

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de chimie industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie des procédés

ETUDE DU CARACTERE ACIDE DES OXYDES MIXTES $ZrO_2-Al_2O_3$ MODIFIES PAR LES SULFATES - DESHYDRATATION DES ALCOOLS-

Par

BENOMAR Souhila

Devant le jury composé de

D. HADJ BOUSSAAD	Professeur, U. de Blida	Président
H. KHALAF	Professeur, U. de Blida	Examineur
S. MOULAY	Professeur, U. de Blida	Examineur
D. NIBOU	Maître de conférence, U.S.T.H.B, Alger	Examineur
R. ISSAADI	Professeur, U. Blida	Rapporteur

Blida, Septembre 2006

RESUME

Des oxydes mixtes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sulfatés avec différents rapports molaires Al/Zr sont synthétisés par co-précipitation à partir de solutions de chlorure d'aluminium hydraté et d'oxychlorure de zirconium en milieu alcalin et sulfatés à l'aide d'une solution d'acide sulfurique. Calciné à 500°C , ces solides sont caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie IR, thermodésorption d'ammoniac, microscopie électronique à balayage et par la mesure de l'activité catalytique dans la réaction de décomposition des alcools (n-propanol, l'isopropanol et le t-butanol). On montre que la sulfatation de ZrO_2 ou encore des oxydes mixtes retarde la cristallisation d'au moins 100°C et que la structure reste amorphe jusqu'à des températures de calcination de 500°C .

Dans la décomposition des alcools, tous ces oxydes conduisent par déshydratation à la formation de l'oléfine correspondante. Ce résultat confirme que les matériaux synthétisés présentent des propriétés acides tel-que démontré par thermodésorption d'ammoniac. Le catalyseur $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfaté et calciné à 500°C est plus actif. Son activité est comparable à celle de la zircone sulfatée calciné à 600°C . La zircone sulfatée calcinée à 500°C est pratiquement inactive. Ce résultat montre que l'incorporation de l'aluminium dans l'oxyde de zirconium stabilise davantage les groupements sulfates à la surface de l'oxyde mixte.

ABSTRACT

The mixed oxides $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ with different Al/Zr molar ratios were synthesized by co-precipitation method of aluminum chloride and zirconyl chloride solutions and sulfated with sulfuric acid solution. After calcination at 500°C , these oxides were characterized by X-rays diffraction, IR spectroscopy, ammonia thermodesorption, electronic microscopy and by catalytic activity in the dehydration of alcohols (propanol-1, isopropanol and t-butanol). We have showed that the sulfation of ZrO_2 and the mixed oxides $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ retarded their crystallisation forward 100°C at least and that their structures are still amorphous until a calcination temperature of 500°C . In the alcohol decomposition test, these oxides formed the corresponding olefins via a dehydration mechanism. This result confirmed that the synthesized materials present acidic properties as demonstrated by ammonia thermodesorption. The sulfated $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$, calcined at 500°C is the most active. Its activity is comparable to that developed by the sulfated zirconium oxide when calcined at 600°C . The sulfated zirconium oxide calcined at 500°C is inactive. Our results showed that the incorporation of Al in the zirconium oxide structure results the stabilization of the sulfated groups on the mixed oxide area.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la direction de monsieur R.Issaadi, maître de conférence à l'université de Blida.

J'exprime ma reconnaissance à monsieur R.Issaadi pour m'avoir encadré et guidé tout le long de ce travail, pour sa patience et ses encouragements, pour l'aide, les nombreux conseils et critiques qu'il m'a prodigués, pour les informations et la bibliographie qu'il m'a fournies.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait le professeur D. Hadj Boussaad en acceptant de présider le jury.

Mes remerciements vont également aux professeurs H.Khalaf et S.Moulay de l'université de Blida, et à monsieur D. Nibou maître de conférence à l'université des sciences et technologies Houari Boumediene, pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont collaboré à l'accomplissement de ce travail. Je pense en particulier au professeur Jose Luis Valverde Palomino de l'université Castilla-La Mancha en Espagne pour son aide dans la mesure de l'acidité totale par thermodésorption d'ammoniac, à monsieur B.Halifa du laboratoire d'analyse de l'université de Laghouat pour les mesures de diffraction X, à monsieur Souami du centre de recherche nucléaire d'Alger pour l'analyse de microscopie électronique à balayage.

Je remercie en particulier Melle N.Teradi kebir et Mr B. Benhalima du laboratoire d'analyse du département de chimie industrielle pour leur aide dans l'analyse des produits par chromatographie en phase gazeuse.

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

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1 :	Mécanisme de scission d'ions alkylcarbénium secondaires et tertiaires.	31
Figure 2.2 :	Mécanisme bifonctionnel traditionnel proposé par MILLS.	32
Figure 3.1 :	Structure du site actif sur des zircons sulfatés, proposée par TANABE et al.	49
Figure 3.2 :	Structure de surface de $ZrO_2-SO_4^{2-}$ selon PARERA.	49
Figure 3.3 :	Représentation schématique de l'effet du chauffage sur un hydroxyde zirconium sulfaté.	50
Figure 3.4 :	Structures des sites acides de BRØNSTED et de LEWIS, selon BABOU et coll.	51
Figure 3.5 :	Structure potentielle de la zircone sulfatée.	51
Figure 3.6 :	Structures des espèces sulfatés, proposées par LAIZ et coll.	52
Figure 4.1 :	Schéma du dispositif expérimental.	60
Figure 5.1 :	Spectres de diffraction X de la zircone.	69
Figure 5.2 :	Spectres de diffraction X de l'oxyde mixte $75ZrO_2-25Al_2O_3$.	70
Figure 5.3 :	Spectres de diffraction X de l'oxyde mixte $50ZrO_2-50Al_2O_3$.	70
Figure 5.4 :	Spectres de diffraction X de l'oxyde mixte $25ZrO_2-75Al_2O_3$.	71
Figure 5.5 :	Spectres FTIR du catalyseur $25ZrO_2-75Al_2O_3$ sulfaté, calciné à $500^\circ C$.	72
Figure 5.6 :	Spectres FTIR du catalyseur $100ZrO_2$ sulfaté, calciné à $600^\circ C$.	72
Figure 5.7 :	Spectres FTIR du catalyseur $100ZrO_2$ sulfaté, calciné à $500^\circ C$.	73
Figure 5.8 :	Spectres FTIR du catalyseur $75ZrO_2-25Al_2O_3$ sulfaté, calciné à $500^\circ C$.	73
Figure 5.9 :	Spectres FTIR du catalyseur $50ZrO_2-50Al_2O_3$ sulfaté, calciné à $500^\circ C$.	74
Figure 5.10 :	Spectres d'émission d'énergie de ZrO_2/SO_4^{2-} calciné à $500^\circ C$.	76
Figure 5.11 :	Spectres d'émission d'énergie de ZrO_2/SO_4^{2-} calciné à $600^\circ C$.	76
Figure 5.12 :	Spectres d'émission d'énergie de $50ZrO_2-50Al_2O_3/SO_4^{2-}$ calciné à $500^\circ C$.	77
Figure 5.13 :	Spectres d'émission d'énergie de $25ZrO_2-75Al_2O_3$ sulfaté calciné à $500^\circ C$.	77

Figure 5.14 :	Spectres d'émission d'énergie de $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfaté calciné à 500°C .	77
Figure 5.15 :	Activité de la zircone et de l'alumine sulfatées $\text{W/F}=0,01\text{g.s/mol}$.	79
Figure 5.16	Taux de conversion en fonction de W/F , catalyseur $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfaté calciné à 500°C .	81
Figure 5.17	Taux de conversion en fonction de la température de réaction sur la	85
:	série de catalyseurs $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatés.	
Figure 5.18 :	Taux de conversion en fonction du % ZrO_2 .	86
Figure 5.19 :	Taux de conversion en fonction de la température de réaction.	88
Figure 5.20 :	Taux de conversion des trois alcools en fonction de la température de réaction : catalyseur $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfaté calciné à 500°C .	89
Figure 5.21 :	Droites d'ARRHENIUS obtenues dans la conversion des trois alcools.	90
Tableau 1.1 :	Solides acides.	17
Tableau 1.2 :	Exemples de solides super-acide.	18
Tableau 1.3 :	Indicateurs colorés.	20
Tableau 1.4 :	Bande infra-rouge de pyridine sur les solides acides dans la gamme $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$.	21
Tableau 3.1 :	Différents procédés catalytiques.	40
Tableau 3.2 :	Activité catalytique des oxydes mixtes	45
Tableau 5.1	Acidité globale de quelques supports préparés.	75
Tableau 5.2 :	Quantité de soufre retenue par les solides $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ après sulfatation.	78
Tableau 5.3 :	Bilan d'oxygène.	78
Tableau 5.4 :	Energies d'activation – conversion des trois alcools.	91
Tableau 5.5 :	Déshydratation de l'isopropanol $\text{W/F}= 0,01\text{g.s/mol}$.	92

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	8
1. GENERALITES SUR LES SOLIDES ACIDES	
1.1. Rappels des principes fondamentaux	11
1.2. Préparation des catalyseurs	13
1.3. Catalyseurs acides	16
2. CONVERSION DES HYDROCARBURES SUR LES CATALYSEURS ACIDES	
2.1. Introduction	28
2.2. L'isomérisation et le craquage	28
2.3. Réactions de déshydrocyclisation-aromatisation	36
2.4. Réactions de craquage C-C	37
3. LES OXYDES DE METAUX ACIDES EN CATALYSE	
3.1. Introduction	39
3.2. Récents développements	41
3.3. Cas de l'oxyde de zirconium sulfatée	46
4. PREPARATION ET CARACTERISATION DES SUPPORTS ET CATALYSEURS	
4.1. Préparation des catalyseurs oxydes mixtes	56
4.2. Techniques de caractérisation	57
4.3. Analyse des produits et exploitation des résultats	61
5. RESULTATS ET DISCUSSIONS	
5.1. Caractérisation des supports catalytiques	68
5.2. Activité catalytique dans la conversion des alcools	79
CONCLUSION	98
APPENDICES	
A. Liste des symboles et abréviations	
B. Tableaux des résultats de l'analyse par dispersion de l'énergie	
C. Chromatogrammes obtenus dans la déshydratation des trois alcools	
REFERENCES	

INTRODUCTION

Les réactions catalytiques utilisant un catalyseur acide sont de loin les réactions industrielles les plus importantes. Malgré les avantages qu'offre ce type de réaction à être effectué sur des catalyseurs solides, beaucoup de procédés continuent à utiliser les acides liquides. Mise à part quelques exceptions (en particulier les catalyseurs à base de zéolite), les tentatives de remplacer les catalyseurs acides liquides par les catalyseurs acides solides ont été sans succès. Ceci est dû d'une part à la faible acidité de ces derniers par rapport à celle des liquides et d'autre part à l'incapacité de produire des solides stables avec des acidités comparables ou supérieures.

L'isomérisation d'hydrocarbures à chaîne carbonée linéaire et/ou faiblement ramifiée et de faible indice d'octane, est une réaction particulièrement très importante car elle permet d'obtenir des hydrocarbures polyramifiés à indice d'octane plus élevé. Par ce procédé, l'indice d'octane serait amélioré de 30 à 40 unités [1]. Elle permet donc la reformulation des essences en limitant les additifs, et le taux d'aromatiques dans leur composition.

Ce procédé exige un catalyseur dont l'acidité doit être suffisante pour isomériser les alcanes à basses températures (thermodynamiquement favorable) et éviter les réactions de craquage qui entraînent la désactivation rapide du catalyseur. En effet, le n-butane par exemple peut être converti en isobutane sur un catalyseur platine supporté sur alumine chlorée. Cette réaction exige des températures élevées (300 à 350°C) où l'équilibre thermodynamique de l'isobutane n'est pas favorable [2].

C'est ainsi que de nombreuses études ont été orientées vers le développement de catalyseurs solides acides. Ces derniers ont été utilisés comme catalyseurs dans de nombreuses réactions de pétrochimie et de chimie fine. Leur importance est démontrée par Tanabe et Hölderich [3] qui présentent une revue des différents procédés industriels les utilisant.

Parmi ces solides à caractère acide, se distinguent les oxydes métalliques dopés par certains anions [4]. Leurs propriétés acides et la stabilité de l'anion sont étroitement liées à la nature du métal et son état de coordination [5-7].

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.[8,9] sont les premiers à avoir qualifié la zircone sulfatée de solide « superacide ». D'une part, selon une mesure d'acidité, la zircone sulfatée s'est révélée avoir une acidité plus forte que celle de l'acide sulfurique pur. D'autre part, ce solide est capable d'isomériser le n-butane à température ambiante, réaction généralement catalysée par les liquides superacides [10]. Par la suite, un grand nombre de travaux ont été consacrés à ce matériau pour l'isomérisation sélective d'hydrocarbures légers à basses températures.

Malheureusement, on observe une rapide désactivation par le coke et la perte de soufre pendant la réaction d'isomérisation. L'addition de petites quantités de métal de transition (platine en particulier) a été suggérée [11,12] pour augmenter son activité et sa stabilité dans l'isomérisation des alcanes légers. Cette fonction métallique, additionnée à la fonction acide de la zircone sulfatée, donne au catalyseur un caractère bifonctionnel. Malgré cela, la stabilité reste insuffisante pour une utilisation industrielle intensive.

D'un autre côté, l'ajout d'un ou deux oxydes de métaux à la zircone pour obtenir un oxyde composé modifié ensuite par la sulfatation pourrait être une voie pour améliorer les propriétés catalytiques de la zircone sulfatée, essentiellement sa stabilité. L'addition d'un métal de transition pourrait ensuite être envisagée si des propriétés bi fonctionnelles sont recherchées.

L'objectif de ce travail s'inscrit dans ce cadre. Il s'agit d'étudier l'effet de l'addition de l'oxyde d'alumine à l'oxyde de zirconium suivi d'une sulfatation, sur les propriétés catalytiques acides du matériau résultant. Cette étude est réalisée à partir de la réaction de transformation de trois alcools se différenciant par leur degré de ramification (propanol-1, isopropanol, et tertio- butanol).

Le mémoire se divise en deux grandes parties :

1. une partie théorique dans laquelle nous présentons l'étude bibliographique réalisée. Cette partie est subdivisée en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à des généralités sur la catalyse hétérogène. L'intérêt de la catalyse acide et le rôle joué par les catalyseurs acides sont développés dans le chapitre 2 dans lequel les réactions de conversion des hydrocarbures sont prises comme exemple. Le troisième chapitre de cette revue bibliographique est réservé aux récents développements liés aux oxydes de métaux mixtes et/ou modifiés. Un intérêt particulier est réservé à la zircone sulfatée.
2. Une partie expérimentale dans laquelle nous exposons, la préparation de nos catalyseurs, leur caractérisation et enfin les tests catalytiques effectués sur ces derniers. Cette partie expérimentale sera complétée par une discussion générale des résultats et les conclusions aux quelles nous avons abouti à l'issue de ce travail.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES SOLIDES ACIDES

1.1. Rappels des principes fondamentaux.

Le terme catalyse a été introduit par Berzelius pour désigner le phénomène par lequel la vitesse des réactions chimiques peut être modifiée en la présence de certaines petites quantités de substances appelées catalyseurs. L'espèce chimique qui détermine ce phénomène n'apparaît pas dans l'équation bilan de la réaction : il y a donc une association temporaire du catalyseur avec un ou plusieurs réactifs. Puisque le catalyseur n'est pas consommé pendant la réaction, même s'il a subi des modifications provisoires, une faible quantité de catalyseur par rapport aux réactifs en présence doit, en règle générale, permettre la transformation d'une très grande quantité de réactif.

La présence d'un 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 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) [13].

Si les réactifs et le catalyseur constituent deux phases distinctes, on parle de catalyse hétérogène ou de catalyse de contact ou encore de catalyse interfaciale.

La catalyse hétérogène la plus importante est celle faisant intervenir un catalyseur solide, dans un milieu réactionnel gazeux. La réaction est localisée dans un espace bidimensionnel à savoir la surface du catalyseur (d'où l'importance de l'état de division du catalyseur). Les phénomènes d'adsorption et de désorption jouent un rôle prépondérant.

Le mécanisme de la réaction est caractérisé par cinq points :

1. transfert des réactifs vers la surface ;
2. chimisorption d'un ou plusieurs réactifs ;
3. réaction en phase adsorbée (réaction surfacique : c'est en général l'étape limitante de par son énergie d'activation E_a plus élevée) ;
4. désorption des produits formés ;
5. éloignement des produits de la surface.

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

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

Les oxydes métalliques : on distingue deux classes :

1. Les oxydes qui, par chauffage, peuvent perdre ou fixer de l'oxygène dans leur réseau cristallin : ils possèdent pour cette raison une certaine conductivité électrique. On les appelle oxydes semi-conducteurs.
2. Les oxydes métalliques dont le réseau cristallin est parfaitement stœchiométrique et pour lesquels la température ou toute autre action ne modifient pas la conductivité électrique ; on les nomme oxydes isolants[13].

Les catalyseurs solides utilisés dans l'industrie sont constitués essentiellement par un centre actif ou encore composant actif parfois dispersé sur un support et les promoteurs. La catalyse étant un phénomène de surface, l'activité du site actif (métal) sera d'autant plus grande que son aire spécifique-rapport de la surface par unité de masse (en m^2/g) sera plus élevée.

La durée de vie d'un catalyseur solide (activité/ et ou sélectivité) est limitée par celle de ses centres actifs. Parmi les causes les plus fréquentes concernant la désactivation, on citera :

- L'attrition, c'est à dire la chute de l'aire spécifique par coalescence des grains avec, comme effet, la disparition progressive de la porosité provoquée par une température trop élevée, la diminution de l'aire spécifique est un processus physique irréversible qui est dû à l'instabilité thermodynamique des petits grains par rapport aux gros (énergie superficielle) [13].
- L'empoisonnement du catalyseur se produit lorsqu'on introduit accidentellement dans le milieu, un corps, dit « poison », dont les molécules sont très fortement adsorbées par les centres actifs, qui se trouvent ainsi bloqués.
- L'encrassement du catalyseur est observé lorsqu'une réaction secondaire forme à sa surface des produits indésirables de grande masse moléculaire. 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 comme réversibles.

1.2. Préparation des catalyseurs.

Les méthodes mises en œuvre pour aboutir à un catalyseur donné sont multiples, la différence réside dans l'objectif que l'on veut atteindre : obtenir des masses catalytiques d'activités plus grandes, plus spécifiques ou plus durables (c'est à dire plus stables). L'élaboration de toute masse de contact implique en général une suite d'opérations par voies humides et /ou sèches. La texture et l'activité du catalyseur dépendent alors des conditions opératoires de réalisation (précipitation, lavage, séchage, imprégnation, mise en forme, traitements thermiques, activation,) [14].

1.2.1. Les catalyseurs massiques

Ces catalyseurs sont constitués essentiellement de substances actives. Ces dernières sont précipitées à partir de mélange de deux ou plusieurs solutions. Schématiquement, on distingue plusieurs types de processus, suivant la nature, amorphe ou cristallisée, du produit recherché.

1.2.1.1. 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 ont des tailles allant de 5 à 100 nm. Ces micelles résultent d'une condensation tridimensionnelle de motifs tels que $\text{Si}(\text{OH})_4$ ou $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et portent une charge extérieure négative qui empêche leur coagulation en particules plurimicellaires.

1.2.1.2. 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 de départ, mais aussi de la température.

1.2.2. Les catalyseurs imprégnés

Un support est imprégné à l'aide d'une solution contenant des sels précurseurs de substances actives. Les pores du support sont alors remplis de cette solution. L'évaporation du solvant (eau en général) entraîne la cristallisation du précurseur dans les pores du support. Ainsi le support confère au catalyseur sa texture, sa résistance mécanique, sa morphologie et éventuellement une certaine activité dans le cas des catalyseurs bifonctionnels [14].

Le précurseur doit être choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut aussi éviter dans la mesure du possible :

- Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée car risque de frittage du métal ;
- les précurseurs contenant certains ions qui risquent de se comporter comme des poisons du catalyseur final (chlorures, sulfates par exemple) ;
- les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

Le précurseur est déposé sur le support selon deux grands types d'imprégnation (l'imprégnation sans interaction, l'imprégnation avec interaction) [15].

1.2.2.1 L'imprégnation sans interaction

Le précurseur n'interagit pas avec le support mais reste à l'état dissous dans la solution présente dans les pores ou peut être précipité dans la porosité. 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 [15].

- 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 [15].
- Imprégnation diffusionnelle : Le sel précurseur migre progressivement de la solution vers le cœur des grains de 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 beaucoup plus long que dans le cas de l'imprégnation capillaire [15].

1.2.2.2. Imprégnation avec interaction

Le précurseur interagit avec le support et se disperse en formant des liaisons plus au moins forte 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, concentration, température etc. ...)

Plusieurs types d'interaction support –précurseur peuvent être rencontrés, le cas le plus connu est l'échange ionique [15].

L'échange ionique est une opération qui consiste à remplacer un ion superficiel d'un support par une autre espèce chimique ionique (ion métallique simple ou complexe, ion d'un acide ou d'une base organique proton ou OH^-). D'un point de vue pratique, le support contenant l'ion A est plongé dans un volume excédentaire (par rapport au volume poreux) d'une solution contenant l'ion à introduire B. L'ion B pénètre progressivement dans la porosité du support et prend la place de l'ion A qui passe dans la solution, jusqu'à

ce que s'établit un équilibre correspondant à une certaine répartition des deux ions entre le solide et la solution [15].

1.3. Catalyseurs acides

La découverte du rôle joué par les acides dans la catalyse des transformations hydrocarbures a permis de nombreuses applications industrielles. Actuellement, les réactions catalysées par les acides sont de loin les plus développées, en particulier dans l'industrie pétrochimique telle que le cracking, l'hydrocracking, l'isomérisation et la disproportionation.

Les acides solubles tels que les halogénures d'aluminium, les acides sulfuriques et phosphoriques ont constitué la première génération des catalyseurs utilisés dans les transformations catalytiques des hydrocarbures saturés, oléfiniques et aromatiques. Cependant leur utilisation est limitée par leur instabilité chimique, leur aspect non économique et le souci de protection de l'environnement, et ce n'est qu'avec la découverte des catalyseurs acides solides que les réactions acides ont connu un grand essor.

1.3.1. Définition et classement des solides acides

D'une manière générale, un solide acide peut être considéré comme un solide sur lequel un indicateur coloré change de couleur ou un solide sur lequel une base est adsorbée chimiquement. Plus rigoureusement, suivant la définition de Brønsted et de Lewis [16], un acide solide a tendance à libérer un proton ou à accepter une paire d'électrons, tandis qu'une base solide a tendance à accepter un proton ou à donner une paire d'électrons. En accord avec la définition ci-dessus, une liste résumant les acides solides est donnée dans le tableau 1.1 [16].

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

Tableau 1.1: solides acides

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

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

3-résine échangeuse de cation

4- charbon traité à 573K

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

6-Sels de métaux : $MgSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $KHSO_4$, K_2SO_4 ; $(NH_4)_2SO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$, $CaCO_3$, BPO_4 , $AlPO_4$, $CrPO_4$, $FePO_4$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Ti_3(PO_4)_4$, $Zr_3(PO_4)_4$, $Ni_3(PO_4)_2$, $AgCl$, $CuCl$, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $TiCl_3$, $SnCl_2$, CaF_2 , BaF_2 , $AgClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$.

