mixtes $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été préparées en utilisant deux méthodes : imprégnation et co-précipitation. Dans ce qui suit on va détailler les différentes étapes de préparation suivies ainsi que les différentes techniques de caractérisation que l'on a utilisée.

3.1 Préparation des catalyseurs :

Les catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont préparés par imprégnation d'une poudre d'hydroxyde d'aluminium lavée et séchée, mais non calcinée, obtenue par une simple précipitation d' $\text{AlCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$ dans un milieu basique (l'ammoniac NH_4OH) à $\text{pH}=10$, par la solution précurseurheptamolybdate d'ammonium (HMA). Après séchage, l'ensemble est calciné dans un four programmable, avec une montée de température en paliers jusqu'à 500°C .

Les catalyseurs mixtes $\text{MoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont obtenus par co-précipitation des deux sels précurseurs précédents en même temps et dans les mêmes conditions.

Par chaque méthode nous avons préparé trois échantillons avec des rapports molaires de 5, 10 et 20% molaire de Mo. Afin de vérifier ces rapports molaires, nous avons préparés des solutions avec des concentrations bien précises de chaque précurseur, on prend d'abord un volume connu de la solution d' $\text{AlCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$ et on l'ajoute le volume convenable de la solution de HMA.

3.2 Techniques de caractérisation :

3.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet la mise en évidence de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et ainsi d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé.

Lorsque l'énergie (ou le nombre d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la liaison, cette dernière va absorber une partie de ce rayonnement. L'intensité absorbée par le composé à un nombre d'onde donné suit la loi de

Beer-Lambert (1), où I et I₀ sont respectivement les intensités incidente et transmise, x l'épaisseur traversée et μ le coefficient d'absorption au nombre d'onde considéré.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (1)$$

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 a été faite par addition de 250mg de bromure de potassium KBr à 1 mg d'échantillon

3.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0,5 et 35 kV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéités de composition et composition élémentaire locale respectivement)[47].

L'analyse de nos échantillons par microscopie électronique à balayage est réalisée à l'aide d'un microscope de type ESEM XL 30 FEG qui a le même principe de fonctionnement que le microscope électronique à balayage classique. Dans sa forme de base, ce microscope permet l'examen de la surface d'objets massifs par un faisceau fin.

3.3 Mode opératoire :

La réaction test de transformation des alcools est réalisée sur l'isopropanol à des températures de réaction allant de 160 à 320°C et un débit gazeux stabilisé. Le réactif est introduit sous forme de vapeur à l'aide d'un gaz vecteur inerte (Argon) vers le réacteur où se trouve le catalyseur (50mg). Le dispositif expérimental est constitué d'un saturateur remplie d'un liquide (l'eau), dans lequel est plongée une enceinte contenant le réactif, cette dernière est traversée par un débit fixe du gaz vecteur qui va transporter le réactif vers le réacteur. A la sortie du réacteur on met un piège contenant l'eau pour minimiser les quantités de gaz dégagée. Le dispositif expérimental est schématisé par la **figure 3.1**:

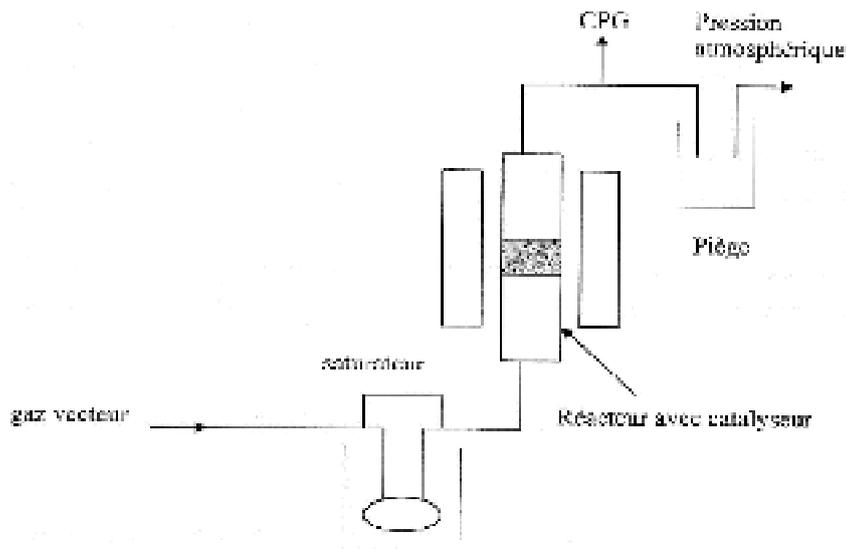


Figure 3.1: schéma représente le dispositif expérimental

La pression de vapeur du réactif est déterminée par la température du saturateur. Les produits de la réaction sont prélevés sous forme de vapeur à l'aide des micros seringues 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 30°C.

Les résultats de l'analyse chromatographique sont exploités en calculant pour chaque test réalisé la vitesse globale de la réaction (en mol/g.s) et la sélectivité en produits de la réaction.

La vitesse est donnée par l'équation suivante :

$$r = \frac{F}{W} \ln \frac{1}{1 - \alpha} \quad (3.1)$$

Dans laquelle F est le débit molaire d'hydrocarbure (mole/s), W la masse du catalyseur (g), et α le taux de conversion.

La sélectivité en produit est calculée par :

$$S_i = \frac{\text{quantité de produit formé}}{\text{quantité de réactif ayant réagi}} \quad (3.2)$$

3.4 Analyse des produits et exploitation des résultats :

L'analyse quantitative des différents produits se fait par intégration des pics chromatographiques.

Nous allons définir dans ce qui suit les grandeurs caractéristiques qui permettent de caractériser l'activité catalytique de l'échantillon étudié [42], ces paramètres sont obtenus des analyses chromatographiques par intégration des pics. On peut alors calculer les grandeurs suivantes :

Soit :

I : un produit de réaction donné

d : la molécule de départ qui n'a pas réagi

N_i : nombre de mole de produit **i** formé

N_t : somme des nombres de moles des produits **i** formés

$$N_t = \sum N_i \quad (3.3)$$

a) S_i : sélectivité molaire du composé **i** par rapport à l'ensemble des produits formés

$$S_i = 100 \left(\frac{N_i}{N_t} \right) \quad (3.4)$$

b) α_t : pourcentage de conversion : il représente le pourcentage des molécules transformées pendant la réaction

$$\alpha_T = \left[\frac{N_T}{N_T + N_d} \right] \times 100 \quad (3.5)$$

Le pourcentage de conversion est fonction de la molécule sonde, de la température de la réaction, du rapport F/W

$$\frac{F}{W} = \frac{\text{flux du réactif}}{\text{masse du catalyseur}} \quad (3.6)$$

3.4.1 Calcul de la vitesse globale de la réaction :

Soit un réacteur opérant à un 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 [43]

- $F(1 - \alpha) dt$ est le nombre de mole des réactifs entrants pendant le temps dt.
- $F(1 - \alpha - d\alpha) dt$ est le nombre de moles de réactifs sortant pendant le temps dt
- $k(1 - \alpha)^n dv dt$ est le nombre de moles des produits formés pendant le temps dt

Avec dv : un élément de volume

Soit un élément dv dans ce réacteur et supposons pour simplifier, que la vitesse de la réaction ne dépend que d'un seul réactif [42]



$$1 - \alpha \quad \alpha$$

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 :

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad \text{ou} \quad r_A = \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (3.7)$$

La vitesse de disparition d'un réactif dans le volume dv est donc :

$$r_A dv = k(1 - \alpha)^n dv \quad (3.8)$$

Après un certain temps un état stationnaire s'établit c'est-à-dire qu'il n'y a pas de modification du réactif dans l'élément de volume dv . L'équation de l'état stationnaire est obtenue en égalant la vitesse d'entrée du réactif à la somme des vitesses de sortie et de réaction, soit :

$$F(1 - \alpha)dt = F(1 - \alpha - d\alpha)dt + k(1 - \alpha)^n dv dt \Rightarrow \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{k}{F} dv \quad (3.9)$$

Soit w la masse du catalyseur traversée par l'hydrocarbure :

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

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{dw}{F} \quad \text{ou encore} \quad \frac{d\alpha}{r_A} = \frac{dw}{F} \quad (3.10)$$

Dans un système à flux, on suit donc la variation de la composition du mélange réactionnel qui passe à travers le lit du catalyseur en fonction de l'inverse de la vitesse spatiale (temps de contact).

La vitesse spatiale est définie comme étant le rapport de la vitesse du flux sur la quantité du catalyseur dans le réacteur (F/W) et sa dimension est $(\text{temps})^{-1}$. La vitesse de la réaction est définie comme la variation différentielle de la conversion par rapport à la variation différentielle de la réciproque de la vitesse spatiale :

$$r_A = \frac{d\alpha}{\frac{dw}{F}} \quad (3.11)$$

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

$$\frac{d\alpha}{1 - \alpha} = k \frac{dw}{F} \quad (3.12)$$

Après intégration entre 0 et α_t ; il vient que :

$$-\ln(1 - \alpha_T) = k \frac{W}{F} \quad (3.13)$$

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

$$\mathbf{1^{er} cas : \alpha \text{ est faible}} \Rightarrow -\ln(1 - \alpha_T) = -\alpha_T \quad (3.14)$$

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

$$r_A = \alpha_T \frac{F}{W} \quad (3.15)$$

Il est à remarquer que cette équation reste valable quel que soit l'ordre de la réaction quand la conversion reste suffisamment petite. En effet, l'intégration de (1) pour $n \neq 1$ donne :

$$\left(\frac{1}{n-1}\right) \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right] = k \frac{F}{W}$$

avec
$$\left(\frac{1}{n-1}\right) (1-\alpha)^{1-n} - \left(\frac{1}{n-1}\right) = \frac{1}{n-1} = [1 - (1-n)\alpha] - \frac{1}{n-1} = \alpha \quad (3.16)$$

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

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = k \left(\frac{dW}{F}\right) \quad (3.17)$$

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

$$r_A = \frac{F}{W} \ln\left(\frac{1}{1-\alpha_t}\right) \quad (3.18)$$

Le flux molaire d'hydrocarbure F peut être exprimé en fonction du volume V d'hydrocarbure injecté pour réaliser le test catalytique et du temps t total de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur, il est déterminé par mesure de la longueur du palier, dans ce cas, on obtient F (mole/s) de la façon suivante [43]

$$F = \frac{V \cdot d}{M \cdot t} \quad (3.19)$$

d étant la densité de l'hydrocarbure et M sa masse molaire

Le composé A est injecté à l'entrée du réacteur avec un flux molaire F^0 , sous la pression partielle de P_A en tout point du réacteur on a :

$$F_A = F^0(1-\alpha) \quad \text{et} \quad F_B = F^0\alpha \quad (3.20)$$

avec
$$F_A + F_B = F^0 = \text{cte} \quad (3.21)$$

Et on a également :

$$P_A = \frac{P \cdot F_A}{F_A + F_B} = P(1 - \alpha) \quad \text{et} \quad P_B = P\alpha \quad (3.22)$$

Où : P_A est la pression partielle du composé A

P_B la pression partielle du composé B

P la pression totale en hydrocarbure

En utilisant la relation (3.15) et pour une conversion faible (<10 à 15%), on peut calculer ;

1. La vitesse de réaction globale en considérant le pourcentage de conversion de la molécule sonde de départ.
2. La vitesse de formation r_i de chaque produit i en remplaçant dans cette formule le pourcentage de conversion globale par le pourcentage de conversion en produit i , qui est égale à $\alpha_t \cdot S_i$

Pour des conversions élevées, on calculera la vitesse de la réaction en utilisant la relation (3.18).

3.4.2 Calcul de la vitesse spatiale :

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

Le mélange gazeux constitué du réactif (AIP) + gaz vecteur est introduit dans le microréacteur à une température T_1 , avec un débit V_1 [42].

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

$$P_T V_1 = n_T R T_1 \quad (3.23)$$

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.

D'où :

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0} \quad (3.24)$$

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

$$n_T = \frac{V_0}{22414} = V_1 \left(\frac{T_0}{T_1} \right) \frac{1}{22414} \quad (3.25)$$

De plus, $P_{AIP} V_1 = n_{AIP} R T_1$ et comme $P_T V_1 = n_T R T_1$ on a : (3.26)

$$\frac{P_{AIP}}{P_T} = \frac{n_{AIP}}{n_T} \quad ; \quad n_{HC} = n_T \left(\frac{P_{AIP}}{P_T} \right) \quad (3.27)$$

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

$$V.V.H = \frac{\frac{P_{AIP}}{P_T} \cdot V_1 \left(\frac{T}{T_1} \right) \cdot M}{60 \cdot 22414 \cdot w} [s]^{-1} \quad (3.28)$$

3.4.3 Détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction :

La détermination de l'énergie apparente d'activation de la réaction de la comparaison de réactivité 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] :

$$k = cte. \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k = \frac{-E_A}{RT} + cte \quad (3.29)$$

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'isopropanol.

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

$$\ln(r) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.30)$$

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 la réaction $\Rightarrow E_A$ de la réaction globale.

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

Chapitre IV : résultats et discussions

4.1 Spectroscopie infrarouge :

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

L'analyse par spectroscopie infrarouge des catalyseurs préparés a permis de mettre en évidence les différentes liaisons dans la structure des catalyseurs.

Les spectres IR des échantillons sont représentés dans la figure (4.1) et (4.2) D'après les résultats nous remarquons dans un premier temps que les courbes ont la même allure générale avec une large bande entre 3400 et 3500 cm^{-1} attribuée aux vibrations des groupements hydroxyles, Une bande située à 2360 cm^{-1} attribuée aux molécules CO_2 chimisorbées sur les faisceaux alcalins oxydés (présent dans l'appareil), et une bande située à 1630 cm^{-1} attribuée aux vibrations des molécules d'eau avec des petits pics dans le domaine $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ attribués aux vibrations des oxydes métalliques.

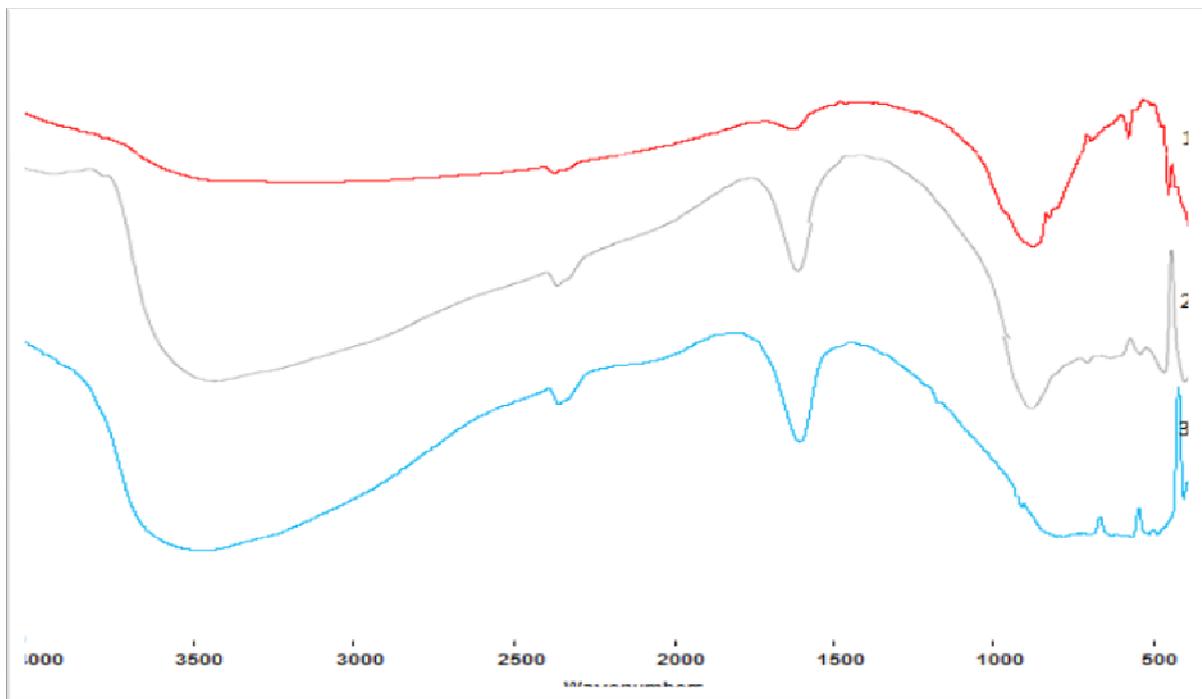


Figure 4.1 : les spectres IR des différents catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par imprégnation : (1)- 20%, (2)- 10%, (3)- 5%.