7-Oxydes mixtes: $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , SiO_2-SnO_2 , SiO_2-ZrO_2 , SiO_2-BeO , SiO_2-MgO , SiO_2-CaO , SiO_2-SrO , SiO_2-ZnO , $SiO_2-Ga_2O_3$, $SiO_2-Y_2O_3$, $SiO_2-La_2O_3$, SiO_2-MoO_3 , SiO_2-WO_3 , $SiO_2-V_2O_5$, SiO_2-ThO_2 , Al_2O_3 , MgO , Al_2O_3-ZnO , Al_2O_3 , CdO , $Al_2O_3-B_2O_3$, $Al_2O_3-ThO_2$, $Al_2O_3-TiO_2$, $Al_2O_3-ZrO_2$, $Al_2O_3-V_2O_5$, $Al_2O_3-MoO_3$, $Al_2O_3-WO_3$, $Al_2O_3-Cr_2O_3$, $Al_2O_3-Mn_2O_3$, $Al_2O_3-Fe_2O_3$, $Al_2O_3-Co_3O_4$, Al_2O_3-NiO , TiO_2-CuO , TiO_2-MgO , TiO_2-ZnO , TiO_2-CdO , TiO_2-ZrO_2 , TiO_2-SnO_2 , $TiO_2-Bi_2O_3$, $TiO_2-Sb_2O_5$, $TiO_2-V_2O_5$, $TiO_2-Cr_2O_3$, TiO_2-MoO_3 , TiO_2-WO_3 , $TiO_2-Mn_2O_3$, $TiO_2-Fe_2O_3$, $TiO_2-Co_3O_4$, TiO_2-NiO , ZrO_2-CdO , $ZnO-MgO$, $ZnO-Fe_2O_3$, $MoO_3-CoO-Al_2O_3$, $MoO_3-NiO-Al_2O_3$, TiO_2-SiO_2-MgO , $MoO_3-Al_2O_3-MgO$, heteropolyacides.

Un solide est dénommé super acide lorsque son acidité est supérieure à celle de l'acide sulfurique à 100%.

La « force basique H_0 » des sites basiques est définie comme la « force acide H_0 » des acides conjugués aux sites basiques [16].

Quelques exemples de solides superacides sont donnés dans le tableau (1.2) qui suit [16].

Tableau 1.2 : Exemples de solides superacides.

Groupe	Acide	Support
1a	SbF ₃	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -TiO ₂ , SiO ₂ -ZrO ₂ , TiO ₂ -ZrO ₂
1b	SbF ₃	Al ₂ O ₃ – B ₂ O ₃ , SiO ₂ , SiO ₂ - WO ₃ , HF-Al ₂ O ₃
2	SbF ₅ , TaF ₅	Al ₂ O ₃ , MoO ₃ , ThO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -WB
3	SbF ₅ , BF ₃	Graphite, Pt- graphite
4	BF ₃ , AlCl ₃ , AlBr ₃	Résines échangées, sulfates, chloride
5	SbF ₅ , SbF ₅ -FSO ₃ H	Métal (Pt, Al) alliage (Pt-Au, Ni- Mo, Al-Mg) Polyéthylène, substance poreuse (SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , kaolin, charbon actif, graphite)
6	SbF ₅ -CF ₃ SO ₃ H	F-Al ₂ O ₃ , AlPO ₄
7	Nafion (acide perfluororesine sulfonique polymère)	
8	TiO ₂ -SO ₄ ²⁻ , ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ , Fe ₂ O ₃ - SO ₄ ²⁻	
9	Zeolite H-ZSM-5	

1.3.2. Principes de mesure des propriétés acides sur la surface des solides

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

1.3.2.1. La fonction d'acidité de Hammett

La force acide d'un solide est définie comme la capacité de la surface de transformer une base neutre qui a été adsorbée en son acide conjugué. Si la réaction se fait par un transfert d'un proton de la surface vers l'adsorbant la force acide sera exprimée par la fonction d'acidité de Hammett H_0 .

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (1.1)$$

Où $[B]$ et $[BH^+]$ sont respectivement la concentration de la base neutre (indicateur basique) et son acide conjugué, et le pK_a est pK_{BH^+} .

Si la réaction a lieu par un transfert de paire d'électrons de l'adsorbant vers la surface, H_0 est exprimée par :

$$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]} \quad (1.2)$$

Où $[AB]$ est la concentration de la base qui a réagi avec l'acide de Lewis ou l'accepteur de pair d'électrons.

La quantité d'acide sur un solide est éventuellement exprimée en nombre ou en mmoles de sites acides par unité de masse ou par unité de surface, et est obtenue par la mesure de la quantité de base ayant réagi. Ceci est souvent appelé sans rigueur acidité [16].

1.3.2.2. Titration de l'amine par indicateur coloré

La couleur de l'indicateur adéquat adsorbé sur la surface donnera une mesure de la force acide : Si la couleur est celle de la forme acide de l'indicateur, alors la valeur de la fonction de H_0 de la surface est égale ou inférieure au pK_a de l'acide conjugué. Les valeurs les plus petites que H_0 correspondent à une force acide plus grande.

La force d'un solide superacide qui est très sensible à l'humidité peut être déterminée en observant le changement de la couleur d'un indicateur dont la vapeur est adsorbée sur un échantillon dans un système sous vide à température ambiante. Le tableau 1.3 qui suit donne une liste d'indicateurs colorés en précisant la couleur de la forme basique et de la forme acide [16].

Tableau 1.3: Indicateurs colorés.

Indicateurs	couleur		pK _a *	[H ₂ SO ₄]%**
	Forme basique	forme acide		
Rouge neutre	jaune	rouge	+6,8	8.10 ⁻⁸
Rouge de methyle	jaune	rouge	+4,8	-
Phenylazonaphthylamine	jaune	rouge	+4,0	5.10 ⁻⁵
p-Dimethylaminoazobenzene	jaune	rouge	+3,3	3.10 ⁻⁴
2-Amino-5-azotoluene	jaune	rouge	+2,0	5.10 ⁻³
Benzeneazodiphenylamine	jaune	rouge	+1,5	2.10 ⁻²
Crystal violet	bleu	jaune	+0,8	0,1
p-Nitrobenzeneazo- (p'-nitro-diphenylamine)	orange	violet	+0,43	-
Benzalacetophenone	incolore	jaune	-5,6	71
Anthraquinone	incolore	jaune	-8,2	90
2,4,6-Trinitroaniline	incolore	jaune	-10,10	98
p-Nitrotoluene	incolore	jaune	-11,35	>100
m-Nitrotoluene	incolore	jaune	-12,44	>100
p-Nitrochlorobenzene	incolore	jaune	-12,70	>100
m-Nitrochlorobenzene	incolore	jaune	-13,16	>100
2,4-Dinitrotoluene	incolore	jaune	-13,75	>100
2,4-Dinitrofluorobenzene	incolore	jaune	-14,52	>100
1,3,5-Trinitrotoluene	incolore	jaune	-16,04	>100

* pK_a de l'acide conjugué, BH⁺, de l'indicateur B (= pK_{BH⁺})

** Pourcentage de H₂SO₄ dans une solution d'acide sulfurique ayant la même force d'acidité correspondant au pK_a respectif.

Le nombre des sites acides sur la surface peut être mesuré par titration de l'amine. La méthode consiste à titrer un acide solide en suspension dans un solvant non polaire avec du n-butylamine en utilisant un indicateur coloré.

L'utilisation de nombreux indicateurs avec différentes valeurs de pK_a permet une détermination du nombre de sites acides à des forces acides différentes.

La méthode de la titration de l'amine donne la somme du nombre d'acides de Brønsted et de Lewis : Les donneurs de proton et les accepteurs d'électrons de la surface vont réagir soit avec la paire d'électrons ($-N=$) de l'indicateur, soit avec l'amine ($=N :$) pour former une liaison covalente.

Cette méthode est rarement utilisée pour des échantillons colorés ou sombres où le changement de couleur est difficile à mesurer. Cependant, la difficulté peut être minimisée en mélangeant des substances blanches d'acidité connue avec l'échantillon ou en employant la méthode spectroscopique [16].

1.3.2.3. Caractérisation de l'acidité de la surface par la spectroscopie infrarouge

L'étude de la spectroscopie infrarouge [16] de la pyridine adsorbée à la surface des solides permet de différencier les sites acides de BRØNSTED et de LEWIS et leur nombre indépendamment.

La pyridine a été choisie et non l'ammoniac du fait que cette dernière est une base forte et réagira donc avec des sites acides moyens et que la bande utilisée pour déterminer NH_3 coordonnée est sujette à quelques interférences. La région du spectre infrarouge de la pyridine adsorbée se situe entre 1400 et 1700 cm^{-1} .

Le spectre de la pyridine liée est différent de celui de l'ion pyridinium comme le montre le tableau (1-4) [16]. Ce qui permet de différencier les deux types d'acides.

Tableau1.4 : Bande infrarouge de pyridine sur les solides acides dans la gamme $1400-1700\text{ cm}^{-1}$.

Liaison hydrogène	Liaison coordonnée de pyridine	Ion pyridinium
1440-1447 (très fort)	1447-1460 (très fort)	1485-1500 (très fort)
1485-1400 (faible)	1488-1503 (très fort)	1540 (fort)
1580-1600 (fort)	1580 (variable)	1620 (fort)
	1600-1633 (fort)	1640 (fort)

1.3.2.4. Caractérisation de l'acidité de la surface par spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire.

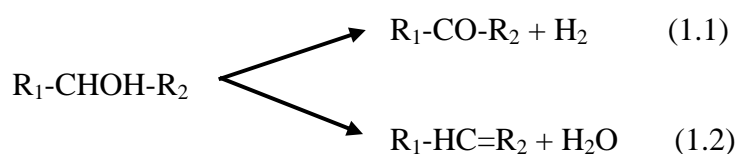
L'analyse RMN-MAS de ^1H (résonance magnétique) n'apporte pas une information définitive sur la différence d'acidité entre H-zéolites et l'aluminosilicate cristallisé. La RMN de ^1H indique l'existence de groupements hydroxyles « pontés » ou « terminal » sur les zéolites et les aluminosilicates amorphes. Le rapport des hydroxyles pontés sur les hydroxyles terminaux est plus important pour les zéolites par comparaison aux aluminosilicates amorphes. L'analyse RMN de ^1H suggère que dans les faujasites les sites Al deviennent isolés pour un rapport Si / Al égal à 7.

L'utilisation de la RMN du ^{31}P et ^{15}N pour différentes molécules peut distinguer entre les sites acides de Lewis et Brønsted. La RMN du ^{13}C peut distinguer le type de complexe formé entre l'acide de Brønsted et les différentes molécules [18].

1.3.2.5. La réaction de transformation des alcools

Ces réactions sont très importantes dans l'industrie chimique et pétrochimique car elles permettent de produire des aldéhydes ou des cétones par déshydrogénation ou encore des alcènes par déshydratation selon le catalyseur utilisé [19].

C'est aussi un très bon test pour caractériser l'acidité d'un catalyseur. La réaction s'écrit :



Où $\text{R}_2 = \text{H}$ pour un alcool primaire ou un radical alkyl ou aryl pour un alcool secondaire.

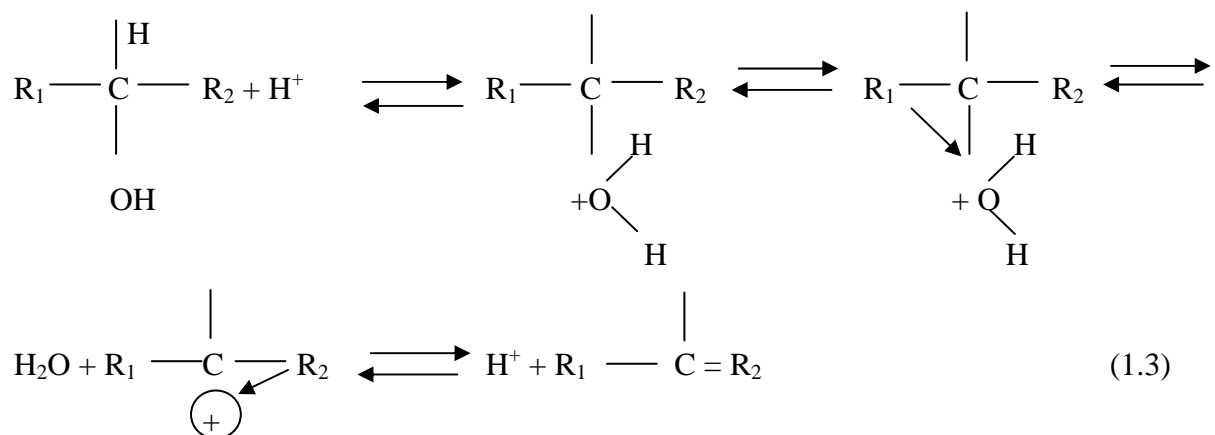
La déshydratation est favorisée lorsqu'il y a présence de sites acides de Bronsted sur le catalyseur et est d'autant plus facile que la classe de l'alcool est élevée (tertiaire > secondaire > primaire).

L'idée d'utiliser donc des alcools avec différents degrés de substitution se manifeste par la mesure de différentes réactivités pour la formation d'oléfines liées à la force d'acidité du catalyseur.

D'ailleurs des corrélations ont pu être établies entre la force des sites acides déterminés par microcalorimétrie de différents oxydes de métaux et zéolites et la vitesse de déshydratation observée [20-24].

D'une façon générale, on utilise la déshydratation de l'isopropanol comme réaction test pour comparer l'acidité de différents catalyseurs [25].

Le schéma réactionnel proposé [20] suppose que le complexe formé par adsorption de l'alcool sur un site acide de Brønsted est un ion oxonium du type $[R_1-CHOH_2^+-R_2]$ qui après déshydratation conduit à la formation de l'eau et d'un ion carbénium $[R_1-C^+-R_2]$ qui en s'inversant perd un proton et se désorbe en oléfine $R_1-C=R_2$:



A l'inverse, la déshydrogénation (réaction 1) est favorisée sur des oxydes de métaux à tendance basique [25-27] (ex : ZrO, MgO, CuO) ou encore sur des métaux déposés sur des supports [28-30] (ex : Cu/ZrO/Al₂O₃, Pt, Ni, Ru/Al₂O₃, Cu/carbone).

Nous donnons dans ce qui suit un aperçu bibliographique sur les réactions de transformation des alcools dans l'étude des propriétés acido- basique de surface des oxydes de métaux.

Comme il a été mentionné précédemment, la décomposition des alcools, sur les catalyseurs solides se produit par deux processus : la déshydratation qui est généralement catalysée par des sites acides, et la déshydrogénation qui est catalysée sur des sites basiques ou à la fois des sites acido- basique.

Ce type de décomposition est un indicateur des sites acides et basiques de la surface du catalyseur solide. Lorsque l'alcool est décomposé sur le catalyseur, les vitesses relatives de réaction de déshydratation et déshydrogénation peuvent être utilisées pour caractériser les propriétés acides et basiques du catalyseur.

En étudiant une grande série d'oxydes simples et bimétalliques dans la décomposition de l'isopropanol, AUROUX et GERVASINI ont déterminé [24] la constante de vitesse de réaction et le facteur d'ARRHENIUS pour la déshydratation et déshydrogénation de l'alcool isopropylique. Ils trouvent que le nombre total de sites acides affecte énormément les paramètres entropiques d'activation, mais que la force acide affecte principalement l'énergie d'activation.

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

La décomposition de l'isopropanol a été également utilisée pour déterminer la ségrégation de TiO_2 ou ZrO_2 respectivement dans les oxydes $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ et $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$. Par exemple, sous des conditions expérimentales bien précises, les sites de surface du catalyseur peuvent être modifiés, alternant les propriétés acides et basiques de surface. Dans ce cas, la relation entre la basicité et l'acidité du catalyseur et la sélectivité et l'activité du catalyseur dans la décomposition de l'alcool est difficile à trouver.

On montre également que [24] 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 la déshydratation en propène qui n'est pas strictement corrélée aux sites acides.

La déshydratation et déshydrogénation de l'isopropanol sont également utilisées pour étudier les propriétés acides du MoO_3 réduit partiellement sous H_2 . En effet MoO_3 réduit sous H_2 est plus actif pour la déshydratation que sur zéolite USY. Il a été suggéré [21] sur la base de ces résultats expérimentaux que MoO_3 réduit sous H_2 possède des propriétés bifonctionnelles qui sont responsables pour la grande activité en isomérisation.

Un traitement thermique [21] MoO_3 réduit sous H_2 dans l'atmosphère de N_2 augmente nettement les vitesses de formation des produits de déshydratation, bien qu'une désactivation du catalyseur est provoquée. Par comparaison de l'étape initiale de chaque opération, la vitesse de formation du propène atteint une valeur maximale, après 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 réduit sous H_2 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 [23] 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.

L'activité catalytique de l'oxyde d'alumine pure est observée à partir d'une température de réaction de 160 °C, le dopage de l'oxyde d'alumine par des ions Li^+ , entraîne une diminution de pourcentage de décomposition de l'isopropanol. Pour un taux de conversion de l'isopropanol de 10%, la température de réaction augmente de 167 °C pour Al_2O_3 , à 173, 215 et 280 °C respectivement pour LiAl-1(0,015% de Li) , LiAl-10 (0,22% de Li), LiAl-50 (1,75% de Li), cela indique une diminution de l'acidité de surface. La sulfatation [33] de Al_2O_3 cause une direction opposée. Pour une conversion de 10%, la température de réaction diminue de 166 à 136 °C en augmentant le pourcentage des sulfates de 0,1 à 2,9 respectivement pour SAl-1(0,115% de S), SAl-10 (0,6% de S), SAl-50 (2,94% de S) ce qui reflète une augmentation de l'acidité de surface.

L'utilisation de la réaction des alcools à programmation de température pour l'étude de l'acidité a été également proposée [31]. Ces auteurs ont étudié une série de catalyseurs mixtes $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$.

L'idée principale est que les alcools à différents degrés de substitution présentent différentes réactivités pour la formation d'oléfines.

La réaction de l'isopropanol, à programmation de température conduit à la formation d'acétone par déshydrogénation de l'alcool sur les sites basiques avec exception de quelques cas où la déshydratation en oléfines est moyennement limitée. La réaction à programmation de température du méthanol adsorbé 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 leur force acidité.

L'alcool t-butylique, subi une déshydratation plus facile à basse température, car l'adsorption d'espèce avec un ion carbénium tertiaire stable est plus favorable de se former sur la surface. Les alcools de faible degré substitution, tel que le n- propanol sont moins réactifs.

D'un autre côté les propriétés catalytiques acides des solides purs et mixtes ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) préparés par la méthode sol- gel ont fait aussi l'objet d'étude utilisant la transformation de l'isopropanol [32]. La formation à la fois du propylène et de l'éther di-isopropyl sur les solides riches en alumine ($100\text{Al}_2\text{O}_3$ et $77\text{Al}_2\text{O}_3$) est en accord avec les résultats trouvés pour l'alumine. La diminution de la fraction de l'éther di-isopropyl avec la température de réaction, indique que la réaction inverse se produit, éther di-isopropyl en propanol ou une inhibition causée par la forte adsorption des molécules du propanol sur la surface du solide, qui favorise la formation du propylène plutôt que l'éther. La production de l'éther di-isopropyl paraît être liée à la présence des sites acides hétérogènes sur la surface de catalyseur, qui est typique pour l'alumine plutôt que la zircone. L'éther di-isopropyl ne se forme pas sur ZrO_2 , cela est dû probablement à la forte force d'acidité, détecté par les résultats de titration de n-butylamine [32].

Le caractère acide- base de la surface des solides $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ conduit à la grande production du propylène plus que l'acétone qui indique le caractère acide fort de ces matériaux [32].

Miller et Zhuang [33] ont montré pour des catalyseurs $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ avec différentes quantités de phosphate synthétisés par la méthode sol- gel [33], que lorsque la teneur en P augmente l'activité pour la déshydratation du propanol- 2 augmente, puis diminue et se stabilise donnant un optimum pour une teneur en P de 10%. Il est clair que l'activité de la déshydratation sur ces catalyseurs est due à l'acidité des phosphates sur la surface. En effet il a été montré aussi par analyse RMN du ^{31}P [33] que lorsque la quantité de P dans le catalyseur augmente, quelques phosphates monomériques changent en polyphosphates, ce qui explique la diminution de l'activité du catalyseur avec de grande quantité de P.

CHAPITRE 2

CONVERSION DES HYDROCARBURES SUR LES CATALYSEURS ACIDES

2.1. Introduction

Dans les réactions catalytiques de transformation des molécules organiques en présence d'un catalyseur ayant des propriétés acides, la force d'acidité du catalyseur doit être de telle sorte qu'elle égale la force de basicité du substrat. Si l'acidité du catalyseur est supérieure à l'optimum, les intermédiaires réactionnels formés sur les sites acides ne trouveront pas le nucléophile correspondant et donc peuvent engendrer des réactions secondaires [34].

Dans le cas de la transformation des hydrocarbures, l'isomérisation des n-alcanes, le craquage et l'alkylation sont parmi les réactions les plus importantes.

Pour tenter de comprendre comment se réalise la conversion des hydrocarbures sur les catalyseurs acides, une étude bibliographique a été faite sur les différents mécanismes proposés dans ce sens. Aussi, nous exposerons dans ce qui suit, les réactions d'isomérisation et de craquage respectivement en catalyse monofonctionnelle acide et en catalyse bifonctionnelle.

Il faut savoir par ailleurs, que ce type de réaction peut également avoir lieu sur des catalyseurs monofonctionnels métalliques en particulier les métaux nobles (Pt, Pd, Ir) déposés sur un support neutre ou sous forme de monocristal ou de film métallique [35].

2.2.L'isomérisation et le craquage

2.2.1.En catalyse acide.

Selon le type d'acidité que présente le catalyseur acide solide (Brønsted ou Lewis), le mécanisme de transformation de l'alcane diffère.

2.2.1.1. Catalyse acide sur sites de Brønsted

Les sites acides de Brønsted sont des sources de protons H^+ . Le mécanisme commence par la protonation du réactif sur ces sites, qui conduit à la formation d'un ion carbonium [36]. Un ion carbonium est un carbocation dans lequel un des atomes de carbone est pentavalent (voir figure ci-dessous). Cette première étape nécessite une forte acidité. L'ion carbonium est ensuite déshydrogéné en un ion carbénium : carbocation avec un atome de carbone trivalent (voir figure ci-dessous). Une fois le cation isomérisé, la séquence se termine par la désorption de l'ion *iso*-carbénium et par un transfert d'hydrure. Cet hydrure peut provenir d'un hydrocarbure qui, du coup, régénère l'ion carbénium initial [39].



2.2.1.2. Catalyse acide sur site de Lewis.

Un site de Lewis est susceptible d'accepter un ou plusieurs électrons. A ces sites acides sont toujours associés les bases de Lewis. Cette paire acide-base est considérée comme le site actif. L'isomérisation commence par une abstraction d'hydrure de l'hydrocarbure sur sites de Lewis coordinativement insaturés. Il se forme un ion carbénium. Celui-ci est stabilisé sur les sites basiques de Lewis [37,38]. Après isomérisation de cet ion, un alcane isomère se désorbe par hydrogénation du cation à partir des hydrures créés pendant l'étape d'initiation.

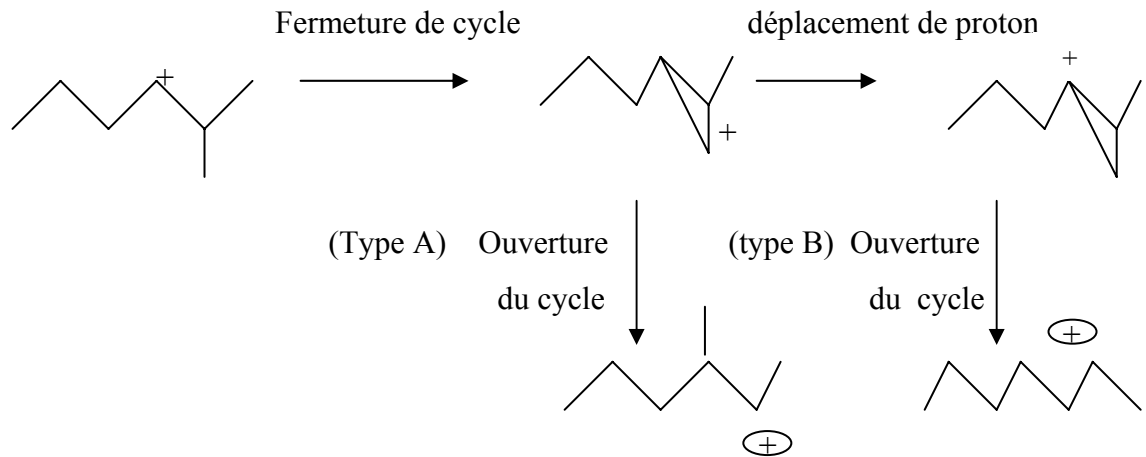
En général et en catalyse acide, seuls les produits ramifiés sont formés et les réactions de cyclisation et d'allongement de chaîne n'ont pas lieu. La réaction d'isomérisation d'alcane linéaires ayant plus de quatre atomes de carbone se déroule via la formation, à partir d'un ion carbénium, d'un intermédiaire cyclopropane protoné [39].

Il existe deux types de réactions :

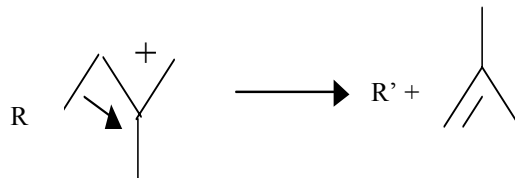
1. Une isomérisation du type A qui ne change pas le degré de branchement de la chaîne carbonée ;

2. Une isomérisation du type B qui augmente ou diminue le degré de branchement de la chaîne carbonée.

L'exemple du mécanisme monomoléculaire d'isomérisation selon les 02 types est illustré par la conversion du 2 méthylhex 3-yle qui suit :



Pour les réactions d'hydrocraquage, les alcanes C_1 et C_2 ne sont jamais présents. Les produits de craquage sont formés par β -scission d'ions carbéniums secondaires et tertiaires. La β -scission est la rupture d'une liaison C-C placée en β du carbone chargé positivement [42].



Cette réaction implique la migration de deux électrons de la liaison C-C en position β de l'atome chargé positivement vers la liaison C-C en position α . Alors, après la scission, la liaison C-C en α devient insaturée, alors que l'atome de carbone originalement en position γ finit comme l'atome de carbone déficitaire de l'ion alkylcarbénium le plus petit. Cinq modes de β -scission d'ions carbéniums secondaires et tertiaires (figure 2.1) sont possibles [34]. La distinction entre les mécanismes est basée sur la position des chaînes latérales, relativement à l'atome chargé.

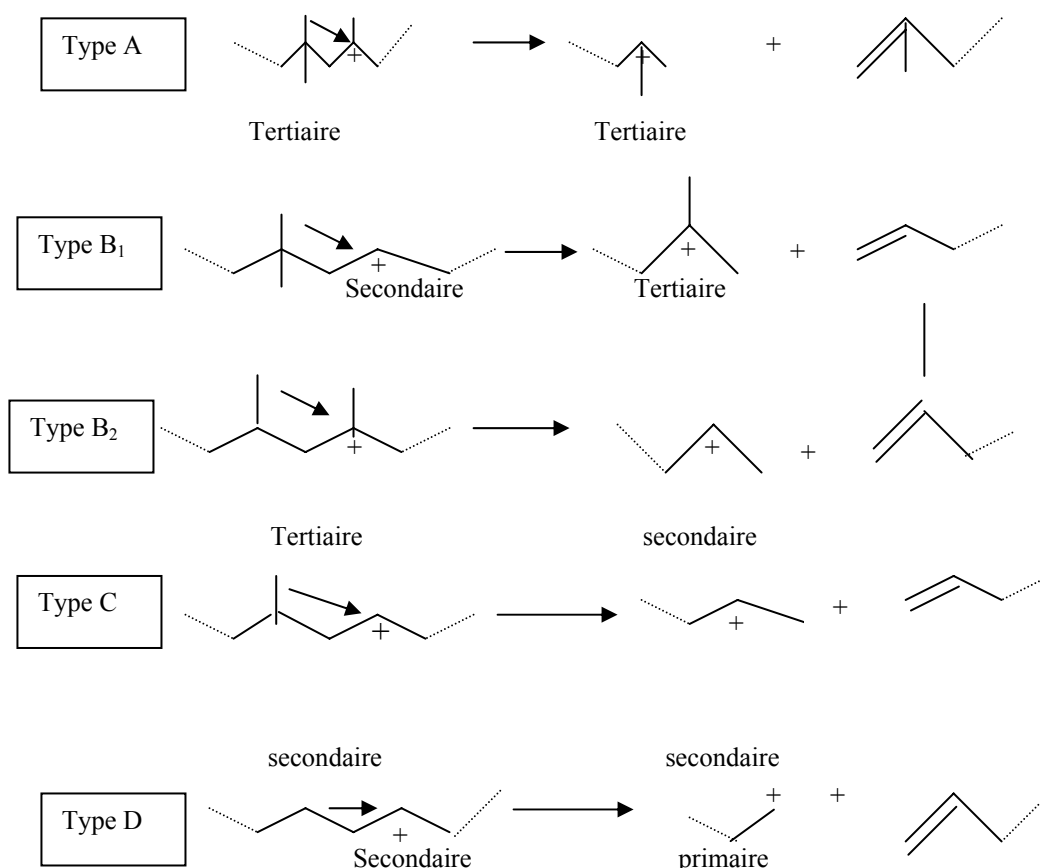


Figure 2.1. Mécanisme de scission d'ions alkylcarbénium secondaires et tertiaires [37].

Le mécanisme A nécessite trois chaînes latérales positionnées en α , γ , γ relativement à la position du carbone chargé. Les modes de craquage B₁ et B₂ impliquent des ions alkylcarbéniums secondaires et tertiaires, alors que le mécanisme C implique seulement des ions secondaires. Le mécanisme D est a priori très improbable car il sous-entend la formation d'ions primaires, thermodynamiquement très instables. C'est pour cette même raison que le craquage d'ions alkylcarbéniums primaires n'est même pas considéré [34].

Les vitesses de ces β -scissions peuvent être classées dans l'ordre suivant : $A \gg B_1 \approx B_2 > C \gg D$. Et, les vitesses relatives d'isomérisation et de craquage ont été établies comme étant : isomérisation $A > \beta$ -scission $A > \text{isomérisation } B > \beta$ -scissions B_1 et $B_2 > \beta$ -scission C .

2.2.2. En catalyse bifonctionnelle

Un catalyseur bifonctionnel est un catalyseur qui possède deux fonctions distinctes : une fonction acide, qui est la fonction principale pour les réactions d'isomérisation et de craquage, et une fonction métallique, fonction de déshydrogénation et d'hydrogénation.

2.2.2.1. mécanisme bifonctionnel « traditionnel »

Le mécanisme bifonctionnel a été proposé pour la première fois par MILLS *et coll* [40]. Selon ce mécanisme, le réactif alcane, dans la phase gaz, est dans un premier temps adsorbé sur la fonction métallique où il est déshydrogéné. L'alcène ainsi formé désorbe et migre vers la fonction acide. Sur le site acide, il est adsorbé et protoné formant un ion carbénium. Ce dernier s'isomérisé pour donner un carbocation branché qui déprotoné forme un alcène branché. Cette alcène migre alors vers le site métallique où il est hydrogéné pour former l'alcane branché. Ce modèle est basé sur des étapes d'adsorption dissociative sur le métal en accord avec le schéma cinétique de Langmuir-Hinshelwood. Ce schéma ne considère le métal que dans les processus de déshydrogénation et d'hydrogénation :

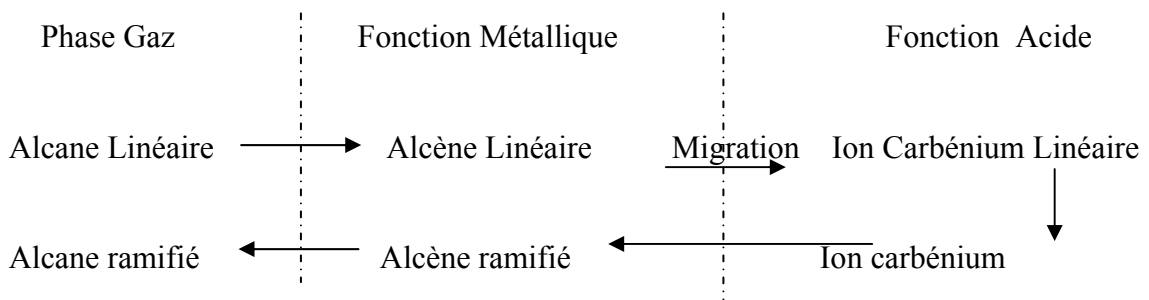
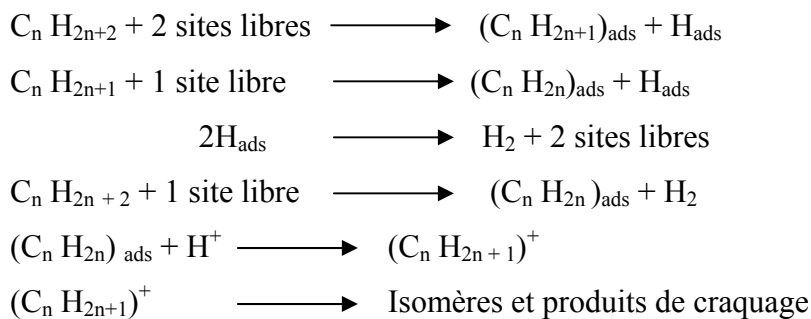
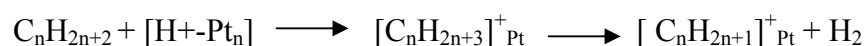


Figure 2.2 : Mécanisme bifonctionnel traditionnel proposé par Mills.

Une version un peu plus élaborée du mécanisme bifonctionnel a été suggérée par Martens et al. [44-46]. Pour expliquer les sélectivités observées en craquage, ils proposent que l'ion alkylcarbénium secondaire initialement formé se réarrange en un ion tertiaire via des intermédiaires cyclopropanes protonés. Les cations tertiaires sont en fait les seuls intermédiaires susceptibles de se craquer par β -scission. Par ailleurs, PARK et IHM [44] ont proposé un schéma légèrement différent. En fait, ils supposent que les ions alkylcarbénium peuvent être formés selon deux chemins réactionnels possibles : le mécanisme bifonctionnel traditionnel et la protonation de l'alcane sur un site acide en un ion carbonium qui se déshydrogène ensuite en un ion carbénium. Toujours utile que ces suggestions distinguent le rôle joué par la fonction métallique et celui joué par la fonction acide.

2.2.2.2. Modification du mécanisme bifonctionnel traditionnel, notion de sites « adduit » métal-proton

Ces dernières années, certains chercheurs ont apporté de petites modifications au mécanisme bifonctionnel traditionnel. Sachtler et coll [45-48] et Paal et coll [49,50] ont considéré que les ions carbéniums C_5^+ adsorbés sur Pt/modernite sont formés via une adsorption du n-pentane sur des adduit « Pt-proton ». Ces adduits ou « collapsed bifunctional sites » regroupent la fonction métallique et la fonction acide en un site unique. En comparaison au mécanisme bifonctionnel classique, l'étape de migration entre les deux sites est supprimée. Le réactif s'adsorbe sur l'adduit H^+-Pt_n où il est déshydrogéné et protoné en ion carbénium. Tout en restant adsorbé sur l'adduit, cet ion s'isomérisé. Finalement, l'ion alkylcarbénium désorbe après hydrogénation sur la fonction métallique. Toutes les étapes de la réaction se déroulent pendant une seule et unique adsorption de la molécule. De plus, contrairement au mécanisme bifonctionnel traditionnel, l'étape d'adsorption est associative et suit le modèle cinétique d'Eley-Rideal [54] :



S'appuyant sur les résultats obtenus sur Pt, Pd, Ir /zirconate sulfatée dans l'isomérisation du n-C₇ (la sélectivité évolue en forme de U en fonction de la conversion, les sélectivités sont différentes dans les mêmes conditions opératoires), DEMIRCI [51] propose que le site actif est un adduit métal proton $[(M_n) H_x]^{x+}$ n étant le nombre

d'atomes Pt, Pd, Ir dans les agrégats métalliques et x le nombre de protons liés aux interfaces métal-support.

Il conclue que les sites métalliques et acides ne sont pas actifs dans le même domaine de température et qu'il y a participation d'interaction métal-hydrogène entre la fonction métallique du catalyseur et les groupements C-H des hydrocarbures dans la phase adsorbée. Les métaux de transition, Pt,Pd,Ir , peuvent interagir avec une liaison C-H proche et obtenir un partage de la paire électronique de cette liaison. Cette interaction intervient entre un centre métallique déficitaire en électron (s) et une liaison C-H d'un groupement alkyle [52,53] via une liaison hydrogène « M---H-C » dans laquelle le groupement C-H donne 02 électrons au métal. Par conséquent, du fait que les électronégativités de l'Ir et du Pd sont plus importantes que celle du Pt, des espèces hydrocarbonés partiellement positives sont formées et via des réactions de β - scission, plus de produits de craquage sont formés sur les catalyseurs au palladium et à l'iridium.

2.2.2.3. Différents types d'isomérisation

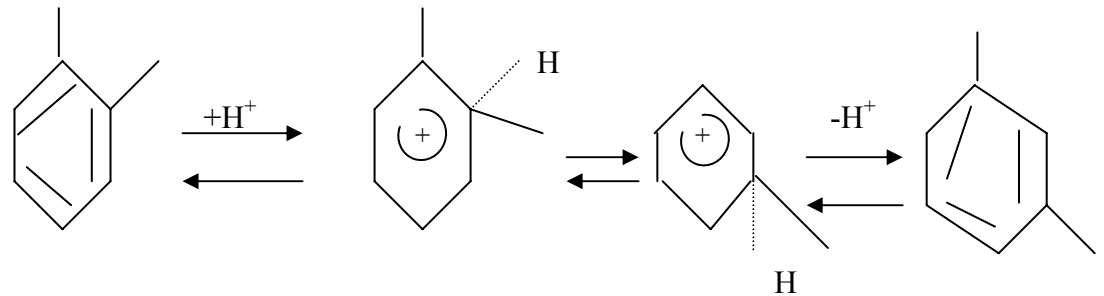
L'isomérisation du squelette du n-butane se fait par un mécanisme bimoléculaire faisant intervenir une oligomérisation et β -fission de C_8 de l'ion carbénium, ainsi évitant la formation d'un ion carbénium primaire intermédiaire [55].

Pour le pentane, les deux mécanismes mono et bimoléculaire sont supposés [58]. L'isomérisation mono-moléculaire du n-pentane est supposée se développer sur un site acide de Lewis où le mécanisme bimoléculaire exige un site acide de Brønsted pour la formation de l'alcène.

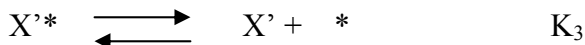
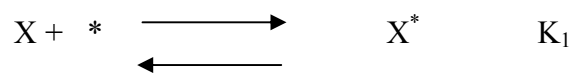
En principe, les ions carbéniums peuvent être formés chacun par élimination d'hydrure à partir d'une molécule de n-alcane sur un site acide de LEWIS , ou par addition de H sur la liaison C-H de l'alcane sur un site acide de BRØNSTED suivi d'une élimination de H_2 (mécanisme d'OLAH) [55].

L'isomérisation du xylène est influencée par l'hydrogène sur le métal libre de WO_x - ZrO_2 [56], si bien que H_2 n'est pas impliqué dans la stœchiométrie de la réaction, les sites métalliques ne sont pas disponibles pour dissocier H_2 , et les étapes de transfert de l'hydrogène ne sont pas nécessaire pour l'isomérisation de o-xylène, qui implique l'étape

de protonation-déprotonation avec intercalation de méthyl décalés. L'effet promoteur de H_2 sur la vitesse de l'isomérisation du xylène est compliqué par l'effet concurrent de H_2 sur la vitesse de désactivation.



La vitesse de l'isomérisation qui dépend de la concentration de o-xylène est compatible avec un mécanisme monomoléculaire, où le xylène réagit avec un seul site acide.



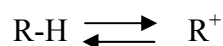
*: représente un site actif

H^+ : site acide de Brønsted

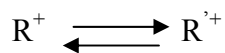
X et X' : représente o-xylène et autres isomères de xylène respectivement.

Le mécanisme de conversion des hydrocarbures est en relation avec l'acidité, et il se fait en quatre étapes essentielles[57] :

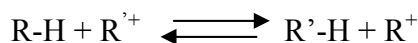
1. Formation d'un carbocation à partir du réactif (étape initiale)



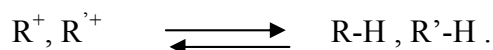
2. Conversion du carbocation du réactif au carbocation du produit



3. Elimination d'hydrure

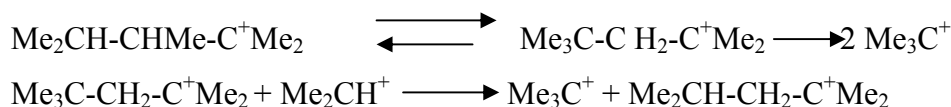


4. Perte de l'état cationique



Dans un processus catalytique la répétition des étapes (2,3) conduit à une réaction en chaîne. Le catalyseur intervient essentiellement dans l'étape (1). L'étape (4), se produit lorsque le catalyseur est désactivé ou bien la réaction est arrêtée. L'étape (2) inclus

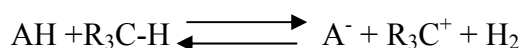
l'isomérisation [57] et le craquage à un carbocation et un alcène. Si l'acide est fort l'alcène est hydrogéné et forme ainsi un cation, cela est expliqué dans l'étape (5) pour le craquage du cation triméthylpentyl $C_8H_{17}^+$ sur $HF-SbF_5$ [60]. Le nombre de carbocation double et la chaîne ramifiée se produit.



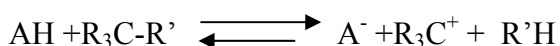
Les carbocations du craquage du pentane ont montré la nécessité d'élimination et d'alkylation avant coupure de la liaison C-C. Les carbocations dimères proviennent comme intermédiaire dans l'isomérisation des alcanes légers [57].

Les acides de Brønsted forment des carbocations à partir des alcanes par coupure des liaisons C-H ou C-C.

Effectivement l'isomérisation d'un alcane par $AlCl_3$ exige l'addition de 0,5-1 équivalent d'eau [24], pour former l'acide de BRØNSTED, l'hydrogène gazeux se dégage comme produit, démontrant l'intervention de l'étape suivante :



La coupure de la liaison C-C dans l'étape



est démontrée par Oelderik et étudiée par Hogveen et Olah [60].

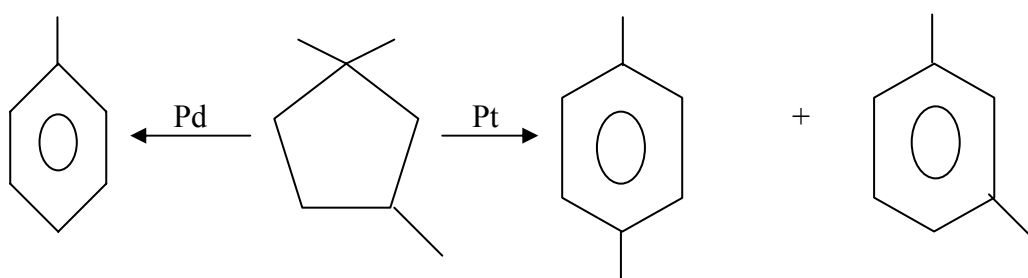
2.3. Réactions de déshydrocyclisation-aromatisation:

De part son importance, la réaction d'aromatisation du n-heptane en toluène a été étudiée en catalyse hétérogène sur platine, GAULT [54] a montré qu'il existait que deux mécanismes d'aromatisation :

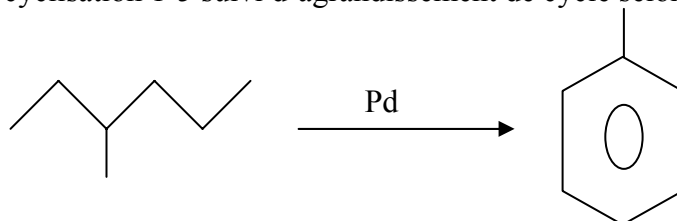
1. Une cyclisation directe 1-6 : ce mécanisme est privilégié également pour les paraffines ayant au moins 6 carbones dans la chaîne principale [54]. Le mécanisme a été mis en évidence par la formation de benzène à partir du n-hexane et non du méthyl-2 pentane [57] et par la distribution des produits aromatiques obtenus à partir de méthyl hexanes et diméthyl hexanes [54].

2. Une cyclisation 1-5, suivi d'un agrandissement de cycle : ce mécanisme permet d'expliquer l'aromatisation des hydrocarbures n'ayant que 5 carbones dans la chaîne principale [54]. Il a été mis en évidence par une distribution identique en produits aromatiques à partir de 2,2,4 triméthyl pentane et le 1,1,3 triméthyl cyclopentane [54].

Sur palladium, le triméthyl 1, 1,3 cyclopentane s'aromatise par un agrandissement de cycle au niveau du carbone tertiaire et conduit au toluène, par contre sur platine, au niveau du carbone quaternaire conduisant aux xylènes [54].



De son côté, Chiles [57], a montré par traçage isotopique que le méthyl-3-hexane sur palladium, s'aromatise par une cyclisation 1-6 directe de la chaîne carbonée, plutôt que par une cyclisation 1-5 suivi d'agrandissement de cycle selon le schéma réactionnel.



En catalyse acide, l'aromatisation des n-alcanes n'a pas lieu, par contre les méthylcyclopentanes ont tendance à agrandir le cycle pour donner alors des cyclohexanes qui pourraient ensuite être déshydrogénés sur les sites métalliques dans le cas d'une catalyse bifonctionnelle [54].