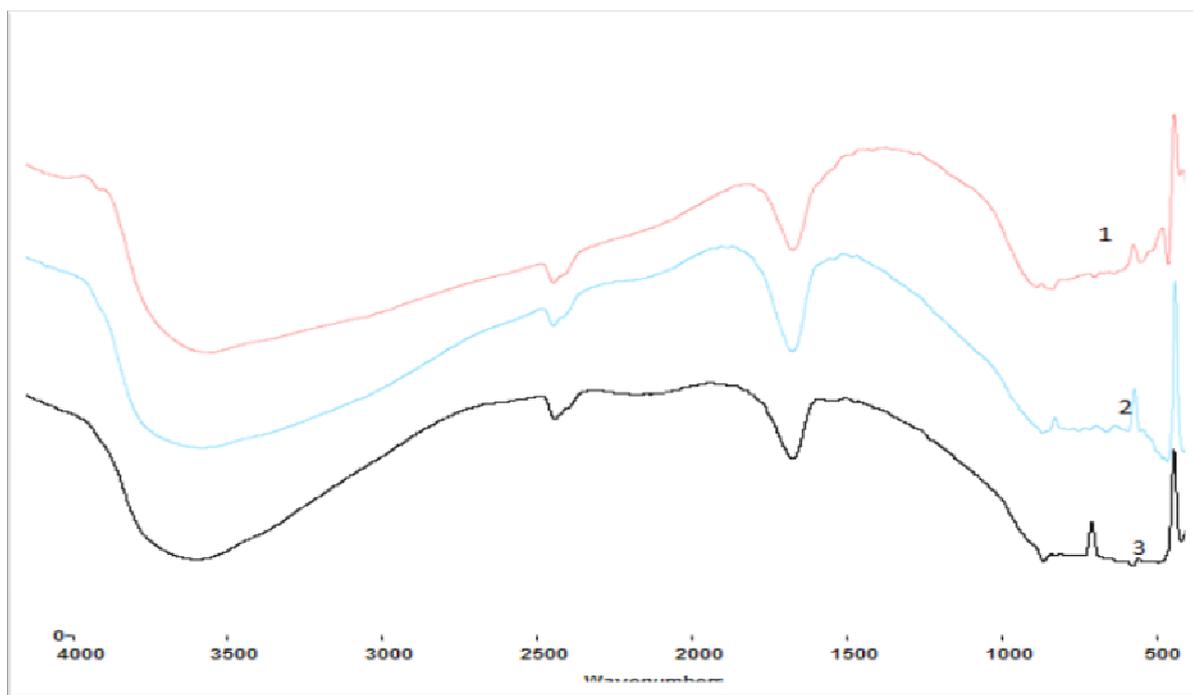


Figure 4.2: spectres IR des catalyseurs préparés par co-précipitation : (1)- 20%, (2)- 10%, (3)- 5%.

4.2 Analyse par dispersion d'énergie :

Par analyse de dispersion d'énergie de deux échantillons de molybdène à un rapport Mo/Al de 20% préparés par deux méthodes différentes (imprégnation et co-précipitation), figure (4.3) et figure (4.4):

Pour chaque échantillon on remarque la présence de trois pics correspondant aux Mo, Al et O. dans les deux figures le pic d'Al reste presque constant, mais on remarque que les pics de Mo et de O subissent une diminution très importante interprétés par les pertes correspondantes à la précipitation des espèces de molybdène sur les parois du récipient dans lequel s'effectue l'imprégnation. Le tableau suivant résume ces différents résultats :

Tableau 4.1 : les différents résultats de l'analyse par dispersion de l'énergie pour les deux catalyseurs 20% MoO_x/Al₂O₃ préparés par imprégnation et par co-précipitation :

	20% imprégnation	20% co-précipitation
wt% de O	47.93	44.84
wt% de Al	27.64	13.95
wt% de Mo	24.43	41.21

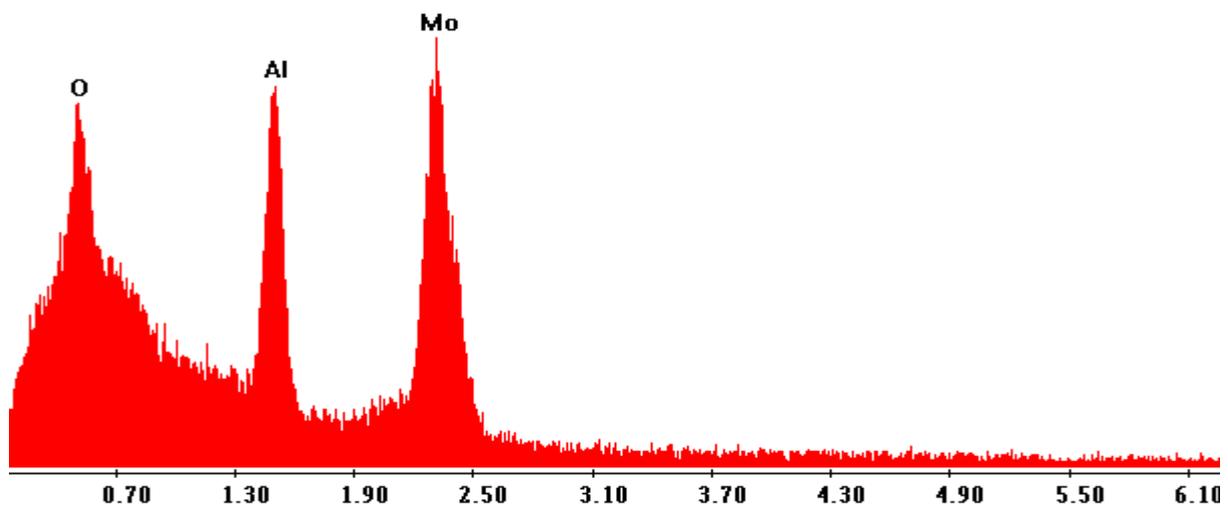


Figure 4.3: analyse par dispersion d'énergie d'un échantillon Mo/Al₂O₃ (mode de préparation : co-précipitation, rapport Mo/Al : 20%).

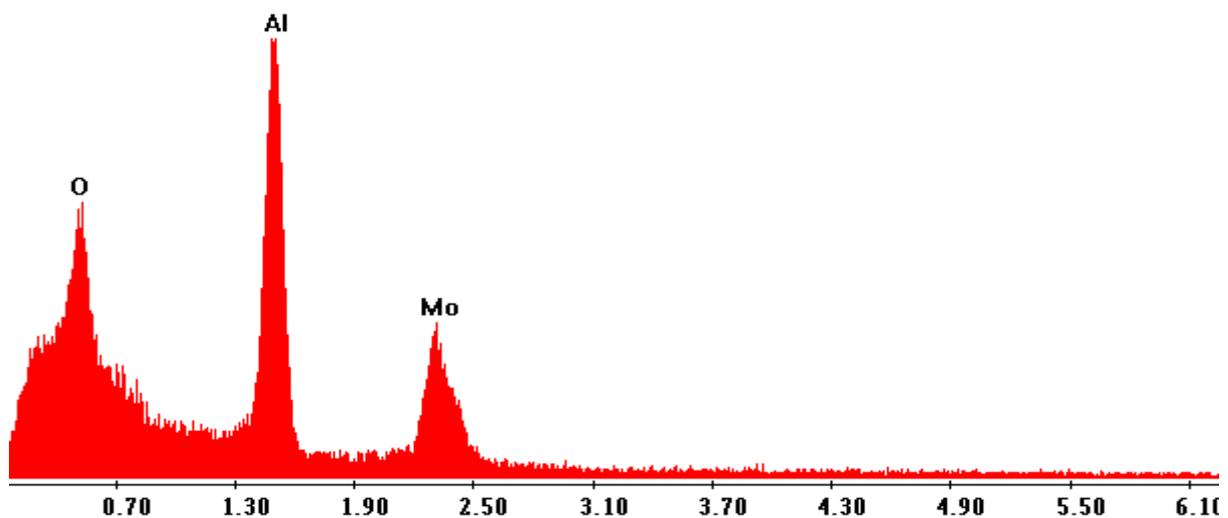


Figure 4.4: analyse par dispersion d'énergie d'un échantillon Mo/Al₂O₃ (mode de préparation : imprégnation, rapport Mo/Al =20%).