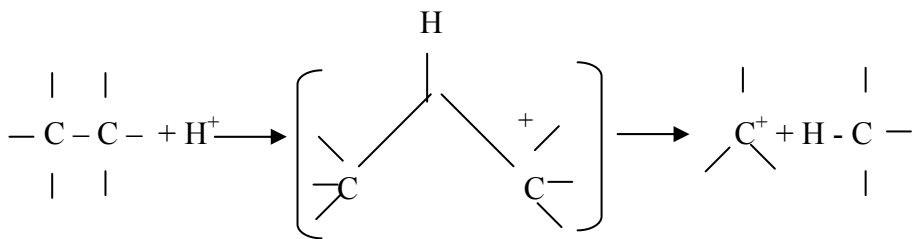
2.4. Réactions de craquage C-C.

En catalyse acide, l'étape lente de transfert d'hydrure : $C_n + C_m^+ \rightarrow C_n^+ + C_m$ où C_n est l'alcane initial et C_m^+ un ion carbénium, peut-être suivie partiellement par du craquage [54].

En effet, les ions carbéniums C_n^+ peuvent se rompre selon $C_n^+ \longrightarrow C_p + C_{n-p}^+$ où C_{n-p}^+ est un ion carbénium plus petit et C_p un produit de craquage, le craquage des ions carbéniums se faisant via une β - scission [54].



Dans des conditions « super acides », la liaison C- C peut aussi être rompue par pyrolyse selon la réaction [57].



En catalyse métallique, le craquage, ou plutôt l'hydrogénolyse, s'effectue généralement via des intermédiaires multiples liés au métal. La rupture C-C doit se produire avec la participation du métal pour éviter la formation de radicaux hautement énergétiques [54].

CHAPITRE 3

LES OXYDES DE METAUX ACIDES EN CATALYSE

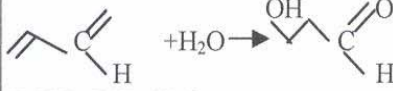
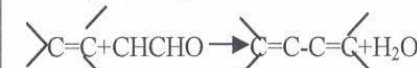


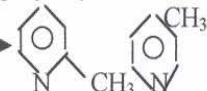
3.1. Introduction

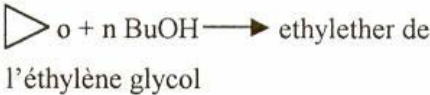

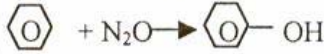
Il est bien connu que les propriétés acido-basiques et les propriétés redox que développent les catalyseurs oxydes de métaux sont les plus importantes. Ces derniers sont capables d'activer un grand nombre de réactions chimiques telles que : l'alkylation, l'isomérisation, le craquage, l'oxydation, l'éthérisation,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

De part les avantages qu'ils présentent par rapport aux liquides (protection de l'environnement, non corrosif, séparation facile des produits liquides de la réaction), les oxydes acides sont appelés à remplacer entièrement les catalyseurs liquides dans les procédés industriels. En effet, tous les procédés nécessitant une forte acidité pour les catalyser utilisaient des catalyseurs liquides tels que AlCl_3 , FeCl_3 , HF , BF_3 , H_2SO_4 , etc, avec toutes les conséquences que cela pouvaient engendrer. Le tableau (3.1) qui suit donne un aperçu sur quelques procédés industriels actuels utilisant les oxydes de métaux acides en remplacement des liquides acides [3].

La grande contribution de la variété de zéolite comme catalyseur dans ces procédés industriels est probablement dû à la sélectivité de forme qu'elles développent et surtout à la reproductibilité dans leur préparation. L'avantage qu'elles offrent d'être modifiés par différentes voies et méthodes fait qu'elles sont appelées à occuper une place encore plus importante dans les procédés chimiques de transformation. Néanmoins, des matériaux mésoporeux tels que $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, ZrO_2 , $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, Nb_2O_5 , etc, qui présentent également des sélectivités de forme, des propriétés acides et de grandes surfaces spécifiques sont très prometteurs pour un certains nombre de réactions bien définies.

Tableau 3.1 : Différents procédés catalytiques

Procédés	Catalyseurs utilisés	Exemples
Alkylation	Zeolites du type ZSM-5, Modernite, Y-zeolite	Benzène + C=C → Ethylbenzène Benzène + oléfines lourdes → alkylbenzènes linéaires Benzène + C ₂ H ₅ OH → ethylbenzène + C ₂ H ₅ OH → P-diethylbenzène IC ₄ + C ₃ -C ₄ (oléfins) → CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
Isomérisation	H-ZSM-5, H-modernite Fe /Mn/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , SiO ₂ /AlO ₃ Zéolite, solide acide (non précise)	Xylène → p-xylène C ₈ aromatique → xylène nC ₄ → iC ₄ nC ₄ , nC ₅ → iC ₄ , iC ₅ isomérisation du naphta
Craquage	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /US-Y, zéolite du type Y partiellement déaluminée MgO-Al ₂ O ₃ -zeolite. H-ZSM-5	Procédé FCC (fuel catalytic craking) Craquage d'huiles Lourdes Craquage sélectif de chaînes paraffiniques ou oléfinique pour produire C ₄ ' et C ₅ '
Hydratation	Acide phosphorique Resine sulfonique acide H-ZSM-5 TiO ₂ /H ₃ PO ₄	C=C + H ₂ O → EtOH IC ₄ ' + H ₂ O → t-BuOH Cyclohexène + H ₂ O → cyclohexanol 
Déshydratation	Al ₂ O ₃ , résine sulfonique acide Nb ₂ O ₅ H ₃ PO ₄ /silice Acide inorganique très fort	EtOH → C ₂ H ₄ + H ₂ O iBuOH → iC ₄ ' + H ₂ O    Trialkyl oxopropanes
Amination	Re/Y-zeolite Modernites modifiées Cu, Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ W-V-TiO ₂ SrHPO ₄ , LaH ₃ PO ₄ , H ₃ PO ₄ /SiO ₂ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ modifié, ZSM-5	IC ₄ ' + NH ₃ → t-butylamine 2MeOH + NH ₃ → Me ₂ NH, MeNH ₂ ROH + HN(CH ₃) ₂ → R-N(CH ₃) ₂ NO + NH ₃ → N ₂ + H ₂ O Ethylene diamine → polyalkylèneamines CH ₃ CHO + NH ₃ → 

<i>Procédés</i>	<i>Catalyseurs utilisés</i>	<i>Exemples</i>
Ethérification	Résine échangée Smectites pontées	$IC_4' + MeOH \longrightarrow MTBE$ 
Autres	Catalyseur acide non précisé Cu-solide acide Fe -ZSM -5 Co ₃ O ₄ -MoO ₂ , SnO ₂ - MoO ₃	$CO + H_2 \longrightarrow CH_4$   propylene + O ₂ \longrightarrow acetone

3.2. Récents développements

Les oxydes de métaux utilisés massivement ou encore dispersés sur un autre oxyde de métal présentant une plus grande surface spécifique (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂,) et/ou imprégnés d'un métal de transition se sont avérés de très bons catalyseurs dans un grand nombre de réactions chimiques. L'association de 2 ou 3 oxydes de métaux pour obtenir un oxyde composé, leur modification par des anions améliorent dans certains cas leurs propriétés catalytiques essentiellement acides. L'addition d'un métal de transition permet d'obtenir des catalyseurs bifonctionnels très actifs.

L'étude de la nature d'interaction entre la phase dispersée (oxyde de métal et/ou métal) le support (2^{ème} oxyde de métal) a montré que leur comportement catalytique et leurs propriétés acido-basiques sont fortement affectés par un effet inductif entre les ions métalliques qui forment le catalyseur [23].

Pour illustrer l'intérêt accordé aux oxydes de métaux acides, quelques exemples sont présentés dans ce qui suit :

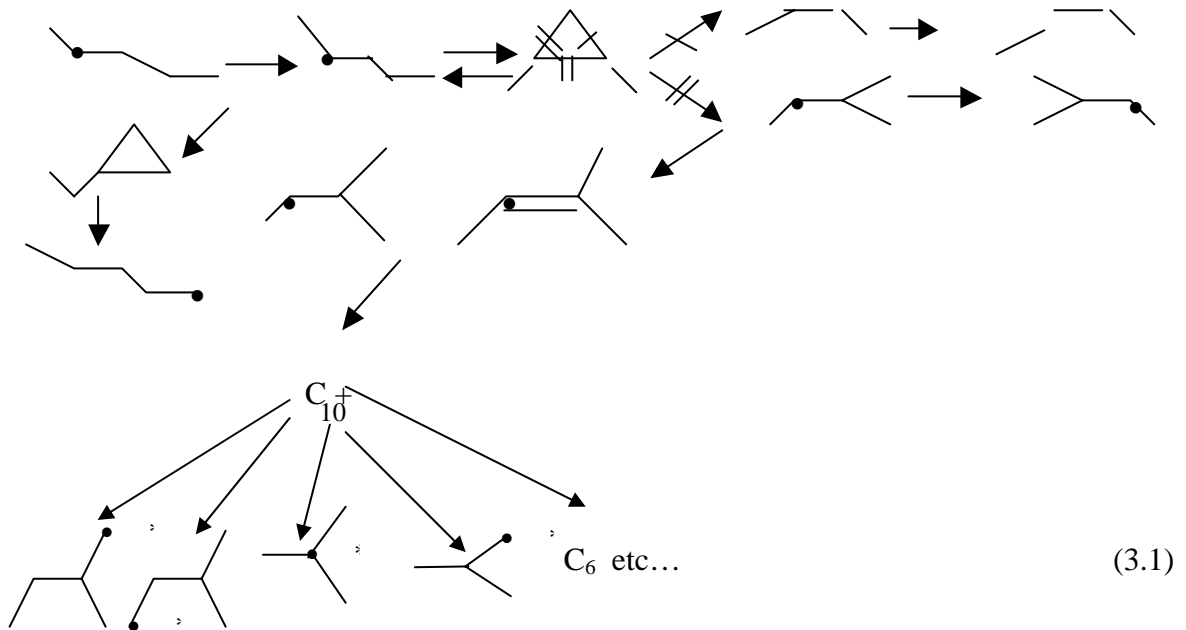
- L'oxyde mixte ZrO₂-SiO₂ avec des rapports molaires Si/Si+Zr a été synthétisé par la méthode sol-gel [58]. La surface spécifique, le volume poreux et l'acidité de surface sont très influencés par la composition de l'oxyde mixte. L'acidité de surface est générée suite à la différence d'électronégativité entre les 02 métaux qui composent l'oxyde mixte. Cette acidité est proportionnelle au nombre de liaisons

Zr-O-Zr et est responsable de la déshydratation de l'isopropanol qui conduit à une sélectivité de 100% en propène pour $Si/Si+Zr = 0,32$.

- L'oxyde mixte $ZrO_2-Al_2O_3$ préparé par co-hydrolyse avec différents rapports molaires $Zr/Zr+Al$ montre également que la conversion de l'isopropanol en propène dépend étroitement de sa composition [32]. Une conversion maximale et une sélectivité de 100% en propène est observée pour un rapport molaire de 0,2 à 180°C. Ces résultats sont 02 fois plus importants que ceux observés sur Al_2O_3 seul et 10 fois plus important que ceux observés sur ZrO_2 seul.
- L'oxyde de tungstène supporté sur ZrO_2 a de son côté attiré beaucoup l'attention de part l'acidité que développe ce support et son efficacité dans les réactions d'isomérisation et l'alkylation des n-paraffines légers. Ces matériaux ont montré une sélectivité et une stabilité plus grande que celle de la zircone sulfatée [59]. L'addition de platine à ce support améliore encore l'activité, la sélectivité et la stabilité de ce catalyseur dans l'isomérisation des n-alcanes (butane, propane, hexane et heptane).

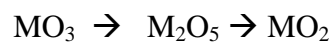
L'effet de la concentration du platine et des conditions de préparation a été largement étudié et discuté [60-63].

L'utilisation de la RMN du ^{13}C et 1H [70] a permis de suggérer un mécanisme réactionnel de l'isomérisation du n-pentane sur $Pt/WO_x/ZrO_2$ du type mono moléculaire probablement sur des sites acides de LEWIS. A des degrés de conversion élevés, l'isopentane est plutôt produit par les 02 mécanismes mono et bimoléculaires via une oligomérisation et une β -scission d'un ion carbénium C_{10}^+ chimisorbé selon le schéma qui suit :



- Au même titre que l'oxyde de tungstène, l'oxyde de molybdène également à beaucoup été étudié et c'est la phase MoO_2 qui constitue la base de l'espèce active pour l'isomérisation des n-alcanes [65,66]. Cette espèce est produite par réduction partielle de MO_3 ($\text{M}=\text{W}$ ou Mo) à une température bien déterminé. Il en résulte la présence d'une paire d'électrons libre par atome M . La dissociation de H_2 par MO_2 produit de l'hydrogène atomique qui peut se lier ensuite à la surface des atomes d'oxygène pour former des groupements M-OH . La combinaison de ces fonctions métalliques et acides sur le même site produit des propriétés bifonctionnels de $\text{MO}_2(\text{H}_x)$ [67,68]. Dispersés sur TiO_2 , $\text{MO}_2(\text{H}_x)$ donne une sélectivité de 90% en isomérisation dans la conversion du n- C_7 à 300°C pour un taux de conversion de 52% [59].

Sur MO_3 massique, la déshydratation de l'isopropanol est proportionnelle au temps d'exposition lors de la réduction par H_2 . Elle est maximale lorsque MO_3 est réduit pendant 6 heures 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 une acidité maximale correspondant à l'espèce de $\text{MO}_2(\text{H}_x)$ de surface [75]. Le propylène est sélectivement oxydé en acétone avec de l'oxygène moléculaire sur des catalyseurs oxydes mixtes de molybdénium tel que Co_3O_4 - MoO_3 et SnO_2 - MoO_3 . Pour des températures de réaction de 130° à 270° C la sélectivité en acétone est supérieure à 80 % avec des conversions en propylène inférieur à 10 %. Co_3O_4 - MoO_3 et SnO_2 - MoO_3 sont plus actifs et sélectifs pour la formation de cétone. L'activité catalytique et la sélectivité en acétone diminue remarquablement lorsque MoO_3 est remplacé par WO_3 ou U_3O_8 [107].

Il a été démontré que l'activité catalytique de Co_3O_4 - MoO_3 ou SnO_2 - MoO_3 pour former une cétone dépend énormément de la composition du catalyseur, chaque composant oxyde tel que Co_3O_4 , SnO_2 ou MoO_3 , ne montre aucune activité pour la formation de cétone [107].

L'activité catalytique des systèmes SnO_2 - MoO_3 ou Co_3O_4 - MoO_3 augmente avec l'ajout de faibles quantités de MoO_3 à SnO_2 ou Co_3O_4 . L'ajout de grandes quantités de MoO_3 diminue l'activité catalytique [114].

- L'oxyde de tungstène associé à l'oxyde de niobium (WO_3 - Nb_2O_5) a récemment montré dans les conditions de sa préparation des propriétés acides très intéressantes [70]. Ces propriétés sont comparées à celles d'une modernite, d'un oxyde mixte WO_3 - ZrO_2 et d'un aluminosilicate dans respectivement la disproportionation du toluène, la décomposition de l'éthylbenzène et le craquage du cumène. WO_3 - Nb_2O_5 montre des activités catalytiques élevées comme le montre le tableau 3.2 qui suit. Sachant que le craquage des alkylbenzènes est généralement catalysé par des acides de BRØNSTED, cette activité est donc liée à la présence de ce type d'acidité sur sa surface.

Tableau 3.2 : activité catalytique des oxydes mixtes

Catalyseur	Conversion%		
	Toluène	Ethylbenzène	cumène
WO ₃ -Nb ₂ O ₅	14,2	29,3	35,1
WO ₃ -ZrO ₂	5,5	14,1	32,3
Modernite	6,8	5,7	60,4
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0	0	1,7

- L'oxyde mixte TiO₂ -SiO₂ de son côté a attiré beaucoup d'intérêt. En effet plusieurs travaux [108] ont montré que cette oxyde mixte était capable de catalyser plusieurs transformations chimiques en particulier celles exigeant une acidité du catalyseur.

Par modification à l'aide d'ions sulfates, il a été montré que les oxydes de métaux peuvent développer remarquablement des propriétés acides [108]. Néanmoins, la structure et les caractéristiques de l'espèce sulfatée considérée dont dépend cette acidité remarquable sont liés à la nature de l'oxyde.

TSUTOMU [108] propose que la différence d'acidité observée entre TiO₂ et SiO₂ modifiés par les sulfates est due au nombre de coordination des cations métalliques dans l'oxyde de métal, et que les caractéristiques du cation métallique affectent la force d'acidité et la stabilité des sulfates. TiO₂ et SiO₂ modifiés par les sulfates montrent des propriétés différentes conformément à leur structure original et à leur nombre de coordination.

SAUR et al [115] ont proposé que le type tridentate (MO₃-S=O) est présent sur le support TiO₂ sulfaté, alors que le type bidentate ((MO)₂-(S=O)₂) est prédominant sur SiO₂.

L'oxyde de vanadium supporté s'est avéré très réactif dans les réactions d'oxydation partielle, ammoxxydation, alkylation, etc, ... [109]. Des supports commerciaux tel que la silice, l'alumine, l'oxyde de titane, la zircone, sont utilisés pour dispersé la phase active du vanadium. Ces supports modifiés, possèdent une grande surface, une stabilité thermique, retiennent les propriétés acido-basiques de surface et les caractéristiques redox

des oxydes modifiés [109]. Il a été prouvé que la phase active du vanadium réagit avec les groupements hydroxyle basiques du support [109].

De leur côté, HANDY et coll. [110] et BAIKER et coll. [110] attribuent l'augmentation de l'activité du catalyseur vanadium supporté sur les oxydes mixtes à la grande surface spécifique des oxydes mixtes permettant l'immobilisation de quantités élevées de la phase active [110]. Ces oxydes mixtes tels que $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ synthétisés chacun par la méthode sol-gel ou la technique conventionnelle de coprécipitation sont également utilisés comme supports pour disperser la phase active du vanadium [108].

HANDY et ses collaborateurs [108] ont étudié l'oxyde mixte $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ obtenus par coprécipitation et l'oxyde de vanadium supporté sur l'oxyde mixte $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ synthétisé par la méthode sol-gel dans la réduction catalytique sélective de NO_x . Il a été observé que pour de grandes quantités de vanadium immobilisé sur des supports de grande surface, et sans la formation d'agglomérat de V_2O_5 , résulte des catalyseurs de grande activité.

QUARANTA et coll. [108] ont observé dans l'étude de la réaction d'oxydation de l'éthanol une grande sélectivité en acétaldéhyde sur le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ par comparaison aux catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Ils attribuent l'accroissement de l'activité et de la sélectivité à l'augmentation de l'interaction du vanadium avec le support titane modifié par la silice. V_2O_5 commercial calciné à 773 K pendant 5h, testé dans les mêmes conditions de réaction, présente une grande activité par comparaison avec les catalyseurs supportés.

Une attention particulière sera donnée à l'oxyde de zirconium sulfaté et modifié. Les récents développements dans ce domaine seront développés dans le paragraphe 3.3 qui suit.

3.3. Cas de l'oxyde de zirconium sulfaté

L'oxyde de zirconium sulfaté a été et continu à être un thème de recherche attrayant suite aux propriétés catalytiques qu'il développe essentiellement dans la conversion des n-

paraffines. Beaucoup de travaux ont été consacré au développement de son activité catalytique et sa stabilité.

Pour mieux comprendre cet intérêt, nous allons développé dans ce qui suit la préparation, la structure et nature des sites acides ainsi que les récents développements de la zircone sulfatée.

3.3.1. Préparation

La méthode de préparation a été initialement proposée par HINO et coll. [71]. Celle-ci se déroule en deux étapes : la synthèse et la sulfatation de l'hydroxyde de zirconium.

L'hydroxyde de zirconium peut être obtenu selon deux voies de synthèse. La première consiste en la précipitation d'une solution aqueuse de sel de zirconium ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrCl_4$, etc.) par l'addition d'une solution concentrée d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). La seconde utilise une méthode sol-gel : le précurseur moléculaire, un alkoxyde de zirconium, le plus souvent le n-propoxyde de zirconium en solution alcoolique est hydrolysé. L'hydroxyde de zirconium est ensuite séché et sulfaté. La sulfatation se réalise par immersion dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l'imprégnation à partir d'une solution d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$). D'autres méthodes ont également été utilisées comme l'imprégnation gazeuse avec des sulfures (H_2S , SO_2 , CS_2, \dots) [72].

En plus des facteurs principaux de préparation (pH de la solution pendant la précipitation, concentration des solutions utilisées, procédure de sulfatation, quantité de sulfates, séchage, température de calcination) qui affectent la performance catalytique de la zircone sulfatée [73,74], deux conditions principales lors de la sulfatation doivent être satisfaites [75]:

- le soufre doit être à l'état d'oxydation +6, mais la nature de l'espèce sulfatant et la procédure de sulfatation ne semblent pas être très critiques.
- La sulfatation doit s'effectuer sur un support de zircone amorphe.

3.3.2. Structure cristallines, propriétés texturales et nature des sites actifs

L'oxyde de zirconium présente trois formes cristallines [76] :

- une phase monoclinique thermodynamiquement stable à des températures de calcination inférieures à 1100°C,
- une structure quadratique stable entre 1100 et 1900°C,
- une phase cubique stable à 1900°C.

Par ailleurs les formes quadratique et cubique peuvent être présentes avec des structures métastables à des températures plus basses.

La zircone sulfatée a les mêmes structures cristallines. Cependant il est reporté que la présence de sulfates retarde la cristallisation de l'oxyde de zirconium [72, 73, 77-80]. Par des analyses de diffraction aux rayons X (DRX), ARATA et coll. [79] ont observé que la zircone sulfatée présente un degré de cristallisation plus faible que l'oxyde de zirconium avec un écart de 150°C environ. La présence des sulfates permet, par ailleurs, la stabilisation de la surface spécifique de la zircone sulfatée lors des traitements thermiques [73].

Ces caractéristiques observées sur la zircone sulfatée préparée selon la méthode classique, s'observent aussi sur la zircone sulfatée synthétisée par la méthode sol - gel [81].

La structure des sites actifs ainsi que la nature de leurs acidités (LEWIS et/ou BRØNSTED) ne sont pas totalement bien définies. En effet, malgré la diversité des techniques d'analyse utilisée (I.R, DRX, TPR,...) une caractérisation physico-chimique complète semble difficile.

L'une des premières structures des sites actifs de la zircone sulfatée a été suggérée par TANABE et coll. [88] (voir figure 3.1. ci-dessous). Les groupements sulfates induisent un effet attracteur d'électrons sur les atomes de zirconium voisins liés aux SO_4^{2-} par des liaisons S-O-Zr. Cette induction électronique est à l'origine de la forte acidité de la zircone sulfatée. Ces sites prédomineraient sur les surfaces calcinées à haute température et complètement déshydratées. Par contre, la présence d'eau transformerait ces sites acides LEWIS en sites acides de BRØNSTED dont les protons seraient très actifs. Ce modèle est approuvé par beaucoup de chercheurs [73, 77, 83,84].

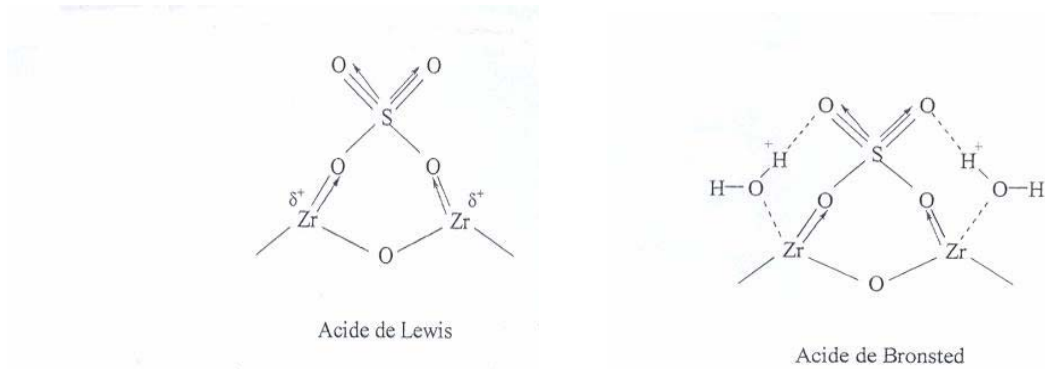


Figure 3.1 : Structure du site actif sur des zircons sulfatés, proposée par TANABE et al [82].

PARERA [85] a, quant à lui, suggéré une structure de surface où il y a un atome de soufre pour trois atomes de zirconium (voir figure 3.2. ci-dessous). Ce modèle présente trois types d'acidité de LEWIS qui diffèrent par leur force respective. Le site noté a représente un site acide de Lewis faible, alors que b et c sont des sites de plus grande acidité à cause de l'effet inductif de S=O. Une réhydratation partielle de la zircone sulfatée n'affecte pas l'activité catalytique même si quelques sites de LEWIS se transforment en sites de BRØNSTED. Il conclut que les sites actifs de cette zircone sulfatée sont les sites acides de LEWIS notés b alors que les sites a et c sont les seuls hydratés.

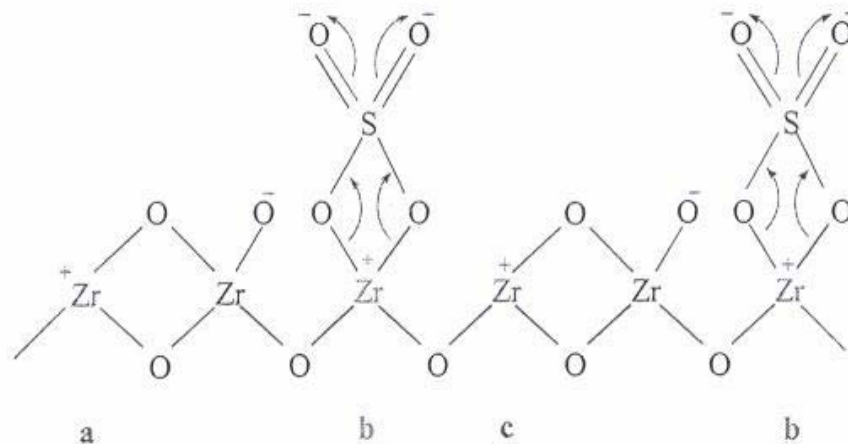


Figure 3.2: Structure de surface de $ZrO_2-SO_4^{2-}$ selon PARERA [85].

Contrairement aux modèles précédents, CLERFIELD et coll. [86] ont proposé un modèle qui tient compte de la formation des sites de BRØNSTED en même temps que la formation des sites de LEWIS (voir figure 3.3. ci-dessous). Ils ont supposé que l'espèce prédominante dans la solution d'acide sulfurique est l'ion bisulfate. Celui-ci est capable de remplacer un pont Zr-OH-Zr sur la surface de $Zr(OH)_4$ pendant l'étape de sulfatation (I). Ensuite, à la calcination deux situations peuvent se présenter : soit l'ion bisulfate réagit avec un groupe hydroxyde adjacent soit deux groupements OH adjacents réagissent entre eux libérant ainsi de l'eau et laissant l'ion bisulfate intact (II).

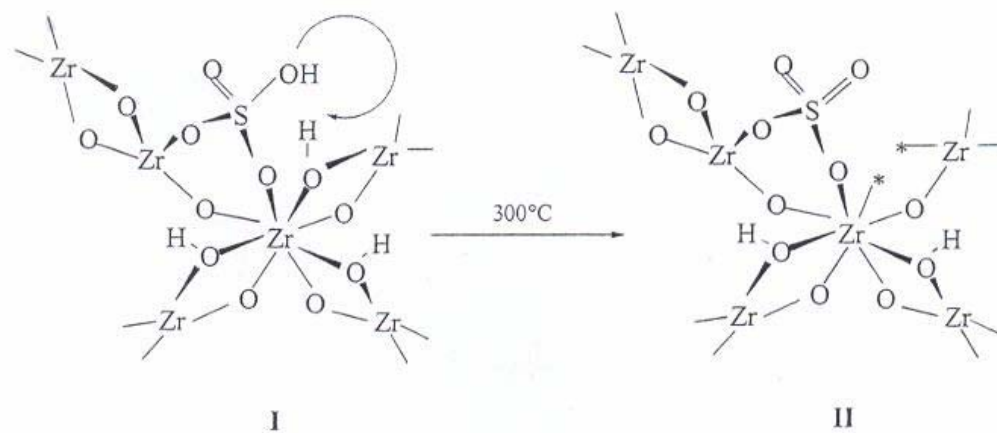


Figure 3.3 : Représentation schématique de l'effet du chauffage sur un hydroxyde zirconium sulfaté [86].

Un autre modèle structural proposé par BABOU et coll. [87] (voir figure 3.4. ci-dessous) considère que le site actif est une molécule d' H_2SO_4 supportée à la surface de la zircone (voir figure ci-dessous). Lors de l'imprégnation des sulfates, l'interaction $Zr(OH)_4$ avec l'acide sulfurique ionisé fait que les protons sont piégés par les groupements hydroxyles de surfaces. Par la suite, les anions SO_4^{2-} sont piégés sur ces surfaces positivement chargés (I). Une déshydratation mène respectivement à la structure (II) et (III). Ce processus s'accompagne de la formation de SO_3 adsorbé, lié au support par des liaisons datives et exhibant une forte acidité.

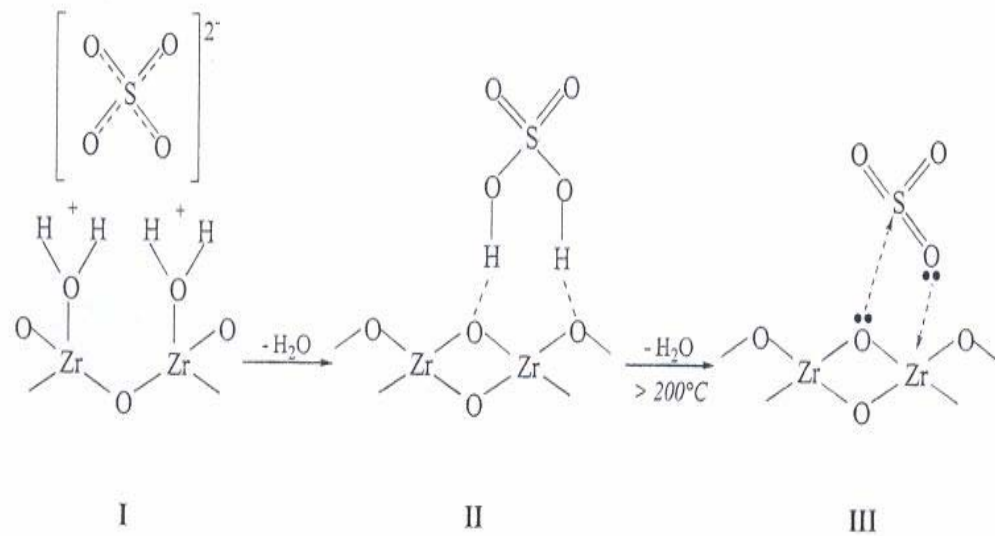


Figure 3.4 : Structures des sites acides de BRØNSTED et de LEWIS [91,92].

De leur côté WHITE et coll. [88] en caractérisant la zircone sulfatée par IR et par une combinaison thermogravimétrie-spectrométrie de masse, ont suggéré une structure où chaque atome de soufre est entouré de cinq atomes d'oxygène (voir figure 3.5. ci-dessous). Cette structure qui représente l'acidité de LEWIS peut être conçue comme l'insertion d'une molécule de SO_3 dans la face cristallographique de la zircone quadratique, l'espèce SO_3 n'ayant qu'une liaison $\text{S}=\text{O}$.

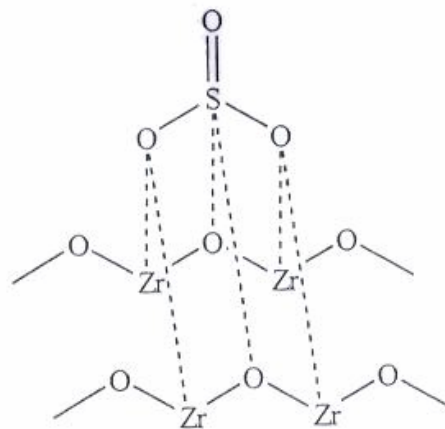


Figure 3.5 : Structure potentielle de la zircone sulfatée [88].

Plus récemment, LAIZET et coll. [89] ont émis l'éventualité de l'existence de trois sulfates (figure 3.6. ci-dessous). Ces espèces pourraient coexister à la surface du support ou évoluer avec la variation de la densité des sulfates de surface, c'est à dire avec la température de réduction. La structure (I) un pyrosulfate existerait pour un état de forte densité de sulfates. Avec une baisse de la concentration des sulfates de surface, l'évolution se ferait vers la structure (II), un sulfate puis vers l'entité (III) un tétraoxyde de thionyle. La structure (I) est très proche de celle proposée par LAVALLEY et coll [90]. Le sulfate (II) est identique à celui de TANABE et coll [82], la structure (III) est très voisine de celle suggérée par WHITE et coll [88].

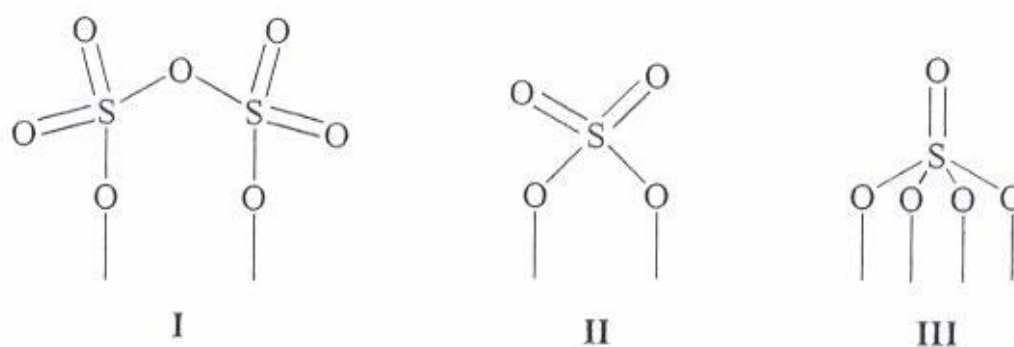


Figure 3.6 : Structures des espèces sulfates, proposées par Laizet et coll. [89]
(I)pyrosulfate, (II) sulfate, et (III) tétraoxyde de thionyle.

Pour identifier et distinguer les sites de LEWIS et de BRØNSTED, la plupart de ces études entreprises ont principalement utilisé comme techniques de caractérisation la spectroscopie infrarouge et l'adsorption de molécules sondes (pyridine, NH_3 , CO). La majorité des travaux s'accorde sur la présence simultanée des deux types d'acidité et que les deux types de sites sont facilement convertis l'un dans l'autre par adsorption/désorption de molécules d'eau. Le rapport des sites de BRØNSTED sur les sites de LEWIS dépend du degré d'hydratation du catalyseur. L'activité optimale du catalyseur zirconie sulfatée correspondrait à un rapport des sites BRØNSTED/LEWIS proche de la valeur 1 [90] ce qui représente une monocouche d'espèces sulfurées sur la surface de ZrO_2 .

3.3.3. Quantification de l'acidité de la zirconie sulfatée

La zircone sulfatée est un solide ayant une forte acidité mais sa qualification de superacide est un sujet très sensible. Le terme super acidité peut être attribué à tout acide qui présente une acidité plus forte que celle de H_2SO_4 à 100% ($\text{H}_0 = -12$) selon la définition de GILLESPIE [91]. HINO et coll [17] ont dans un premier temps montré que la zircone peut être considérée comme superacide : $\text{H}_0 \geq -14,52$ et que la zircone sulfatée est catalytiquement active pour la réaction d'isomérisation du n-butane à température ambiante. Ce test est reconnu comme étant un moyen d'estimer la grande acidité d'un catalyseur solide car les réactions de conversion des hydrocarbures à basses températures sont catalysées par des acides forts et plus spécialement par les liquides superacides, comme $\text{SbF}_5\text{-HF}$, $\text{SbF}_5\text{-FSO}_3\text{H}$, dont les fonctions de Hammett sont d'environ -20. Cependant la superacidité de la zircone sulfatée est loin de faire l'unanimité. La technique de Hammett et les interprétations basées sur le changement de couleur visuel sont critiquées et sont considérées comme des méthodes inexactes et inappropriées. Les valeurs H_0 seraient sans signification théorique et ne refléteraient pas exactement la force acide des solides. Pour tenter une quantification précise de la force acide de la zircone sulfatée, d'autres techniques ont été utilisées : TPD, spectroscopie UV et IR d'adsorption de bases, techniques calorimétriques, RMN du proton, etc. Toutes ces études s'accordent quant à sa très forte acidité qui serait comparable à celle de l'acide sulfurique.

3.3.4. Activité catalytique de la zircone sulfatée

La zircone sulfatée est un solide acide très actif pour catalyser les réactions d'isomérisation d'alcane aux basses températures et plus particulièrement du n-butane [17]. Ainsi PARERA et coll [98], par une étude comparative de la réaction d'isomérisation du $n\text{C}_4$ ont remarqué que la zircone sulfatée est active à de plus basses températures que la zéolite H-modernite considérée comme superacide. Cependant ce catalyseur se désactive très rapidement. Deux mécanismes de désactivation sont proposés [93] :

- l'état d'oxydation du soufre des espèces sulfatées est réduit d'un état +6 à des états d'oxydation inférieurs. Ceci a pour effet une baisse de la force acide,
- des oligomères à l'origine du coke se forment sur la surface active du catalyseur à partir d'espèces oléfiniques : il y a alors empoisonnement des sites actifs.

Avec le n-pentane, RISH et WOLF [94] ont constaté que l'activité catalytique de la zircone sulfatée suit la même évolution que dans le cas du n-butane. Après une activité

initiale forte, le catalyseur se désactive très rapidement vers un état de faible activité résiduelle. Cette même évolution de l'activité a été observée avec des réactifs comme le n-hexane, le méthylcyclopentane [95] et le n-octane [96].

3.3.5. La zircone sulfatée modifiée

Pour palier à la désactivation rapide de la zircone sulfatée, de nombreuses études ont été développées sur son activité catalytique et sa stabilité. Dans ce contexte, il a été trouvé que la modification de la zircone sulfatée par les métaux de transition est bénéfique puisque ces nouveaux catalyseurs présentent une meilleure activité et stabilité catalytique.

La zircone sulfatée modifiée par addition de Fe et de Mn [97] conduit à un catalyseur avec une acidité plus grande que celle observée sur la zircone sulfatée. L'isomérisation du n-butane à basses températures est trois fois plus importante que celle observée sur la zircone sulfatée. D'autres travaux [98,99] ont confirmé ce résultat mais remarquent également que la zircone sulfatée promue au Fe et Mn se désactive également rapidement à 250°C dans la conversion des alcanes légers.

MIAO et coll. [100] ont rapporté d'une façon générale que le dopage de la zircone sulfatée par un métal de transition tel que le Cr ou le V peut entraîner l'augmentation de l'activité catalytique à basses températures même en absence d'H₂ mais la stabilité devient faible dès qu'on travaille à des températures plus importantes même en présence d'H₂.

Le dopage par Al de la zircone sulfatée ou persulfatée a montré que son activité catalytique et sa stabilité dans la réaction d'isomérisation du n-butane en présence d'H₂ à 250°C sont plus importantes que dans le cas du dopage par les métaux de transition [101,102]. D'après ces auteurs, l'aluminium serait favorable à la stabilisation des ions sulfates à la surface et augmenterait la distribution de la force d'acidité avec présence d'une grande quantité de sites de forces moyennes. D'un autre côté, il a été montré que, dans l'isomérisation du n-butane à 250°C [103], l'oxyde mixte ZrO₂-Al₂O₃ sulfatée est plus actif que la zircone sulfatée.

Une étude comparative sur le dopage de la zircone sulfatée par le Cu et d'autres métaux tels que le Fe et le Mn et une combinaison Fe-Mn [104] a montré que l'addition du Cu suivie d'une réduction par H₂ conduit à un catalyseur plus sélectif et plus actif dans la

conversion du n-pentane à 150°C. La présence de Cu sur la zircone sulfatée agit comme un site accepteur d'oxygène (pris de l'oxyde de zirconium) ce qui accroît l'acidité de Lewis sur Zr.

Ces propriétés redox du catalyseur bénéfique à l'activation de l'isomérisation des n-alcanes ont été également observés et étudiés sur la zircone sulfatée dopée au gallium [105]. L'isomérisation du n-hexane étudié sur ce catalyseur à 150°C montre une grande activité avec une sélectivité très proche de 100% et un taux d'isomères dibranchés de l'ordre de 20%. La caractérisation de ce catalyseur montre que le Ga stabilise la phase tétragonale de la zircone sulfatée et augmente la capacité redox du catalyseur résultant.

Enfin, PARERA et coll. [106] ont comparé l'apport de différents métaux. Ceci leur a permis de dresser un classement des catalyseurs modifiés par activité croissante : $\text{Pt} > \text{Ni} > \text{W} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{zircone sulfatée} > \text{Cu} \cong \text{Zn} \cong \text{Cd}$. Les cations Cu, Zn et Cd de configuration d0 et d10 ont un effet négatif sur l'activité catalytique : ils se comportent comme des poisons. Par contre, le rôle bénéfique des autres métaux peut être lié à la disponibilité des électrons des couches externes d partiellement remplies : la hausse de l'activité semble être reliée à l'affinité électronique des cations. Concernant les métaux nobles et dans la réaction d'isomérisation du n-butane, l'activité des catalyseurs peut se ranger par activité décroissante selon $\text{Ir} \cong \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ru} \cong \text{Os} > \text{Pd}$ [107].

Le platine est le métal noble le plus étudié comme promoteur de la zircone sulfatée. Dans la majorité des cas, le Pt représente moins de 1% en poids du catalyseur et son ajout confère au catalyseur des propriétés bifonctionnelles.

CHAPITRE 4

PREPARATION ET CARACTERISATION DES SUPPORTS ET CATALYSEURS

4.1. Préparation des catalyseurs oxydes mixtes

4.1.1. Préparation des supports

L'hydroxyde de zirconium est obtenu par précipitation d'une solution aqueuse de sel de zirconium $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ à 0,5M, par l'ajout d'une solution alcaline NH_4OH à 30% jusqu'à un pH égale à 10. Le gel blanchâtre obtenu, est lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des ions Cl^- en excès, puis filtré et séché à 110 °C. L'hydroxyde mixte de zirconium et d'aluminium $Zr(OH)_4-Al_2(OH)_3$ est également obtenu par coprécipitation par l'ajout d'une solution NH_4OH à 30 % au mélange des solutions ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ et $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) de concentration égales à 0,5 M, jusqu'à un pH =10. Le gel blanchâtre obtenu est lavé à l'eau distillée, afin d'éliminer les ions Cl^- en excès, suivi d'une filtration et d'un séchage à 110 °C.

La zircone sulfatée et l'oxyde mixte zirconium-alumine sulfaté sont obtenus en imprégnant les supports, précédemment préparés, à l'aide d'une solution de H_2SO_4 1N à raison de 6 ml par gramme de support [54] puis séché pendant 24h.

Une calcination à 500 °C sous courant d'oxygène, permet d'obtenir des oxydes sulfatés : zircone sulfatée, et zircone-alumine sulfatée notées respectivement ZrO_2/SO_4^{2-} et $xZrO_2-yAl_2O_3/SO_4^{2-}$ avec différents rapports molaires Zr/Al. (x et y représentent respectivement le % molaire de ZrO_2 et Al_2O_3).

4.1.2. Préparation des catalyseurs Pd/support

L'imprégnation des supports est réalisée à l'aide d'une solution de $Pd(NH_3)_4Cl_2$ à 10^{-2} M en Pd préparée à partir de $PdCl_2$ par dissolution à l'aide d'une solution de NH_4OH 3M. L'imprégnation est réalisée à l'aide d'un volume donné de la solution de palladium de telle sorte à obtenir un catalyseur à 1% en masse en Pd.

Les supports imprégnés et séchés, subissent un traitement thermique de calcination à 500°C pendant 5 h , et une réduction du palladium à 300 °C pendant 3 h [54].

4.2. Techniques de caractérisation

Les supports préparés sont caractérisés par différentes techniques à savoir :

4.2.1. La diffraction des rayons X

Une des applications les plus courantes de la diffraction des rayons X est l'identification des structures présentes dans un échantillon.

Cette technique permet d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un échantillon donné.

Le principe de la technique consiste à placer sur le trajet d'un faisceau de rayonnement X, l'échantillon à analyser. Sachant que ce dernier subit un mouvement de rotation autour d'un axe, il y aurait donc des positions de réflexion pour des orientations bien définies. L'analyse mathématique aboutit à la loi de BRAGG : $2d \sin \delta = n \lambda$ où d est la distance inter réticulaire, δ l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde et n un nombre entier [54].

Les diffractogrammes sont obtenus sur des échantillons calcinés à 500°C pendant 5h. L'appareil utilisé est de type Philips X' Pectprv muni d'une anode en cuivre $\lambda_{\alpha}=1,54056 \text{ \AA}$ et un monochromateur graphite monolithique.

4.2.2. la spectrophotométrie infra- rouge à transformée de Fourier.

La spectrophotométrie infra- rouge est une méthode d'analyse classique d'étude des structures des solides. Elle permet d'obtenir des informations globales sur les structures moléculaires d'un composé donné [111].

La spectrométrie infrarouge moderne est un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires. Les applications de la spectrométrie infrarouge se classent en trois grandes catégories basées sur les trois régions spectrales de l'infrarouge. La région la plus utilisée est l'infrarouge moyen qui s'étend de 670 à 4000 cm^{-1} où l'on utilise les spectres d'adsorption, d'émission et de réflexion dans des buts d'analyse qualitative et quantitative. L'infrarouge proche, de 4000 à 14000 cm^{-1} pour l'analyse quantitative de routine de certaines espèces [111].

L'analyse de nos échantillons est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu type FTIR-8900 muni d'un logiciel IPERIR.

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

4.2.3. Microscopie électronique à balayage

En microscopie électronique à balayage, on explore la surface du solide par balayage de trame à l'aide d'un faisceau d'électrons énergétiques. Dans cette opération, on recueille plusieurs types de signaux : les électrons rétro diffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les photons de fluorescence X, ainsi que d'autres photons d'énergie variée. On utilise tous ces signaux dans les études de surface [111].

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.