4.3 Détermination des conditions opératoires :

La mesure des propriétés catalytiques des matériaux synthétisés passe obligatoirement par une étude cinétique de la réactivité de ces derniers. Celle-ci doit se faire à des temps de contact et un domaine de température de réaction où les phénomènes de diffusion extra et intra granulaire de matière et de chaleur sont négligeables.

4.3.1 Les phénomènes de diffusion extra granulaire :

Pour vérifier que la réaction n'est pas influencée par des phénomènes de diffusion extra granulaire, il faut montrer que les taux de conversion évoluent linéairement quand on augmente le rapport W/F jusqu'à une certaine valeur de ce dernier. On observe ensuite un changement de pente qui a tendance à s'annuler quand on continue d'augmenter le rapport W/F. Les portions linéaires des courbes $T.C = f(W/F)$ passant par l'origine traduisent l'absence des phénomènes de diffusion extra granulaire dans le domaine des temps de contact correspondants. On accède donc progressivement à la zone exempte de contrôle diffusionnel extra granulaire lorsque l'on augmente suffisamment la vitesse de circulation du fluide réactionnelle dans le lit catalytique.

Des tests expérimentaux ont été réalisés [3] basés sur la dépendance de la conductance de transfert vis-à-vis de la vitesse d'écoulement du fluide réactionnelle dans le lit catalytique dans la conversion de l'isopropanol. Ces travaux ont montré que pour un diamètre des particules constant (inférieur à $100\mu\text{m}$) et pour un débit d'écoulement du fluide de 5 l/heure (correspondant à un temps de contact de 0,001 mole/g.s), les limitations diffusionnelles sont négligeables.

Il est à rappeler que nous avons utilisé le même dispositif expérimental que celui utilisé dans ces travaux des énergies d'activation apparente (voir page 36) on montre que la pente de la droite établie à partir de la loi d'Arrhenius reste constante ce qui traduit de l'absence des phénomènes de diffusion intra granulaire.

4.4 Réaction de transformation de l'isopropanol :

Les différents catalyseurs que nous avons testés dans la transformation de l'isopropanol possèdent généralement une bonne activité catalytique qui peut atteindre la valeur de 70 à 72% à 300°C avec une sélectivité en propène supérieur à 95%.

4.4.1 Catalyseurs Mo/Alumine préparés par imprégnation :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (4.2) et les figures (4.5) et (4.6) qui suivent. Ces derniers montrent que le catalyseur 5% Mo/ Al_2O_3 est plus actif que le catalyseur 10% Mo/ Al_2O_3 suivi du catalyseur 20% Mo/ Al_2O_3 . Cette activité augmente lorsque la température augmente de 160 à 280°C . A partir de 300°C , on note que l'activité devient constante (autour de 70%) pour les 03 catalyseurs.

De son côté et dans l'intervalle de température de la réaction de 160 à 280°C, la sélectivité en propène augmente : elle est plus importante sur le catalyseur 5% Mo/Al₂O₃ suivi du catalyseur 10% Mo/Al₂O₃ et du catalyseur 20% Mo/Al₂O₃. A partir de 300°C, cette sélectivité se stabilise à 96-98% alors que celle en cétone se situe entre 2–4%.

Tableau 4.2: Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs Mo/Al₂O₃ (mode de préparation : imprégnation, F/W =0.001mol/g.s)

Température (°C)	5% Mo/Al ₂ O ₃			10% Mo/Al ₂ O ₃			20% Mo/Al ₂ O ₃		
	T.C. (%)	S c=c	S c=o	T.C. (%)	S c=c	S c=o	T.C. (%)	S c=c	S c=o
160	6	83	17	4	75	25	2	50	50
200	14	93	7	9	89	11	4	75	25
240	38	95	5	17	94	6	13	92	8
280	69	96	4	56	98	2	44	97	3
300	70	96	4	70	98	2	69	97	3
320	70	96	4	70	98	2	72	97	3
340	70	96	4	70	98	2	72	97	3

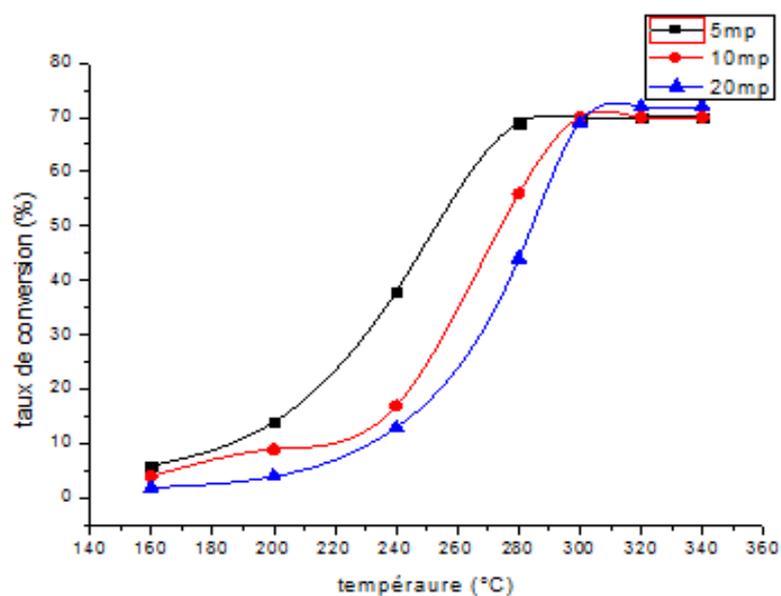


Figure 4.5:taux de conversion d'isopropanol sur les catalyseurs Mo/Al₂O₃ en fonction de la température de réaction (mode de préparation : imprégnation, F/W =0.001mol/g.s)

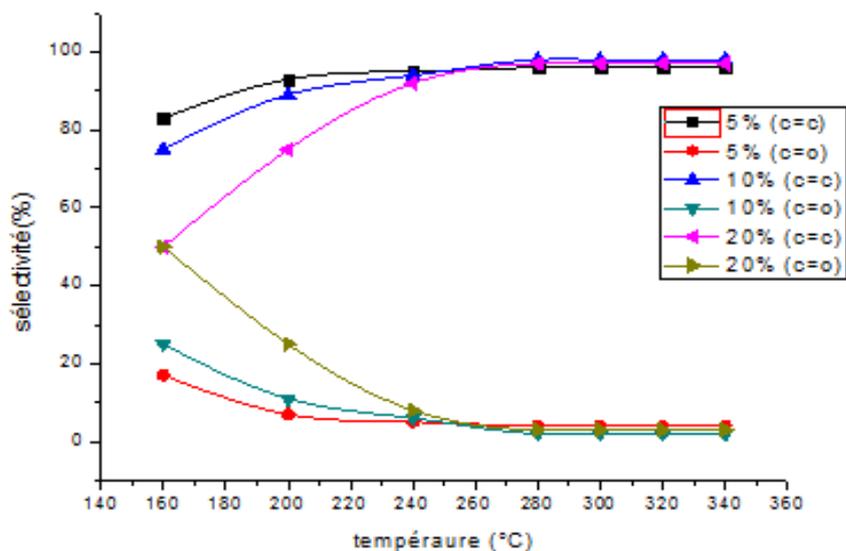


Figure 4.6:Sélectivité des catalyseurs Mo/Al₂O₃ en fonction de la température de réaction (mode de préparation : imprégnation, F/W =0.001mol/g.s)

L'effet du taux d'imprégnation en Mo sur l'activité catalytique des catalyseurs résultants est mieux illustré quand on porte le taux de conversion en fonction du taux d'imprégnation à une température de réaction donnée comme illustré par la figure (4.7). Nous avons choisi 02 températures : 160 et 280°C.

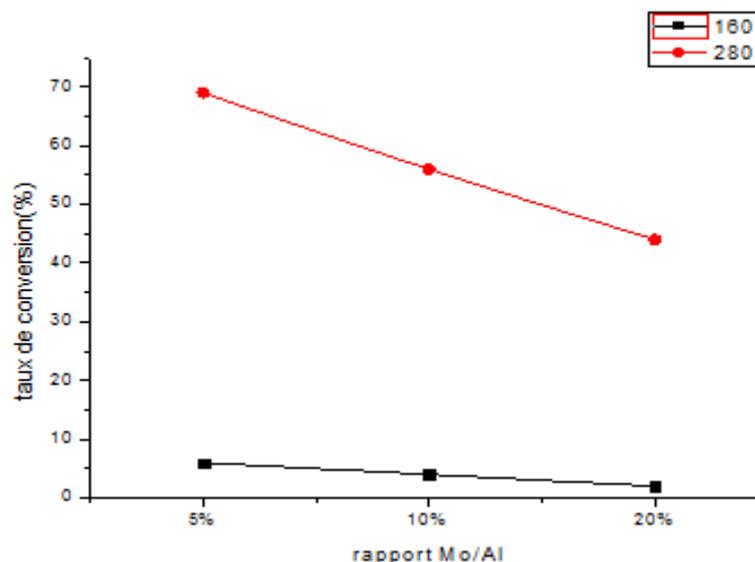


Figure 4.7: Variation de l'activité catalytique des catalyseurs Mo/Al₂O₃ en fonction du taux d'imprégnation du Mo. (F/W =0.001mol/g.s)

Cette figure montre clairement que l'activité diminue lorsque le taux d'imprégnation du Mo augmente. Cette diminution est d'autant plus significative que la température de réaction augmente.

4.4.2Catalyseurs Mo/Alumine préparés par co-précipitation:

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (4.3) et les figures (4.8) et (4.9) qui suivent. Ils montrent que le catalyseur 20% Mo/Al₂O₃ est plus actif que le catalyseur 10% Mo/Al₂O₃ suivi du catalyseur 5% Mo/Al₂O₃. Cette activité augmente lorsque la température augmente de 160 à 300°C. A partir de 300°C, on note que l'activité devient constante (autour de 70%) pour les 03 catalyseurs.

D'un autre côté, De son côté et dans l'intervalle de température de la réaction de 160 à 300°C, la sélectivité en propène augmente : elle est plus importante sur le catalyseur 20% Mo/Al₂O₃ suivi du catalyseur 10% Mo/Al₂O₃ et du catalyseur 5% Mo/Al₂O₃. A partir de 300°C, cette sélectivité se stabilise à 96-98% alors que celle en cétone se situe entre 2–4%.

Tableau 4.3: Activité catalytique et sélectivité des catalyseurs Mo/Al₂O₃ (mode de préparation : co-précipitation, F/W = 0.001mol/g.s)

	5%	10%	20%

température	T.C. (%)	S c=c	S c=o	T.C. (%)	S c=c	S c=o	T.C. (%)	S c=c	S c=o
160	2	50	50	3	67	33	4	75	25
200	4	75	25	6	83	17	8	87	13
240	16	93	7	21	95	5	25	96	4
280	38	97	3	44	97	3	55	96	4
300	66	98	2	67	98	2	70	96	4
320	70	98	2	71	98	2	72	96	4
340	70	98	2	71	98	2	72	96	4

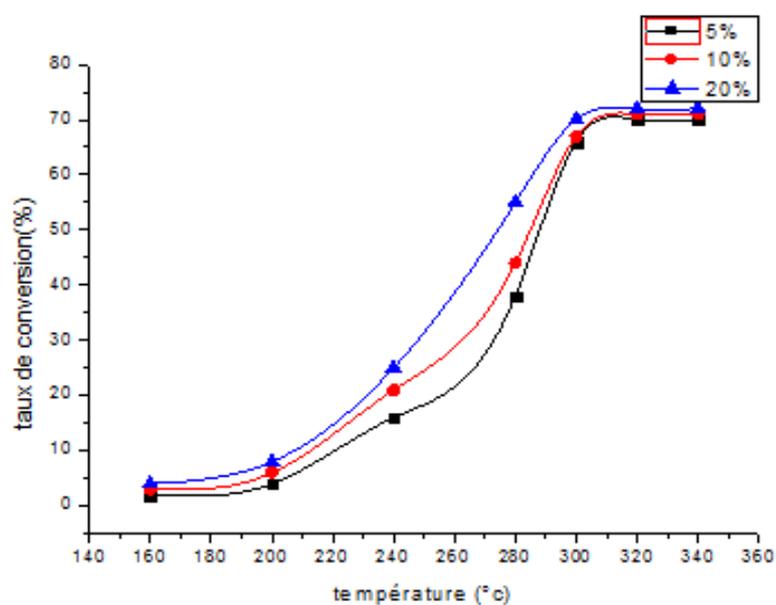


Figure 4.8: Activité catalytique des catalyseurs Mo/Al₂O₃ en fonction de la température de réaction (mode de préparation : co-précipitation, F/W =0.001mol/g.s)

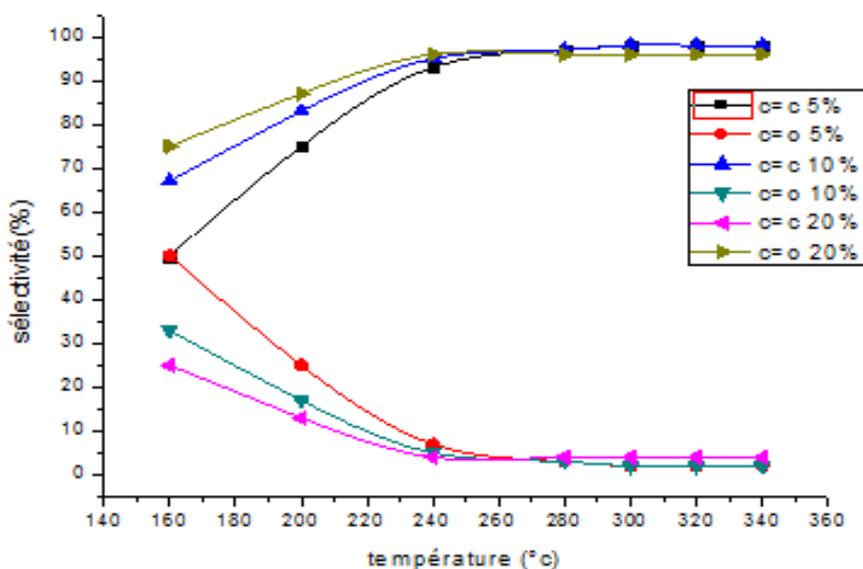


Figure 4.9: Sélectivité des catalyseurs Mo/Al₂O₃ en fonction de la température de réaction (mode de préparation : co-précipitation, F/W =0.001mol/g.s)

Là aussi et pour mieux illustrer l'effet du rapport Mo/Al sur les catalyseurs préparés par co-précipitation, nous avons porté sur la figure (4.10) le taux de conversion en fonction du taux de Mo dans les catalyseurs Mo/Al₂O₃.

On note que l'influence du rapport Mo/Al sur l'activité des catalyseurs préparés par co-précipitation n'est pas comme celle sur les catalyseurs imprégnés. L'augmentation de ce rapport dans le cas du mode de préparation par co-précipitation améliore l'activité catalytique et la sélectivité en propène comme le montre la figure (4.10) pour les 02 températures de réaction : 160 et 280°C.