4.2.4. Mesure de l'acidité globale des solides

Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de la détermination de l'acidité des catalyseurs solides. Parmi les techniques d'analyses :

- la méthode des indicateurs colorés,
- la mesure de la quantité d'amines de différents pK_b et désorbées à différentes températures,
- l'analyse des spectres infra- rouge d'amines chimisorbées,
- mesure de l'acidité du support par déshydratation des alcools.

Ces techniques de caractérisation sont complémentaires et aucune d'elles n'est suffisante pour caractériser correctement l'acidité de surface d'un solide (nombre de sites acides, force d'acidité) [54].

Pour notre part, nous nous sommes proposés de mesurer l'acidité des supports solides (zircone- alumine) sulfatée par thermodésorption d'ammoniac et par conversion de 03 alcools de classes différentes, il s'agit d'un alcool primaire (n-propanol) un alcool secondaire (isopropanol) et d'un alcool tertiaire (tertio- butanol).

4.2.4.1. Par thermodésorption d'ammoniac.

Le spectre de thermodésorption d'amines présentant différentes valeurs du pK_b permet de déterminer l'acidité globale d'un solide, d'apprécier sa distribution et de mesurer la quantité des sites acides forts. L'ammoniac ($pK_b=4$) est généralement utilisé pour mesurer l'acidité globale de surface à différentes températures [54].

La densité totale de sites acides pour chaque catalyseur est mesurée par désorption d'ammoniac à programmation de température utilisant un analyseur micrométrique (TPD/TPR2900) muni d'un détecteur à conductivité thermique.

L'échantillon dans un réacteur tubulaire en quartz, subit un traitement thermique à 500 °C (15 °C/min) sous un courant d'hélium pendant 1h. Après traitement thermique, l'échantillon est chauffé jusqu'à une température de 180 °C puis saturé par l'ammoniac pendant 15min. L'ammoniac est désorbé avec une vitesse linéaire d'échauffement de 15°C/min jusqu'à 400 °C. La densité de sites acides est déterminée par intégration de la surface des pics de désorption.

4.2.4.2 .Tests catalytiques : Réactions de déshydratation des alcools

4.2.4.2.1. Mode opératoire

Les tests catalytiques sont réalisés sur les trois alcools (n-propanol, isopropanol, tertio- butanol) à des températures de réaction allant de 80 °C à 260 °C et un débit gazeux stabilisé. Le réactif est introduit dans un piège puis entraîné sous forme de vapeur par un gaz vecteur inerte (Argon) vers le réacteur où se trouve le catalyseur (50mg). Le schéma du dispositif expérimental est schématisé par la figure 4.1.

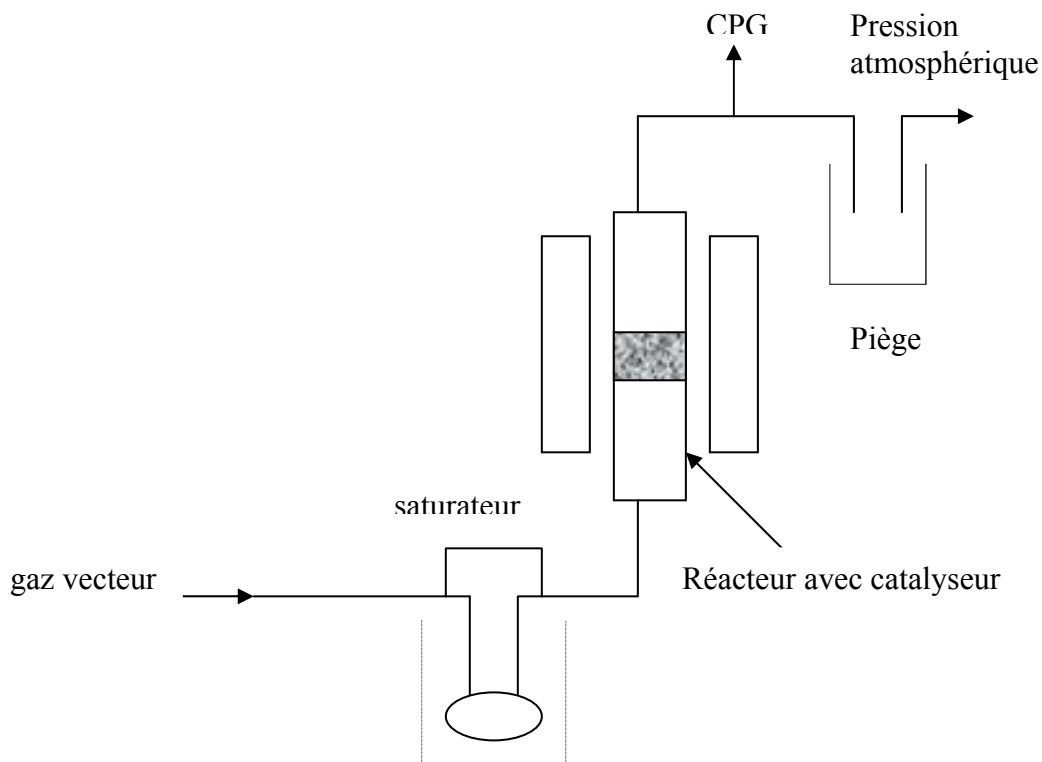


Figure 4.1 : Schéma du dispositif expérimental.

La pression de vapeur du réactif est déterminée par la température du saturateur dans lequel plonge le piège. La température du saturateur et la pression partielle des trois alcools utilisés sont regroupés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : températures du saturateur correspondantes aux pressions de vapeur des trois alcools.

	T_s (°C), P^v (40mmHg)
Isopropanol	23,8
n-Propanol	36,5
Tertio-butanol	24,5

Les produits de la réaction sont prélevés sous forme de vapeur à l'aide de micro-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 (OV 1701.CB.0,25) de diamètre intérieur 0,25mm 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 20ml/min et une pression de 120 kPascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 3 minutes dans des conditions isothermes à 30 °C. Un exemple de chromatogramme est donné en appendice C.

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

La vitesse est donnée par l'équation suivante :

$$r = \frac{F}{W} \ln \frac{1}{1 - \alpha} \quad (4.1)$$

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 :

$$S_i = \frac{\text{Quantité de produit formé}}{\text{Quantité de réactif ayant réagi}} \quad (4.2)$$

4.3. Analyse des produits et exploitation des résultats

L'analyse quantitative des différents produits se fait par intégration des pics chromatographiques. Un exemple de chromatogramme est donné en annexe.

Nous allons définir dans ce qui suit, les grandeurs caractéristiques qui permettent de caractériser l'activité catalytique de l'échantillon étudié [54]. Ces paramètres sont définis à partir des résultats obtenus des analyses chromatographiques par intégration des pics chromatographiques. On peut alors calculer les grandeurs suivantes :

Soient :

I : un produit de réaction donné

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

N_i : nombre de moles de produit i formé

N_d : nombre de moles de produit de départ n'ayant pas réagi

N_t : somme du nombre de moles des produits i formé

$$N_t = \sum N_i \quad (4.3)$$

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

$$S_i = 100 \left(\frac{N_i}{N_t} \right) \quad (4.4)$$

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

$$\alpha_T = \left[\frac{N_T}{N_T + N_d} \right] \times 100 \quad (4.5)$$

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

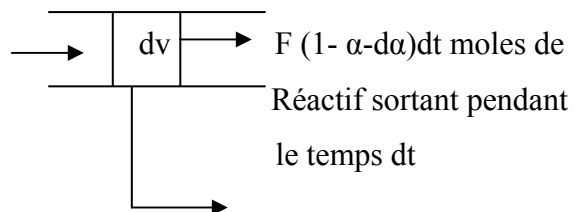
$$\frac{F}{W} = \frac{\text{Flux de l'hydrocarbure}}{\text{masse du catalyseur}} \quad (4.6)$$

4.3.1. Calcul de la vitesse globale de la réaction

Soit un réacteur opérant à flux continu F dans des conditions isobares et isothermes. le flux reste constant dans le réacteur et il n'y a ni diffusion ni convection, il ne s'établit qu'un gradient de concentration le long du réacteur[57] ;

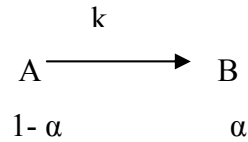
$F(1 - \alpha) dt$ mole de

Réactif entrant pendant le temps dt



$k(1 - \alpha)^n dv dt$ moles de produit formées pendant le temps dt .

Soit un élément dv dans ce réacteur et supposons pour simplifier, que la vitesse de réaction ne dépend que d'un seul réactif [54].



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 :

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \text{ ou } r_A = \frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (4.7)$$

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

$$r_A dv = k(1-\alpha)^n dv \quad (4.8)$$

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

$$F(1-\alpha)dt = F(1-\alpha-d\alpha)dt + k(1-\alpha)^n dv \quad dt \Rightarrow \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{k}{F} dv \quad (4.9)$$

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

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

$$\frac{d\alpha}{k(1-\alpha)^n} = \frac{dw}{F} \quad \text{ou encore} \quad \frac{d\alpha}{r_A} = \frac{dw}{F} \quad (4.10)$$

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 de 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 :

$$r_A = \frac{d\alpha}{\frac{dw}{F}} \quad (4.11)$$

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

$$\frac{d\alpha}{1-\alpha} = k \frac{dw}{F} \quad (4.12)$$

Après intégration entre 0 et α_T ; il vient que :

$$-Ln(1-\alpha_T) = k \frac{w}{F} \quad (4.13)$$

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

$$1^{\text{er}} \text{ cas : } \alpha \text{ est faible } \Rightarrow -Ln(1-\alpha_T) = -\alpha_T \quad (4.14)$$

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

$$r_A = \alpha_T \frac{F}{W} \quad (4.15)$$

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

$$\left(\frac{1}{n-1}\right) \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right] = k \frac{F}{w} \quad \text{avec}$$

$$\left(\frac{1}{n-1}\right) (1-\alpha)^{1-n} - \left(\frac{1}{n-1}\right) = \frac{1}{n-1} = [1 - (1-n) \cdot \alpha] - \frac{1}{n-1} = \alpha \quad (4.16)$$

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

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = k\left(\frac{dw}{F}\right) \quad (4.17)$$

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

$$r_A = \frac{F}{W} \operatorname{Ln}\left(\frac{1}{1-\alpha_T}\right) \quad (4.18)$$

le flux molaire d'hydrocarbure F peut être exprimée 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 la mesure de la longueur du palier. Dans ce cas, on obtient F (mole/ s) de la façon suivante [57] :

$$F = \frac{V.d}{M.t} \quad (4.19)$$

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 :

$$F_A = F^0(1-\alpha) \quad \text{et} \quad F_B = F^0\alpha \quad (4.20)$$

$$\text{avec } F_A + F_B = F^0 = \text{cte} \quad (4.21)$$

$$\text{et on a également, } P_A = \frac{P.F_A}{F_A + F_B} = P(1-\alpha) \quad \text{et} \quad P_B = P\alpha \quad (4.22)$$

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 (4.15) et pour une conversion faible (< 10 à 15%), on peut calculer :

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

Pour des conversions élevées, on calculera la vitesse de la réaction en utilisant la relation (4.18).

4.3.2. Calcul de la vitesse spatiale

Dans notre cas, la vitesse spatiale est calculée à partir du débit total du flux gazeux (hydrocarbure + gaz vecteur argon) délivré par le débitmètre placé en aval du saturateur. Le mélange constitué d'hydrocarbure + gaz vecteur est introduit dans le microréacteur à une température T_1 , avec un débit V_1 [54].

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

$$P_T V_1 = n_T R T_1 \quad (4.23)$$

Où P_T est la pression du mélange formé par l'hydrocarbure et l'Argon ,

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

n_T , nombre total de moles du flux gazeux ($n_{HC} + n_{Argon}$)

R , constante des gaz parfait,

T_1 , température du saturateur.

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

$$\text{D'où, } \frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0} \quad (4.24)$$

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

$$n_T = \frac{V_0}{22414} = V_1 \left(\frac{T_0}{T_1} \right) \frac{1}{22414} \quad (4.25)$$

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

$$\frac{P_{HC}}{P_T} = \frac{n_{HC}}{n_T} \quad ; \quad n_{HC} = n_T \left(\frac{P_{HC}}{P_T} \right) \quad (4.27)$$

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

$$V.V.H = \frac{\frac{P_{HC}}{P_T} \cdot V_1 \left(\frac{T}{T_1} \right) \cdot M}{60.22414 \cdot w} \quad [\text{s}]^{-1} \quad (4.28)$$

4.3.3. Détermination de l'énergie d'activation apparente et des ordres de réaction

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

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

$$k = cte \quad \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k = \frac{-E_A}{RT} + cte \quad (4.29)$$

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'hydrocarbure.

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

$$\ln r(T) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.30)$$

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 réaction $\Rightarrow E_A$ de la réaction globale ;

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

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. Caractérisation des supports catalytiques

Les supports préparés sont caractérisés par différentes techniques à savoir :

5.1.1. La diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de la zircone non sulfatée calcinée à 500°C et sulfatée calcinée à 500° et 600°C sont présentés sur la figure 5.1.

L'oxyde de zirconium non sulfaté et calciné à 500°C montre des pics à 2θ égale à 30,5° ; 35° ; 41° ; 50° et 60° attribués à la phase cristalline tétragonale. Le pic à $2\theta=28^\circ$ correspondant à la phase monoclinique.

Le spectre obtenu après sulfatation de la zircone et calcination à 500°C montre la disparition complète des pics correspondant aux phases tétragonale et monoclinique de cristallisation. Ce résultat prouve que la structure de l'oxyde de zirconium sulfaté reste amorphe même calciné à 500°C et que la sulfatation retarde la cristallisation.

Lorsqu'on augmente la température de calcination jusqu'à 600°C les pics à $2\theta=30$; 35 ; 50 et 60° correspondants à la phase tétragonale ainsi que le pic à $2\theta=28^\circ$ correspondant à la phase monoclinique réapparaissent avec des amplitudes plus faibles, surtout dans le cas de ce dernier.

On montre ainsi que la cristallinité de la zircone sulfatée calcinée à 600°C est plus faible que celle de la zircone non sulfatée calcinée à 500°C. Ce résultat montre que la sulfatation retarde la température de cristallisation de l'oxyde de zirconium d'environ 100°C. En réalité, ce déplacement de la cristallisation vers des températures beaucoup plus élevées dépend de paramètres de synthèse et varie d'une étude à une autre [112].

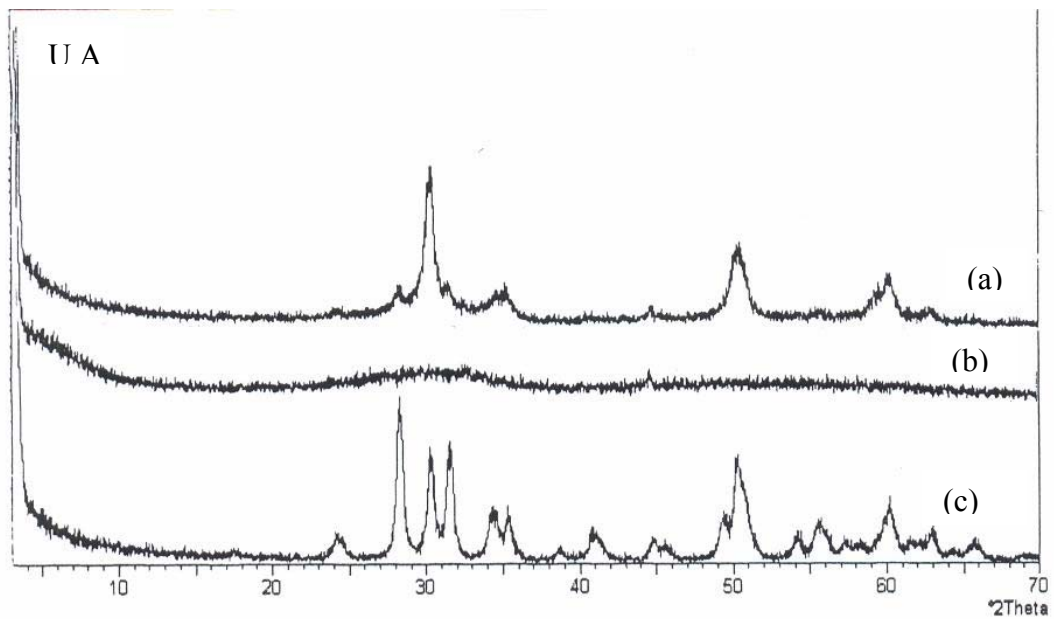


Figure 5.1 : Spectres de diffraction des rayons X de la zircone.

(a) $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 600°C , (b) $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 500°C , (c) ZrO_2 non sulfaté calciné à 500°C .

Sur les figures 5.2, 5.3, 5.4, sont représentées respectivement les spectres DRX obtenus des échantillons oxydes mixtes d'alumine et de zircone non sulfatés et sulfatés avec différents rapports molaires Zr/Al et calciné à 500°C . Là aussi, on note la présence de pics correspondants à la phase quadratique sur les échantillons non sulfatés ($2\theta=30,5$; 35 ; 51 et 60°). Lorsque le rapport Al/Zr augmente, l'amplitude de ces pics augmente. Le pic correspondant à la phase monoclinique ($2\theta=28^\circ$) apparaissant sur l'échantillon 100% ZrO_2 non sulfaté et calciné à 500°C (figure 5.1) n'est pas détecté sur les oxydes mixtes d'alumine-zircone. Ce résultat suggère que la transformation de la phase quadratique à la phase monoclinique est retardée avec l'incorporation de l'alumine dans la structure de la zircone. De plus, on observe sur les trois échantillons un petit pic à $2\theta=46^\circ$ de très faible amplitude attribué à la γ -Alumine.

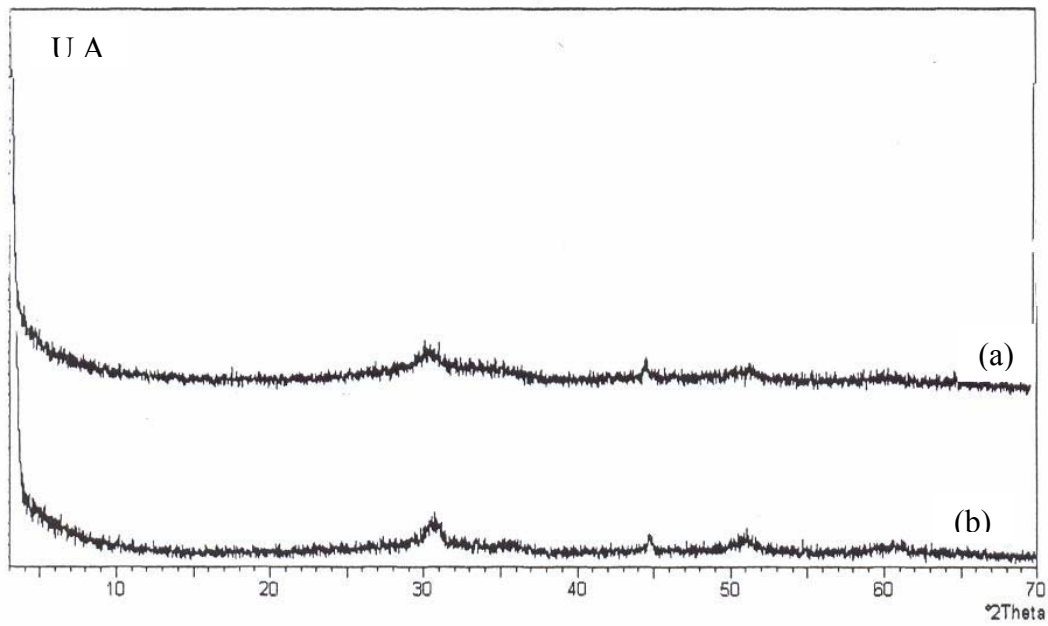


Figure 5.2 : Spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde mixte $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$.
(a) sulfaté calciné à 500 °C, (b) non sulfaté calciné à 500 °C

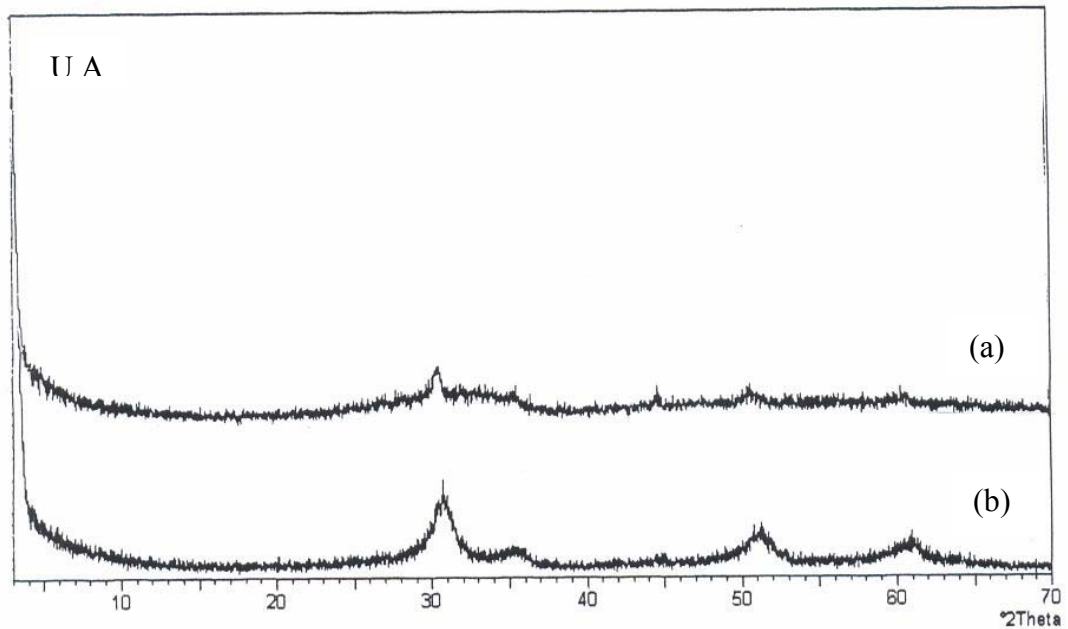


Figure 5.3 : Spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde mixte $50\text{ZrO}_2\text{-}50\text{Al}_2\text{O}_3$.
(a) sulfaté calciné à 500 °C, (b) non sulfaté calciné à 500 °C

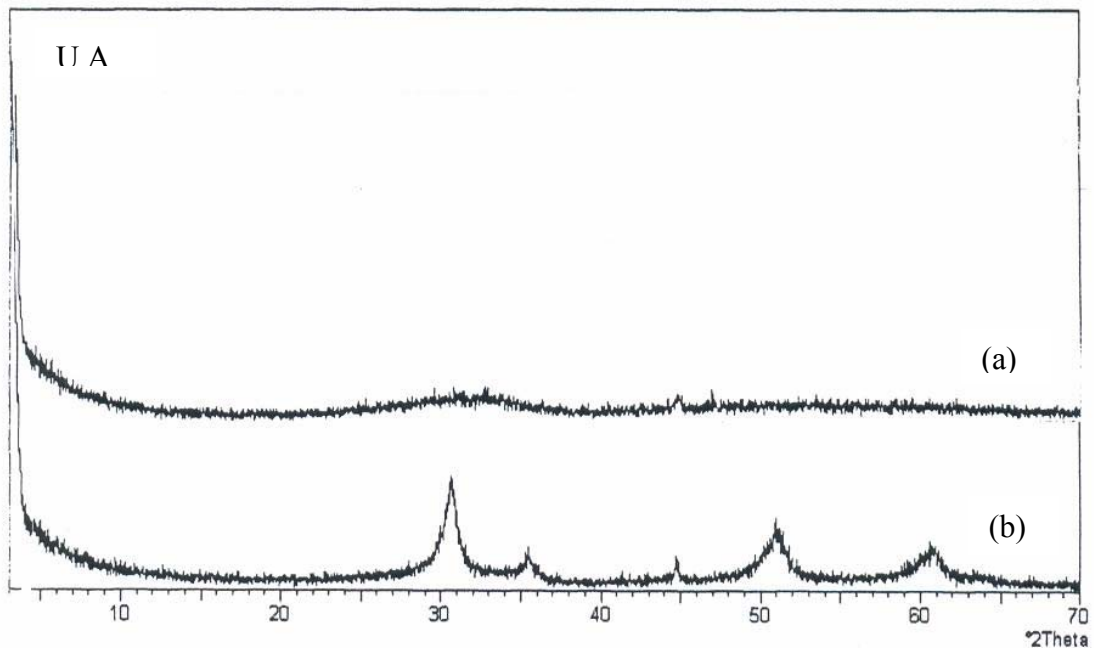


Figure 5.4 : Spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde mixte $25\text{ZrO}_2\text{-}75\text{Al}_2\text{O}_3$.
(a) sulfaté calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$, (b) non sulfaté calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$

La sulfatation des différents oxydes mixtes conduit à des spectres dans lesquels les pics correspondant à la phase quadratique de la zirconite disparaissent complètement. Les spectres obtenus sont ceux de solides de structure amorphe. Ce résultat montre aussi que pour les oxydes mixtes avec différents rapports Zr/Al la sulfatation retarde la cristallisation de l'oxyde correspondant.