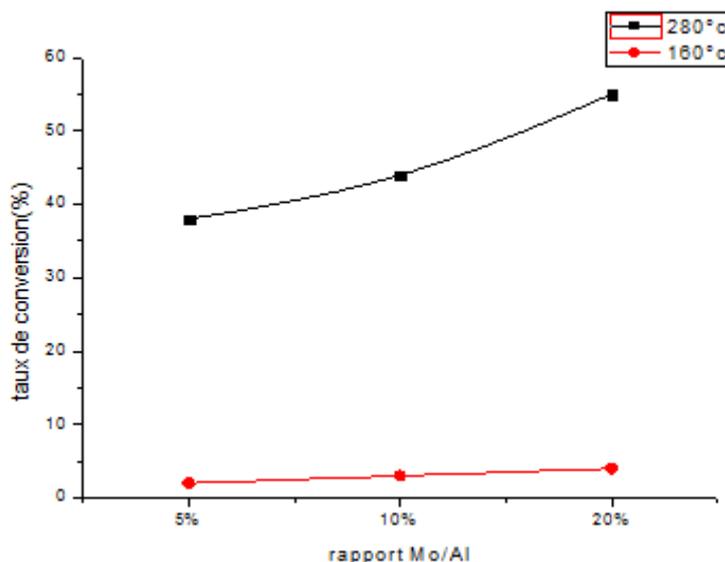


Figure 4.10: Variation de l'activité catalytique des catalyseurs Mo/Al₂O₃ en fonction du taux de fixation du Mo (catalyseurs préparés par co-précipitation, F/W = 0.001 mol/g.s).

4.4.3 Interprétation des résultats :

Les résultats obtenus par imprégnation montrent que l'activité des catalyseurs diminue avec l'accroissement de la concentration ce qui ne convient pas avec la bibliographie. Abello et al [15] ont rapporté qu'à des taux d'imprégnation inférieure à 13% l'activité catalytique et la sélectivité sont proportionnelles à la concentration en molybdène.

Mais les rapports que l'on a utilisés lors de la préparation de nos catalyseurs (5, 10 et 20% M) qui correspondent aux rapports massiques 15,6, 28,1 et 46,8 wt% sont des rapports relativement plus élevés par rapport à ceux utilisés par la bibliographie.

Si on met une relation entre les deux résultats on peut dire que l'activité catalytique des catalyseurs de molybdène imprégné est proportionnelle aux taux d'imprégnation jusqu'à des valeurs proches de 15wt%, ou elle varie dans le sens inverse de la concentration superficielle du molybdène.

En effet, l'interprétation de ces résultats nécessite toute une étude. Mais, de point de vue théorique on peut considérer que cette diminution est un inconvénient de l'utilisation des concentrations très élevés. En réalité, plusieurs travaux ont rapporté que l'augmentation de la concentration a un effet très important sur l'activité catalytique des catalyseurs et surtout dans les réactions qui exigent des sites acides forts.

Abello et al ont trouvé que l'acidité des Mo/Al₂O₃ est proportionnelle aux taux d'imprégnation, mais ils ont rapportés que les sites acides forts ont subi une diminution très importante et que les nouveaux sites ont des forces moyennes ou faibles.

M. Niwa et al [45] ont rapporté que le rapport des sites acides par rapport aux espèces Mo imprégné diminue en augmentant le taux d'imprégnation jusqu'à 1/5 à 1/4 pour un taux correspondant à la monocouche, ce qui veut dire que plusieurs espèces participent à la formation du même site actif.

Donc, l'acidité est plus importante à des faibles concentrations où les espèces imprégnées restent stables qu'à des concentrations où les clusters deviennent abandonner, cette diminution est interprétée par la formation de ces clusters qui sont moins acides que les espèces oxydes isolés correspondants.

4.4.4 Détermination des énergies d'activation :

L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction a été exploitée pour déterminer les différentes énergies d'activation. On rappelle que ces énergies sont déterminées à pression partielle de l'isopropanol correspondant à la température de saturateur (40 mm Hg).

En traçant les droites d'Arrhenius $\ln(r) = f(1/T)$ figures (4.11) et (4.12), en aucun cas nous n'avons observé lors de ces tracés un changement de pente de la droite synonyme de présence des limitations diffusionnelles internes.

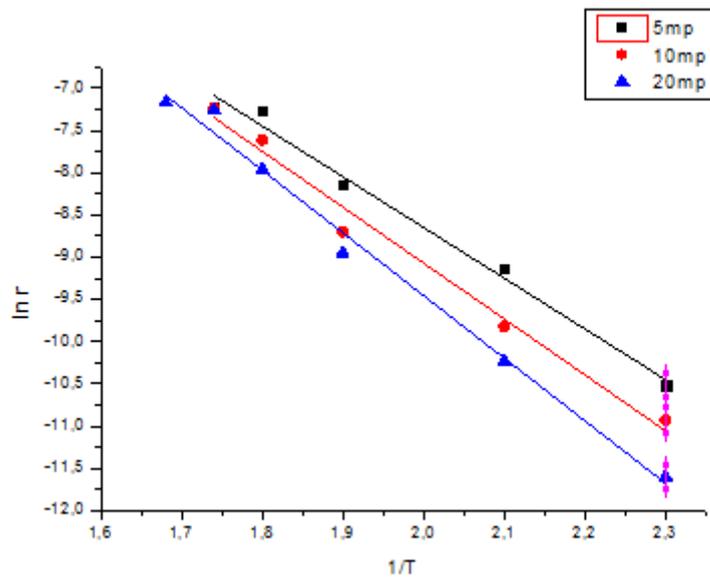


Figure 4.11: variation du logarithme vitesse de la réaction en fonction de $1/T$ pour les catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (méthode de préparation : imprégnation, $W/F= 0,001$)

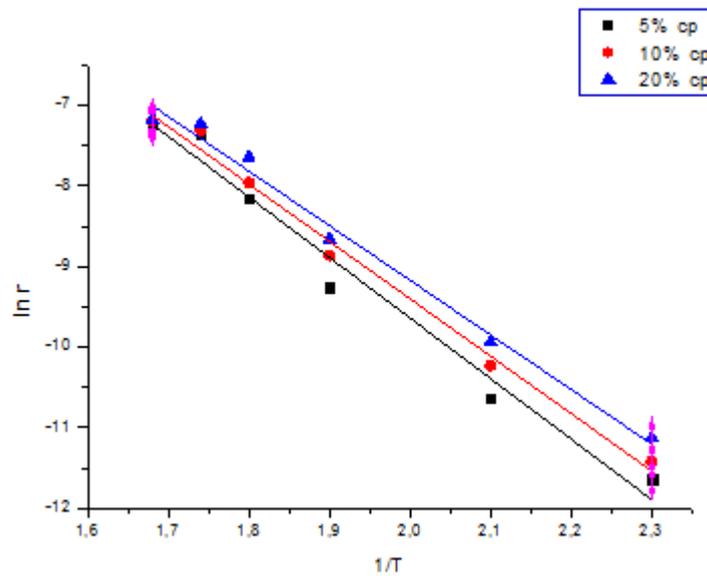


Figure 4.12: variation du logarithme vitesse de la réaction en fonction de $1/T$ pour les catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (méthode de préparation : co-précipitation, $W/F= 0,001$)

Le calcul des énergies d'activation a conduit aux résultats résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.4: énergie d'activation et pente de la droite $\ln(r) = f(1/T)$ de chaque catalyseur.

catalyseurs	5% imp	10% imp	20% imp	5% cop	10% cop	20% cop
-Ea/R	-6006	-6619	-7413	-7505	-7119	-6770
Ea (kcal/mol)	12.01	13.24	14.82	15.01	14.24	13.54

Ce tableau montre la variation de l'énergie d'activation est fonction de la méthode de préparation et du rapport Mo/Al. On remarque qu'elle est inversement proportionnelle à la concentration de surface en molybdène pour les catalyseurs préparés par imprégnation . Pour les catalyseurs préparés par co-précipitation l'énergie d'activation diminue quand la valeur du rapport Mo/Al diminue. Ces deux résultats vont dans le même sens que la réactivité des catalyseurs correspondants.