Ces résultats sont comparables à ceux déterminés par GUEVERRA et SANDOVAL [113] qui, travaillant sur le même type de solide, montrent, en plus, que les phases cristallines de la γ -Alumine, ainsi que les phases quadratique et monoclinique de la zirconite sur les échantillons sulfatés commencent à apparaître à partir d'une température de calcination de $600\text{ }^\circ\text{C}$. De leur côté, ZI.GAO et WEIMING [114] confirment la présence de faibles proportions de phase monoclinique et quadratique de ZrO_2 , dans les échantillons $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ lorsqu'ils sont calcinés à $650\text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.2. Spectroscopie infra-rouge

L'analyse par FTIR des catalyseurs $ZrO_2-Al_2O_3$ sulfatés que nous avons préparé a confirmé la présence des sulfates. La bande à 1145cm^{-1} caractéristique de la liaison S-O, et celle qui correspond à la liaison OH ou la liaison S-O dans les sulfates à 1386cm^{-1} ont été identifiées pour chaque oxyde mixte sulfaté. Les spectres de ces différents oxydes sont représentées par les figures 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9.

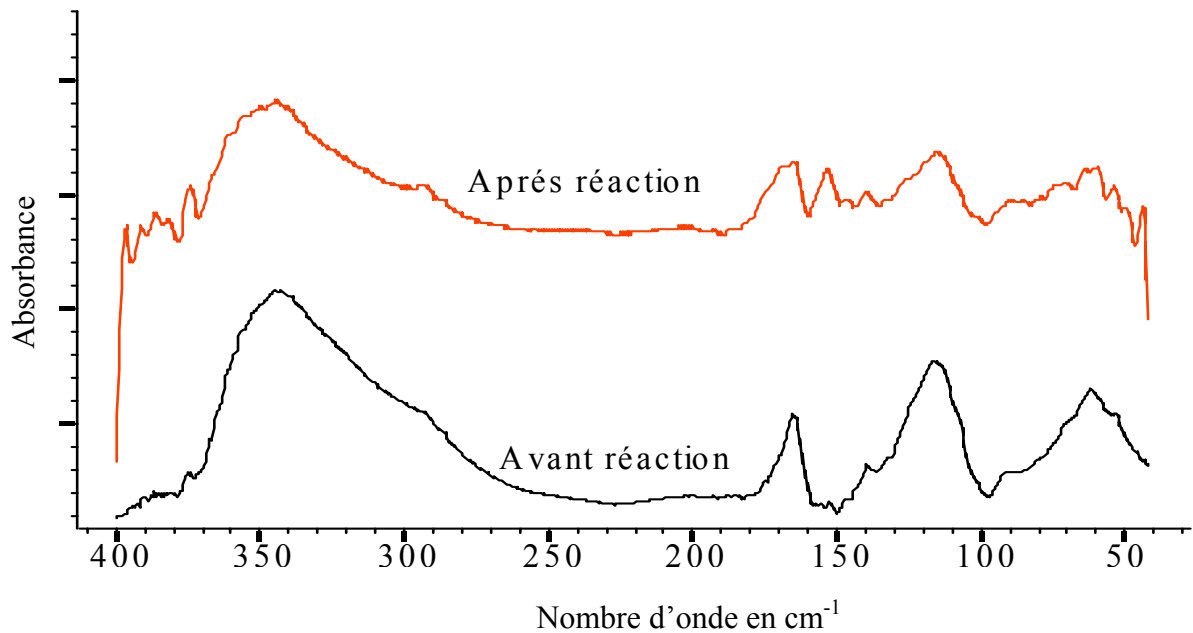


Figure 5.5. : spectres FTIR du catalyseur $25ZrO_2-75Al_2O_3$ sulfaté, calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$

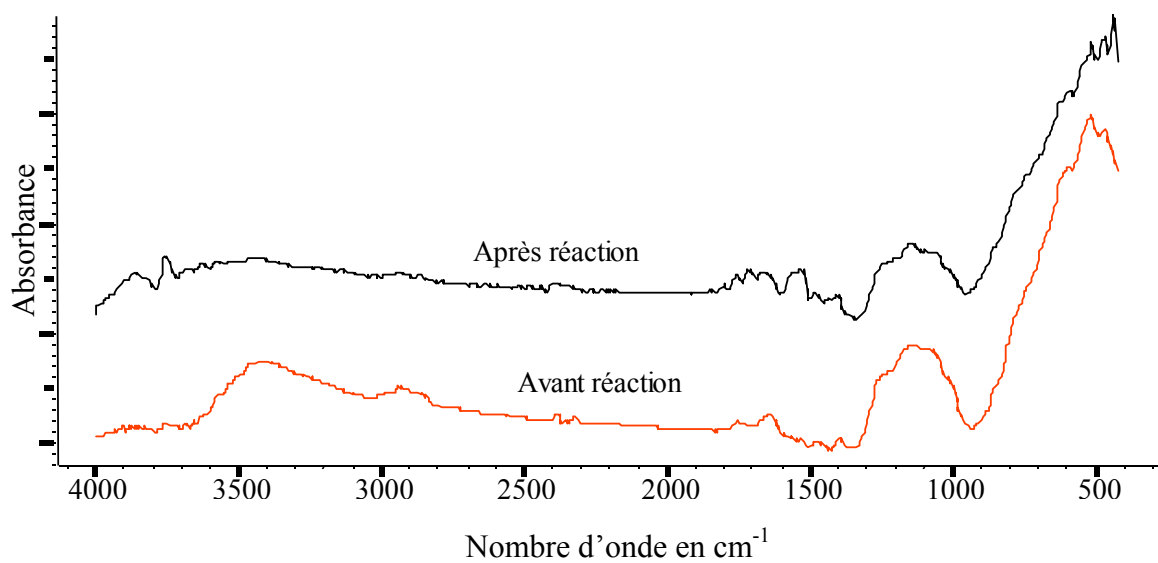


Figure 5.6 : spectres FTIR du catalyseur ZrO_2 sulfaté, calciné à $600\text{ }^\circ\text{C}$

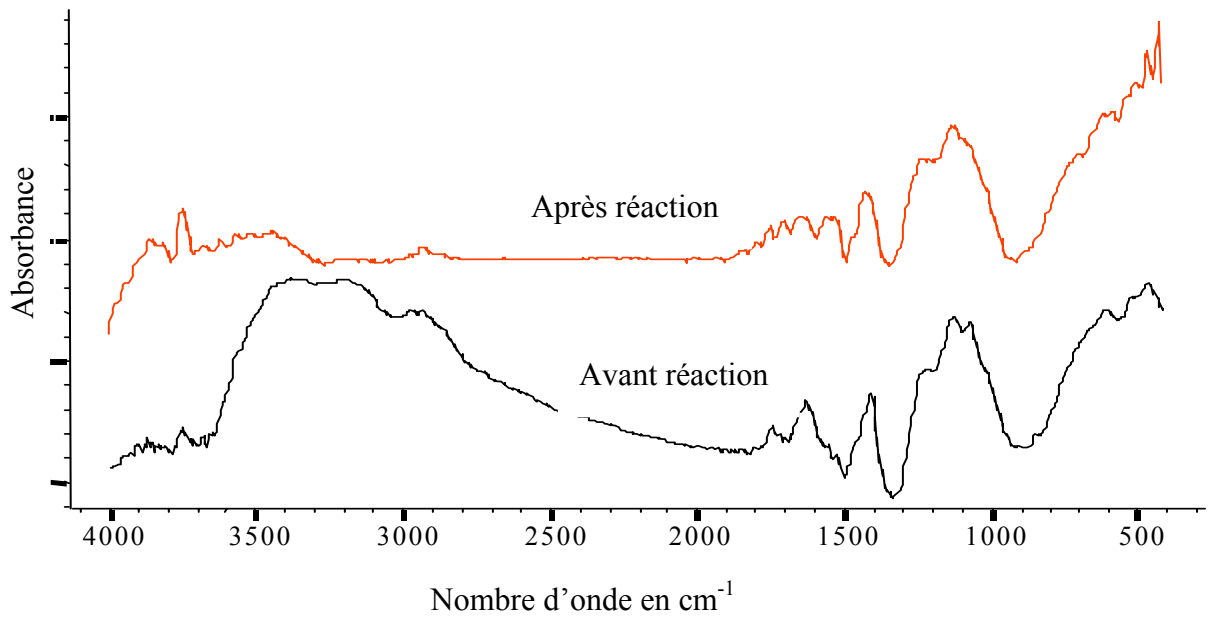


Figure 5.7 : Spectres FTIR du catalyseur ZrO_2 sulfaté, calciné à 500 °C.

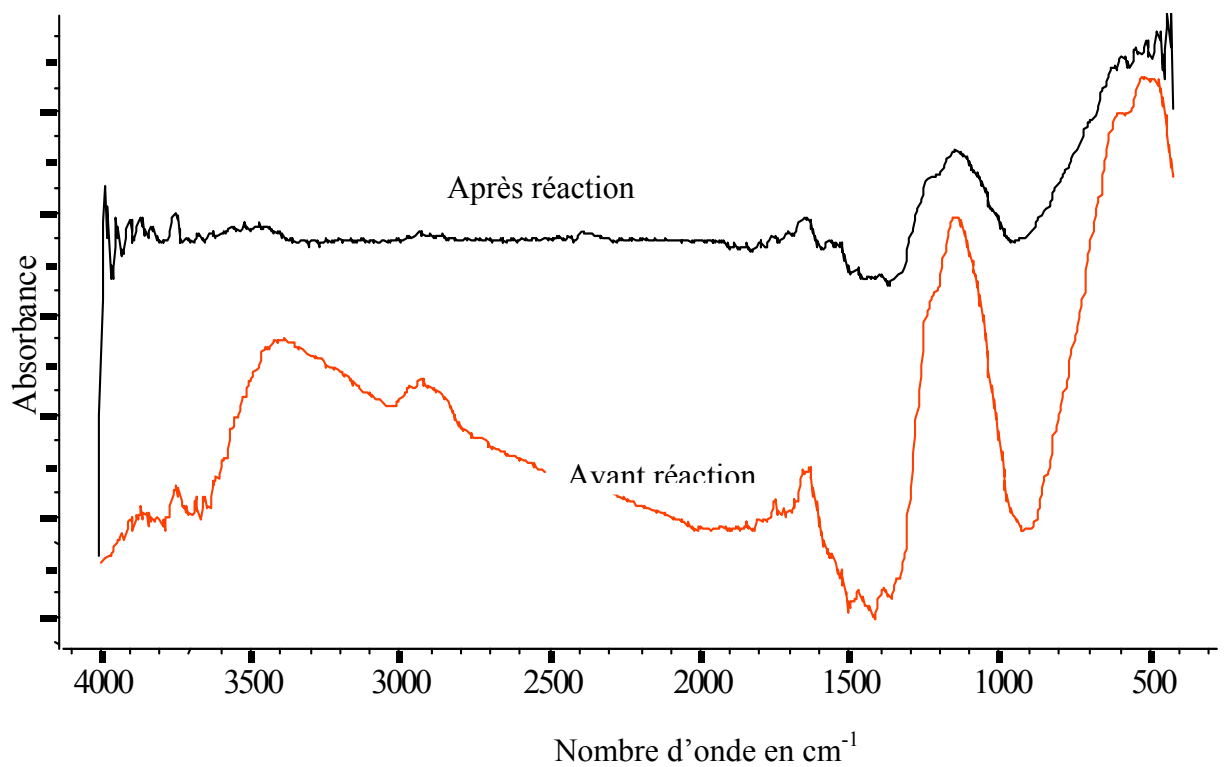


Figure 5.8: Spectres FTIR du catalyseur $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfaté calciné 500°C.

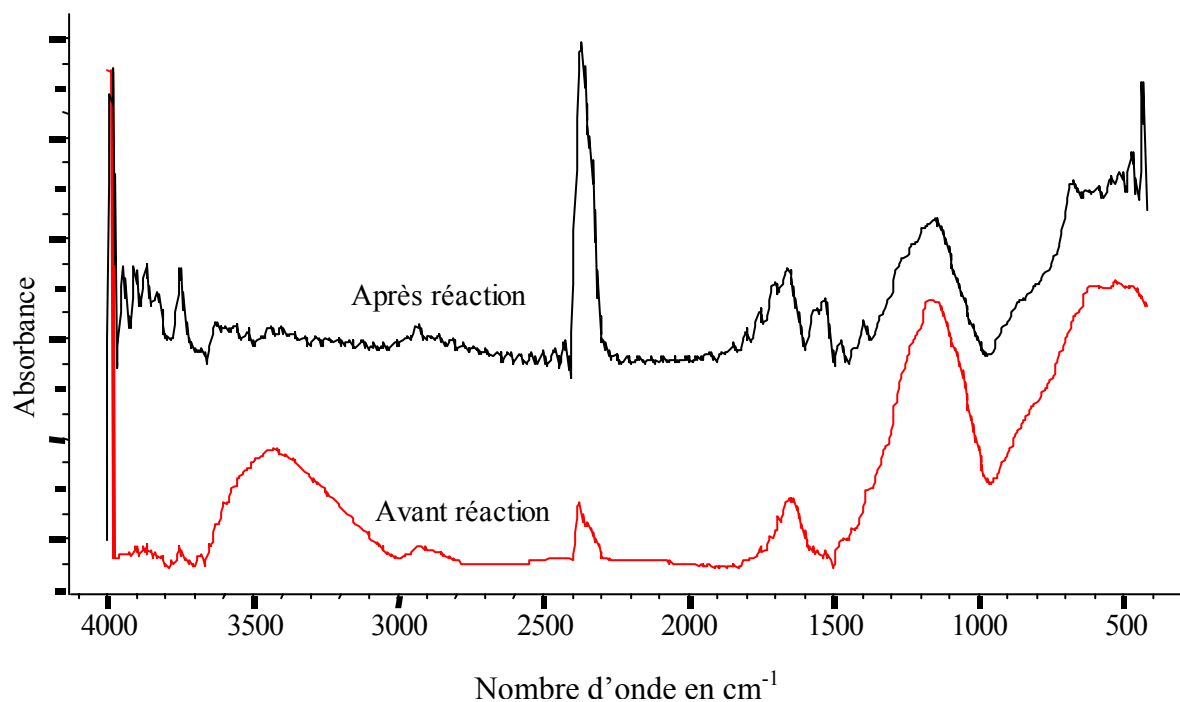


Figure 5.9 : Spectres FTIR du catalyseur 50ZrO₂-50Al₂O₃ sulfaté calciné à 500 °C.

L'analyse de ces mêmes catalyseurs après réaction dans la conversion des alcools, montre que l'absorbance correspondant aux liaisons S-O diminue. Ce résultat confirme que la quantité des sulfates est consommée au cours de la réaction et prouve que les liaisons sulfates à la surface de l'oxyde mixte sont faibles d'où l'instabilité du catalyseur et de son acidité. De plus l'apparition d'une bande à 1515 cm⁻¹ caractéristique de la liaison C-O, et une bande à 1263 cm⁻¹ caractéristique de CO₂ sur les catalyseurs « usés » traduisent la présence du coke qui se forme au cours de la réaction. La perte partielle des groupements sulfates ainsi que le dépôt de coke expliquent la diminution observée de l'activité catalytique.

Les résultats trouvés sont comparables à ceux de la bibliographie. En effet et par analyse FTIR des oxydes mixtes Al₂O₃-ZrO₂ modifiés par des persulfates et calcinés à 650°C, YONG DEXIA, WEIMING HU [114], montrent l'apparition d'une bande 1380-1390 cm⁻¹ qui représente la fréquence caractéristique de la surface des sulfates avec une liaison covalente S=O, pour les solides contenant 0,5 à 3% de Al₂O₃ cette fréquence apparaît à 1398 cm⁻¹, différente de celle de la Zirconie sulfatée. Ils postulent que S₂O₇²⁻ est responsable de cette bande de fréquence.

5.1.3-Mesure de l'acidité totale par thermodesorption d'ammoniac

Les résultats de la mesure d'acidité par thermodesorption d'ammoniac de la série des catalyseurs oxydes mixtes zircone-alumine sulfatés et calcinés à 500 °C sont présentés dans le tableau 5.1. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur la zircone sulfatée calcinée à 500 ° et 600 °C.

Tableau 5.1 : Acidité globale de quelques supports préparés

Catalyseur	Acidité totale (mmole NH ₃ /g)
25ZrO ₂ -75Al ₂ O ₃	0,64
50 ZrO ₂ -50 Al ₂ O ₃	non déterminée
75 ZrO ₂ -25 Al ₂ O ₃	0,37
ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ 600°C	1,45
ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ 500°C	5,410 ⁻²
ZrO ₂	3,5410 ⁻³
Al ₂ O ₃	2,0810 ⁻³

On montre que l'oxyde mixte 25ZrO₂-75Al₂O₃ sulfatée présente une plus grande densité de sites acides (0,64 mmole d'NH₃/g) que l'oxyde mixte 75ZrO₂-25Al₂O₃ avec seulement 0,37mmole d'NH₃/g .

Néanmoins, l'analyse des spectres de thermodesorption de ces deux échantillons montre que pour l'échantillon 25ZrO₂-75Al₂O₃, 2/3 des sites acides désorbe à 260 °C le reste à 300 °C, alors que pour l'échantillon 75ZrO₂-25Al₂O₃, la majorité des sites désorbe à 372 °C. Ce résultat prouve ainsi que la liaison ammoniac site acide est plus forte sur ce dernier par rapport au premier.

De plus, on montre que la sulfatation de la zircone à 600 °C conduit à un catalyseur avec une acidité 2 à 3 fois plus importante que dans le cas des échantillons 25ZrO₂-75Al₂O₃ et 75ZrO₂-25Al₂O₃. On voit également que la température de calcination joue un rôle important dans le développement de l'acidité. En effet calcinée à 500 °C, la zircone sulfatée présente une acidité très faible comparable à la zircone et l'alumine non sulfatée.

5.1.4-Analyse par dispersion de l'énergie.

L'analyse par dispersion de l'énergie des oxydes mixtes d'aluminium et de zirconium sulfatés est représentée par les figures 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14 et le tableau 5.2 (a,b,c,d,e).

L'analyse montre la présence d'Aluminium, de zirconium, d'oxygène et de soufre sur l'ensemble des échantillons oxydes mixtes. La petite quantité de chlore déterminée dans l'échantillon $50\text{ZrO}_2\text{-}50\text{Al}_2\text{O}_3$ est due au lavage incomplet des oxydes amorphes avant calcination. Il en est de même pour l'échantillon $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ où on note la présence simultanée de zirconium, oxygène, soufre et de traces de chlore.

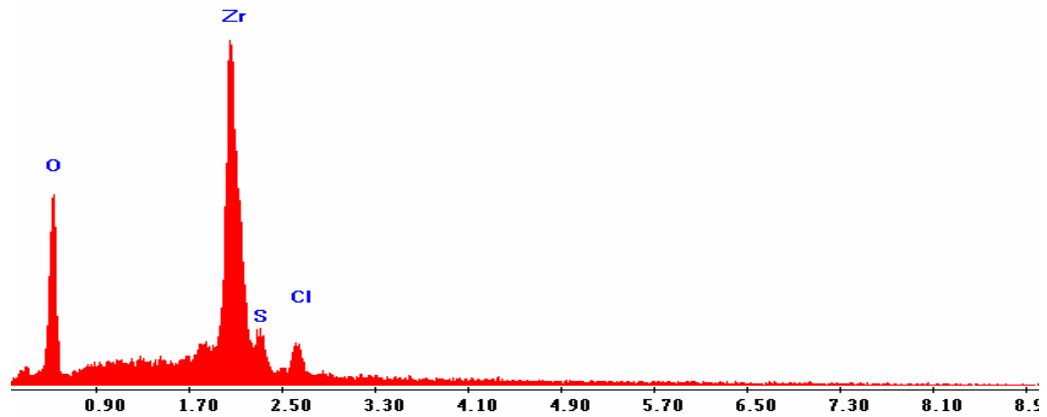


Figure 5.10 : Spectres d'émission d'énergie de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 500 °C.

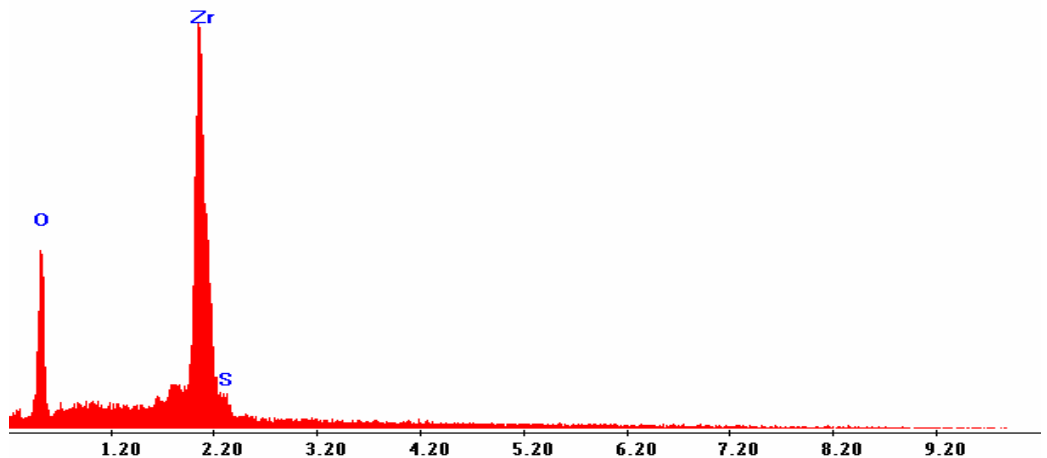


Figure 5.11 : Spectres d'émission d'énergie de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 600 °C.