Conclusion générale :

L'objectif de cette étude était la détermination des propriétés catalytiques des oxydes de molybdène déposés sur alumine. Nous avons utilisés pour cela la réaction test de conversion de l'isopropanol. Deux paramètres ont été testés :

1. L'effet de la méthode de préparation
2. L'effet du rapport molaire Mo/Al.
3. L'effet de la température de réaction.

Nous avons ainsi préparés une série de catalyseurs avec des rapports de 5,10 et 20% 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 Mo/Al et de la température de réaction. Pour une température de réaction donnée, on note que cette activité augmente avec le rapport Mo/Al lorsque les catalyseurs sont préparés par co-précipitation des oxydes de molybdène et des oxydes d'aluminium. La sélectivité en propène augmente également. Un caractère acide qui augmente avec la quantité de molybdène est donc prédominant sur ces catalyseurs.

Pour les catalyseurs préparés par imprégnation, on note que l'activité catalytique des catalyseurs Mo/alumine diminue avec l'augmentation de la quantité de molybdène dans l'intervalle de température de réaction de 160 à 280°C. Au-delà de 300°C, l'effet de la concentration en molybdène n'est pas notable. La sélectivité en propène est également très forte pour des concentrations faibles en Mo.

Ce travail pourrait être développé en étudiant l'influence de l'addition d'un 2^{ème} oxyde (exemple l'oxyde de vanadium) 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

A': Facteur D'ARRHENIUS

Al_2O_3 : Oxyde d'aluminium

AIP : l'alcool isopropylique

c=c : Propène.

c=o : l'acétone.

cop : catalyseur préparé par co-précipitation.

d : Densité du réactif.

D: Rayon du grain.

Ea : Energie apparente d'activation.

F : Flux du réactif.

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

imp : catalyseur préparé par imprégnation.

k : constante de vitesse intrinsèque.

M : masse molaire du réactif.

MoO_x : Oxyde de molybdène de la valence x.

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.

r : la vitesse globale de la réaction.

S_i : Sélectivité en produit i.

T.G : Taux de conversion globale.

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

V_T : Volume total du mélange gazeux.

Wt : rapport massique

α : Taux de conversion.

δ : L'angle de diffraction.

θ : l'angle du faisceau incident.

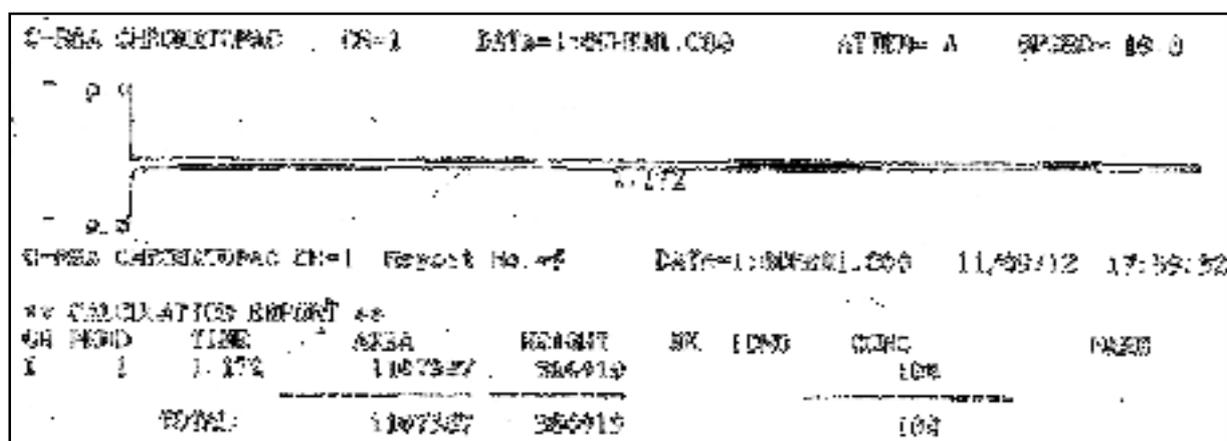
λ : Longueur d'onde.

APPENDICE B

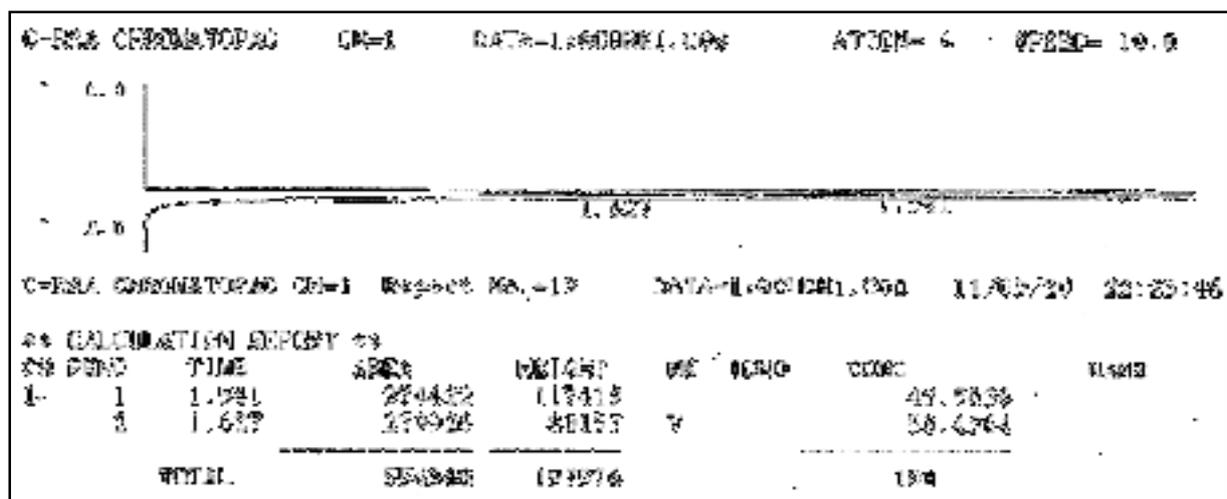
TESTS DU CHOIX DE LA COLONNE CONVENABLE

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.

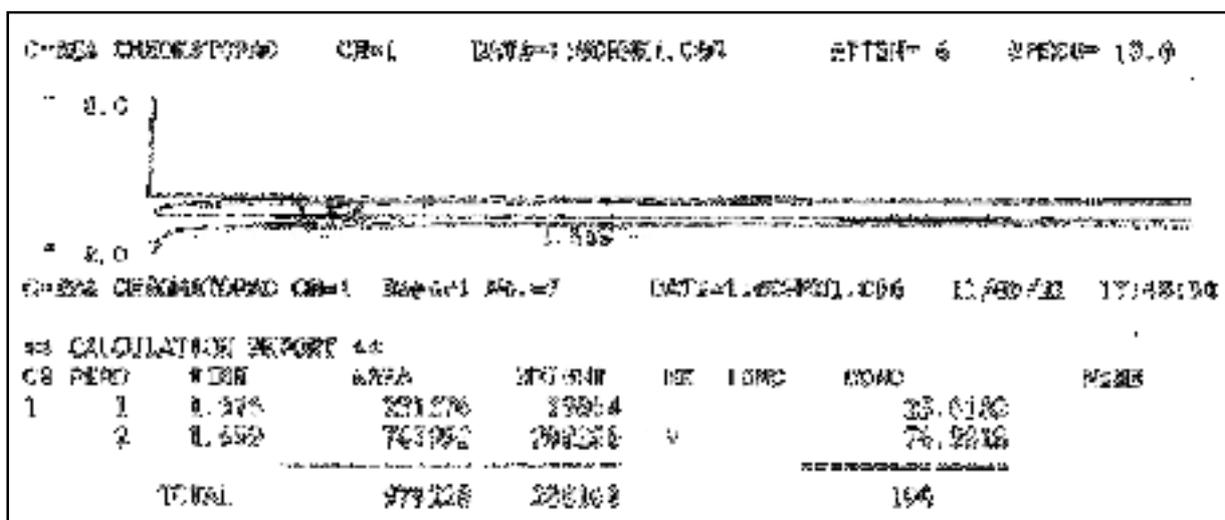
L'analyse chromatographique du mélange isopropanol-cétone sur la colonne OV 17 présente un seul pic, l'utilisation de la colonne SE 30 présente deux pics superposés. Ce problème de mauvaise séparation est résolu par l'utilisation d'une colonne très polaire FSCW comme le montre les trois figures suivantes



Chromatogramme du mélange acétone-isopropanol sur la colonne OV 17



Chromatogramme du mélange acétone-isopropanol sur la colonne SE 30



Chromatogramme du 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 une 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.

Références bibliographiques :

[1] Nicolas CROWTHER, catalyseurs à base de complexes de platine incorporés dans les murs de silices mésoporeuses périodiques, thèse de doctorat, université de Lyon, 2007.

[2] Bernard TORCK, « catalyse acido-basique », techniques de l'ingénieur.

[3] BENOMAR Souhila, étude du caractère acide des oxydes mixtes, mémoire de magister, université Saad Dahleb de Blida, 2006

[4] Germain MARTINO, Catalyse avant-propos, technique de l'ingénieur, j1200

[5] Emilian, « génie chimique », Dunod, 2001

[6] Le page, catalyse de contact, conception, préparation et mise en œuvre de catalyseurs industriels, institut Français du pétrole, édition 1, 1978.

[7] Jens Hagen, industrialcatalysis, 1999.

[8] Kamel Rida et al, Synthèse et caractérisation des catalyseurs oxydes à base du Co et Fe supportés sur Al, 5^{eme} JRTSE, Blida 2011.

[9] Djeddi Amel, contribution à l'étude des réactions d'ouverture des cycles naphthéniques sur catalyseurs métalliques et sur des catalyseurs à base d'oxydes, thèse de doctorat, université de Strasbourg, 2009

[10] Israël Wach E. Dernières avancées conceptuelles dans la catalyse la science des matériaux mixtes oxyde métallique catalytique, Université Lehigh, Bethlehem, USA,

[11] MBANG, T., KETCHA, J. M, GÉRON, C. préparation et caractérisation de catalyseurs au palladium supporté : catalyseurs monométalliques et bimétalliques, African Journal of Science and Technology, Science and Engineering Series Vol. 5, No. 2, pp. 96-112, 2005.

[12] zahran et al, surface and catalytic properties of MoO₃/Al₂O₃, materials research bulletin 40 (2005) 1065-1080

[13] A.Benadda et al, hydroisomerization of n-heptane and dehydration of 2-propanol on bulk and supported WO₂(H_x) on TiO₂, applied catalysis A:General, 2004.

- [14] P.C.H. Mitchell*, S.A. Wass, Propane dehydrogenation over molybdenum hydrotalcite catalysts, *Applied Catalysis A: General* 225 (2002) 153–165
- [15] M.C. Abello, M.F. Gomeza, O. Ferretti b, Mo/g-Al₂O₃ catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. Effect of Mo loading, *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 421–431.
- [16] D.S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I. Wachs, *Journal of Catalysis*. 136 (1992) 539.
- [17] W. Grunert, A. Stakheev, W. Morke, R. Feldhaus, K. Anders, E. Shpiro, K. Minachev, *Journal of Catalysis*. 135 (1992) 269.
- [18] A.A. Zahran a, W.M. Shaheen b, G.A. El-Shobaky b, Surface and catalytic properties of MoO₃/Al₂O₃ system doped with Co₃O₄, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1065–1080
- [19] Veiga, , M.L.Blanco, Regivallet, Mata Arjona, Rios Gutierrez, platinum on a sulfated zirconia surface ;effects and interactions, *an Quimica*, V.218, 1980.
- [20] I.Wachs, Raman and IR studies of metaloxides species on oxide supports : supported metal oxide catalysts, *catalysis today*, V.27, (1996), 473
- [21] Hélène Launay, développement de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté sur silice pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde, thèse de doctorat, université de Claude Bernard, Lyon 1, 2005.
- [22] M. Ruszel, B. Grzybowska*, M. Gałsior, K. Samson, I. Gressel, J. Stoch, Effect of Au in V₂O₅/SiO₂ and MoO₃/SiO₂ catalysts on physicochemical and catalytic properties in oxidation of C₃ hydrocarbons and of CO, *Catalysis Today* 99 (2005) 151–159.
- [23] Hongxing Dai, Alexis T. Bell,* and Enrique Iglesia , Effects of molybdena on the catalytic properties of vanadia domains supported on alumina for oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of Catalysis* 221 (2004) 491–499.
- [24] Hino et al, solid catalyst treated with anion 2. Reactions of butane and isobutene catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion solid super acid catalyst, *journal of American Chemical Society*, V.101, (1979),4957.
- [25] Hino.M, Arata.K, *journal of american chemical society*, (1980), 851.

- [26] Olah et al, Electrophilic reactions at single bands. XI exchange of H₂ (D₂) in super acid involving isomeric (H,D)³⁺ ions, journal of American chemical society, V.95, (1973), 4957.
- [27] Seong et al, TiO₂-SiO₂ mixed oxides modified with H₂SO₄, characterization of the microstructure of metal oxide sulfate, Applied Catalysis, A,V.208, (2001), 393.
- [28] Morterra et al, surface acidity of some sulfate-doped ZrO₂ catalysts, journal of catalysis, V.142, (1993), 349.
- [29] H. Zou et al. Surface acidity and basicity of γ -Al₂O₃ doped with K⁺ and La³⁺ and calcined at elevated temperatures, ThermochimicaActa 397 (2003) 81–86
- [30] S. Matsuda, A. Kato, M. Mizumoto, H. Yamashta, in: Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, 2–6 July 1984, VerlagChemie, Weinheim, Dechema, vol. IV, p.879.
- [31] Gervasini et al, study of acidic character of modified metal oxides surfaces using the test of isopropanol decomposition, V.43, (1997), 219.
- [32] Satoh et al, Kinetic study of hydrogen adsorption on sulfated zirconia-supported platinumium, Applied catalysis, V.202, (2000), 207.
- [33] Dominguez et al, surface and catalytic properties of the Al₂O₃-ZrO₂ solid solutions prepared sol-gel methods, Canadian journal of chemistry, V.79, (2001), 1224.
- [34] Hino et al, synthesis of a solid acid of Tungsta-Niobia more active than alumino-silicates for decomposition of cumène, ethyl benzene and Toluene, catal.com,V.5, (2004), 107.
- [35] T.MAZARI-HACHI, propriétés physico-chimiques et catalytiques des sels d'ammonium des phosphomolybdates de type KEGGIN. Journal de la société Algérienne de chimie, 2009,19(2),139-151.
- [36] R.M.RIOUX and M.A.VANNICE, hydrogénation /dehydrogénation réactions : isopropanol dehydrogenation over coppercatalysts, journal of catalysis,216 (2003) 362-376.
- [37] Gustavo Larsen, alcohol dehydration over copper tungstated zirconia catalysts, journal of catalysis 169, (1997), 67-75.

- [38] Wang et al, effet of surface structure and experimental parameter on the isopropanol decomposition catalyzed with sol-gel MgO, *J.Mol.catal A*, V.145, (1999),291.
- [39] Matsuda et al, thermal stability of porous MoO_x and its catalytic property for the conversion of 2-propanol, *Applied catalysis A*, V.213, (2001), 83.
- [40] Gervasini et al, study of the acidic character of modified metal oxide surface using the test of isopropanol decomposition, *catalysis letter*, V.43, (1997), 219.
- [41] Issaadi. R , comportement catalytique du palladium associé à des supports acides: utilisation de la montmorillonite pontée à l'alumine et au zirconium comme support, these de doctorat d'état, école nationale polytechnique, Alger, 2001.
- [42] Farcasiu D, reaction mechanisms on liquid and solid acid catalysts. Correlation with acidity, *catalysis letter*, V.71, (2001), 1.
- [43] L'homme, G.A, la contribution des méthodes de génie des réactions chimiques à la conception des mesures cinétiques en catalyse hétérogène, *Industrie chimique belge*, T.35,1970.
- [44] Smith, J.M, chemical engineering kinetics, third edition, international student edition McGraw-Hill Book Company, 1987.
- [45] Miki Niwa et al, solid acidity of metal oxide monolayer and its role in catalytic reactions, *Catalysis Today*.87 (2003) 213-218.
- [46] Daniel Carriazo et al, An FT-IR study of the adsorption of isopropanol on calcined layered double hydroxides containing isopolymolybdate, *Catalysis Today* 126 (2007) 153–16130.
- [47] John lynch, “ Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels”, Editions Technip, 2001.