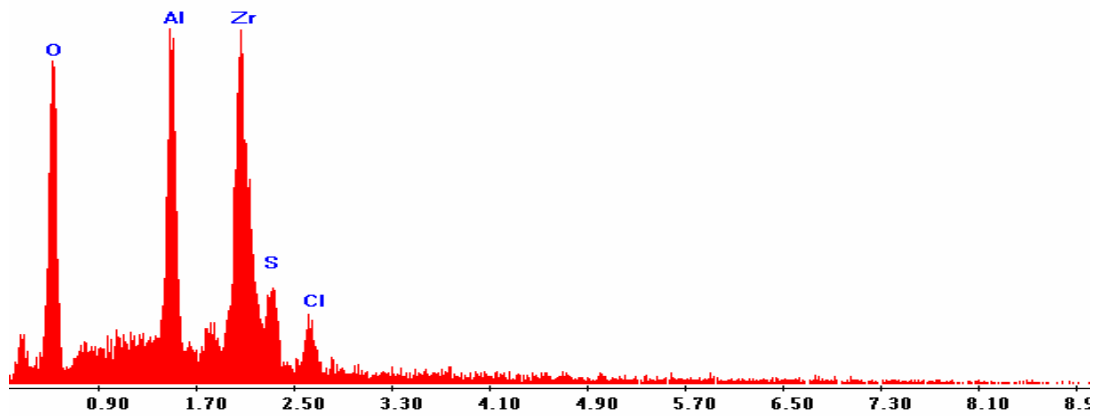


Figure 5.12 : Spectres d'émission d'énergie de $50\text{ZrO}_2\text{-}50\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

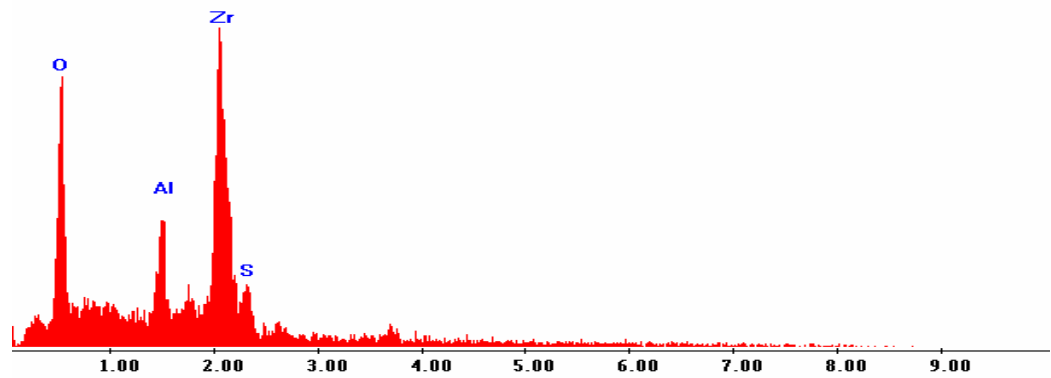


Figure 5.13 : Spectres d'émission d'énergie de $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

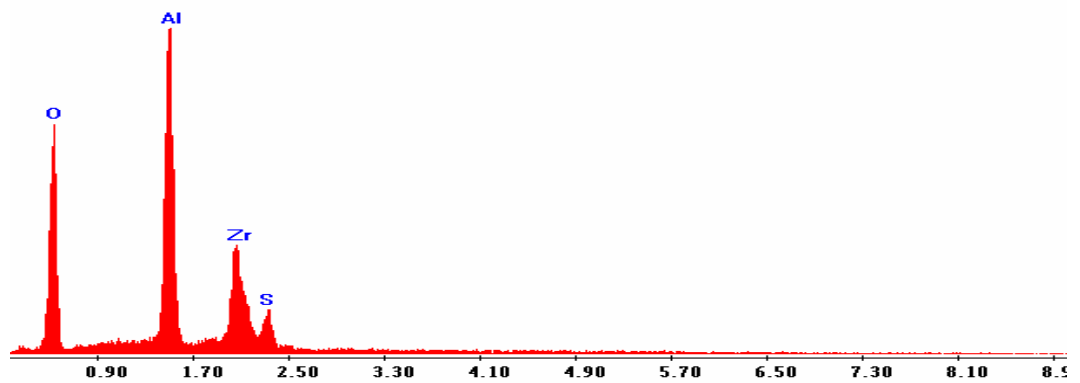


Figure 5.14 : Spectres d'émission d'énergie de $25\text{ZrO}_2\text{-}75\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Un certain nombre de travaux [115] montre que la structure de l'oxyde mixte d'aluminium et de zirconium est du type Al_2ZrO_5 autrement dit 2O pour 1Zr et 1,5O pour 1Al (combinaison de Al_2O_3 et ZrO_2). La sulfatation d'un tel oxyde mixte et sa calcination à 500 °C conduirait à une structure avec un atome de soufre liés à 03 atomes d'oxygène $-SO_3$ ou encore à une structure du type persulfate ($-S_2O_7$) [115]. Aussi et partant des résultats de la composition massique élémentaire (tableau 5.2) nous avons calculé et défini la composition en Al_2O_3 , ZrO_2 et SO_3 de chaque échantillons. Si l'Aluminium, le Zirconium et le soufre sont sous ces formes oxydes, le bilan de l'oxygène devrait être vérifié. Ces calculs ont conduit au tableau 5.3 suivant.

D'une façon générale, on peut dire que la composition est proche de 100% et que le bilan de l'oxygène est vérifié. Ces résultats montrent également que la quantité de soufre contenue dans les solides riches en Al_2O_3 (25Zr-75et 50Zr-50Al) calciné à 500 °C, est plus importante que celle dans ZrO_2/SO_4^{2-} et 75Zr-25Al calciné à la même température. De plus, l'augmentation de la température de calcination de ZrO_2/SO_4^{2-} de 500 à 600 °C fait diminuer la quantité de soufre sur ce dernier.

Tableau 5.2 : Quantité de soufre retenue par les solides $ZrO_2-Al_2O_3$ après sulfatation

	ZrO_2/SO_4^{2-} 500 °C	ZrO_2/SO_4^{2-} 600 °C	75Zr-25Al	50Zr-50Al	25Zr-75Al
%mass ZrO_2	81,2	92,8	70,9	56,4	38,67
%mass Al_2O_3			10,92	24,2	48,8
%mass SO_3	11,14	4,6	10,9	16,2	14,15
%massCl-O	6,0			6,8	
Total	98,34	97,4	92,7	103,6	101,62

Tableau 5.3 : Bilan de l'oxygène

Oxygène total calculé %masse	30,3	26,9	30,1	38,6	41,49
Oxygène total détecté %masse	31,3	29,4	37,36	34,2	39,88
différence	-1	-2,5	-7,26	+4,4	+1,61

5.2. Activité catalytique dans la conversion des alcools

5.2.1. Activité de l'alumine et de la zircone sulfatée

Jusqu'à une température de 280 °C, l'alumine et la zircone non sulfatées ne présentent aucune activité catalytique dans la réaction de conversion des alcools. La sulfatation de l'hydroxyde d'aluminium suivie d'une calcination à 500 °C conduit à un catalyseur avec une faible activité qui reste inférieure à $6 (\mu\text{moles/g.s})^{-1}$. Par contre, la sulfatation de l'hydroxyde de zirconium suivie d'une calcination conduit à un catalyseur avec une activité remarquable qui dépend étroitement de la température de calcination. La figure 5.15 résume l'activité de ces catalyseurs (alumine sulfatée calcinée à 500 °C, zircone sulfatée calcinée à 500 °C et 600 °C observée dans la déshydratation de l'isopropanol en fonction de la température de réaction.

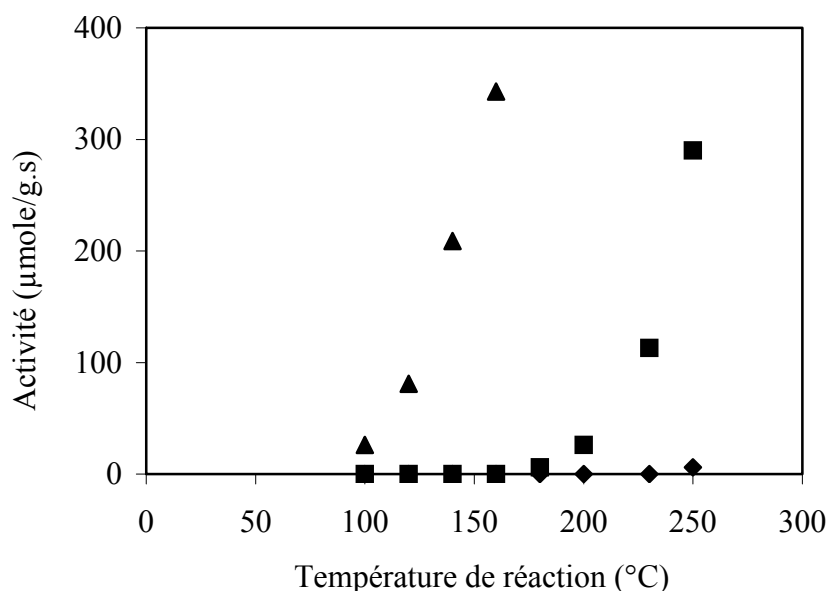


Figure 5.15 : Activité de la zircone et de l'alumine sulfatées $W/F=0,01(\text{mole/g.s})^{-1}$

▲ $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ $T_c=600\text{ °C}$ ■ $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ $T_c=500\text{ °C}$ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ ◆ $T_c=500\text{ °C}$

5.2.2. Détermination des conditions opératoires où les processus diffusionnels extragranulaires sont négligeables:

Il est important de travailler dans un domaine de conversion vaste pour comparer les activités de différents types de catalyseurs. En effet, ces derniers peuvent présenter des différences d'activité assez importantes et la comparaison de ces catalyseurs doit s'effectuer à isoconversion. De plus, si une étude cinétique de la réactivité est envisagée, 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 granulaires de matière et de chaleur sont négligeables. Pour travailler à des conversion différentes, il faut faire varier le rapport W/F (masse de catalyseur/flux du réactif) . On peut fixer la masse de catalyseur et faire varier le flux du réactif grâce au débit de gaz vecteur. Pour des conversions assez faibles dans le cas d'un catalyseur actif, il faut diminuer la masse de catalyseur sans toutefois que la poudre ne recouvre entièrement le fritté du réacteur : le réactif ne traverse plus alors le lit catalytique et les conversions sont faussées. La masse de catalyseur utilisée dans notre cas est égale au minimum à 50mg.

Une étude systématique de l'évolution totale du taux de conversion en fonction du temps de contact a été réalisée sur les différents catalyseurs dans la conversion du propanol-1, de l'isopropanol et du tertio-butanol. A titre d'exemple la figure 5.16 (a,b,c) donne respectivement la conversion de ces trois alcools en fonction du temps de contact obtenue sur le catalyseur $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$.

On montre ainsi 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 granulaires dans le domaine des temps de contact correspondant. On accède donc progressivement à la zone exempte de contrôle diffusionnelle extra granulaire lorsque l'on augmente suffisamment la vitesse de circulation du fluide réactionnelle dans le lit catalytique. Le test expérimental réalisé, basé sur la dépendance de la conductance de transfert K_g vis à vis de la vitesse d'écoulement du fluide réactionnelle dans le lit catalytique a permis de mettre en évidence les gradients de transfert extra granulaires. En effet pour un lit fixe à grains sphérique parcouru par un courant gazeux, et pour un système isotherme la relation suivante entre les grandeurs adimensionnelle a été établie [116].

$$\left[\frac{k_c \cdot \rho_g}{G} \right] \times \left[\frac{\mu}{\rho_g \cdot D} \right]^{2/3} = \frac{0.725}{\left[\frac{d_p \cdot G}{\mu} \right]^{0.48} - 0.25} \quad (5.1)$$

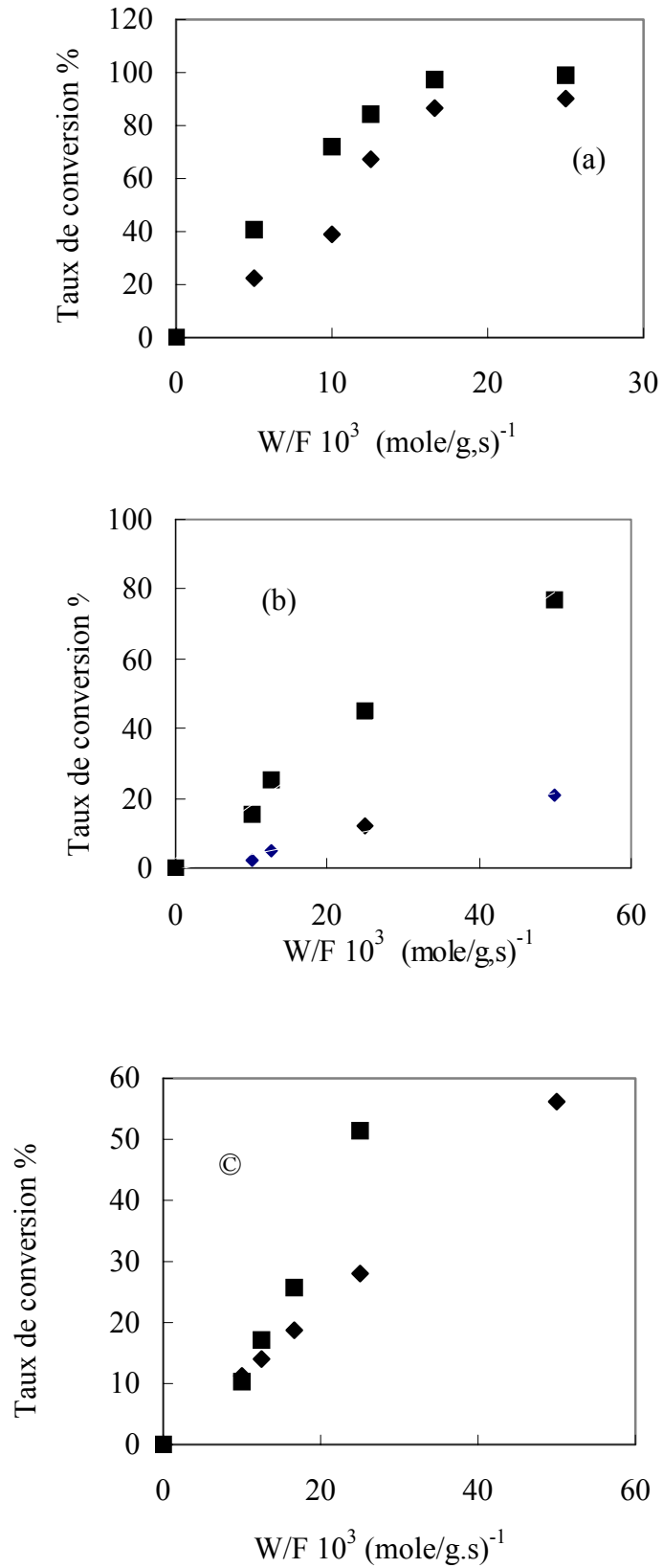


Figure 5.16 : Taux de conversion en fonction de W/F : catalyseur 75ZrO₂-25Al₂O₃/SO₄²⁻ calciné à 500 °C ; (a) isopropanol, ; (b) propanol-1, (c) tertio-butanol.

◆ 180 °C ■ 200 °C

valable pour :

$$10 < R_{ep} = \frac{d_p \cdot G}{\mu} < 2000 \quad (5.2)$$

Pour des valeurs de R_{ep} suffisamment grand, l'équation 5.1 conduit à :

$$k_c \approx \frac{G^{0.6}}{d_p^{0.4}} \quad (5.3)$$

Nous retiendrons que cette fonction de conductance de limitation diffusionnelle extra granulaire croit lorsque le d_p diminue et le G augmente (c'est à dire la vitesse de circulation du gaz à travers le lit granulaire croit)

Dans notre cas, et pour un d_p constant, quand on augmente F (W/F diminue), on tend vers la pente linéaire de la courbe donc des limitations diffusionnelles de plus en plus négligeables.

D'un autre coté, on définit le facteur d'efficacité η qui n'est autre que le rapport entre la vitesse apparente mesurée et la vitesse de référence que l'on mesurait si la de tous les grains de catalyseur étaient uniformes et égale à celle définie au niveau de la surface externe du grain. On montre [116] que ce facteur d'efficacité est égale à :

$$\eta = \frac{3}{\rho_1} \left[\frac{1}{th\rho_1} - \frac{1}{\rho_1} \right] = \frac{k}{k_{calculée}} \quad (5.4)$$

$$\rho_1 = r \sqrt{\frac{k_{calculée}}{D}} = \text{module de Thièle} \quad (5.5)$$

r = rayon du grain

k calculé = constante de vitesse calculée

D = coefficient de diffusion supposé constant .

Dans la conversion de l'isopropanol, nous adopterons dans tout ce qui suit un temps de contact W/F égal à $0,01 \text{ (mole/g.s)}^{-1}$ pour lequel la cinétique de la réaction n'est pas influencé par la diffusion extra granulaire de la matière. Le même travail a été réalisé avec le propanol-1 et le tertio-butanol pour lesquels nous avons également déterminé le domaine

des temps de contact W/F où la cinétique n'est pas influencée par le transfert extragranulaire. Pour ces deux réactifs on adoptera la valeur de $W/F=0,025(\text{mole/g.s})^{-1}$.

Ces résultats ne traduisent en aucun cas de la présence ou non des phénomènes de diffusion intra granulaires. D'autres résultats expérimentaux comme la mesure des énergies d'activation apparentes peuvent par contre mettre en évidence ces phénomènes. En effet, la loi d'Arrhenius relie la constante de vitesse apparente k_0 à l'énergie apparente d'activation par :

$$k_0 = A' \exp\left(\frac{-E'}{RT}\right) \quad (5.6)$$

E' = énergie d'activation apparente

A' = Facteur d'énergie

Dans le cas où la cinétique de la réaction est affectée par les problèmes de diffusion on montre que [117] :

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_m} \quad (5.7)$$

k = constante de la vitesse intrinsèque (pas de limitation diffusionnelle) = $A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$

k_m = constante de la vitesse de diffusion

$$\text{d'où} \quad \frac{1}{k_0} = \frac{\exp\left(\frac{E}{RT}\right)}{A} + \frac{1}{k_m} \Rightarrow k_0 = \frac{A k_m \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{k_m + A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)} = A' \exp\left(\frac{-E'}{RT}\right) \quad (5.8)$$

Si la température de la réaction augmente, on voit que k_0 tend vers une constante et donc E' tend vers zéro.

Si par contre la température de la réaction diminue, k_0 tend vers $A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$ (5.9)

Ainsi si on porte $\text{Ln}k_0 = f(1/T)$ la pente de droite obtenue ne devrait pas changer quand $\text{ln } k_0$ augmente, dans ce cas précis la cinétique apparente mesurée est la cinétique vraie. Si par contre il est observé un changement de pente cela voudrait dire que la cinétique mesurée est affectée par les phénomènes de diffusion.

5.2.3.Effet de la température de réaction

Les résultats de conversion du propanol-1, de l'isopropanol et du tertio-butanol à différentes températures de réaction sur les catalyseurs zircone-alumine sulfatés avec différents pourcentages molaires de ZrO_2 (variant entre 0 et 100%) calcinés à 500 °C sont schématisés par les figures 5.17 (a,b,c).

On observe ainsi que d'une façon générale, le taux de conversion augmente quand la température de réaction augmente. De plus quelque soit l'alcool réactif utilisé, le catalyseur $75ZrO_2-25Al_2O_3$ sulfaté présente les meilleures performances catalytiques suivi du catalyseur $50ZrO_2-50Al_2O_3$ et du catalyseur $25ZrO_2-75Al_2O_3$. le catalyseur $100ZrO_2$ sulfaté reste le moins actif. Rappelons que tous les catalyseurs ont été calcinés à 500 °C.

Pour un taux de conversion de 40% par exemple et dans la conversion du propanol-1 le catalyseur $75ZrO_2-25Al_2O_3$, nécessite une température de réaction de 180°C, alors le catalyseur $50ZrO_2-50Al_2O_3$, nécessite une température de réaction de l'ordre de 270 °C. Le catalyseur $25ZrO_2-75Al_2O_3$ et $100ZrO_2$, présentent des taux de conversion nettement inférieur à 40% (10 et 5% respectivement) et ce pour une température de réaction de l'ordre de 270 °C. la même tendance est observée pour les deux autres types d'alcools.

L'effet de l'addition de l'alumine à la zircone sur l'activité du catalyseur résultant est mieux observé quand on porte le taux de conversion en fonction du % molaire de ZrO_2 ajouté. Cet effet est schématisé par les figures 5.18(a,b,c). En effet, le taux de conversion des alcools augmente avec le pourcentage molaire de ZrO_2 . Il atteint la valeur maximale pour ZrO_2 égal à 75% molaire pour ensuite diminuer rapidement pour des taux allant de 75 à 100% molaire.

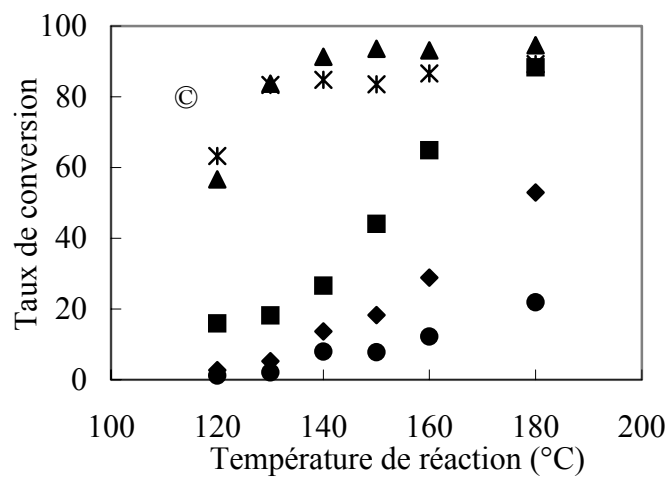
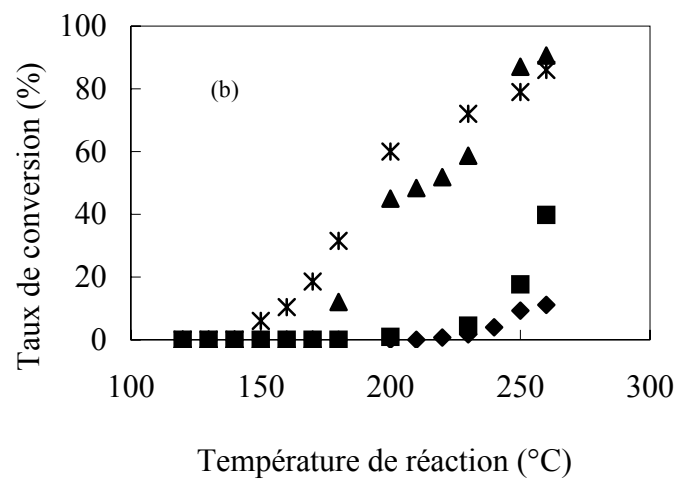
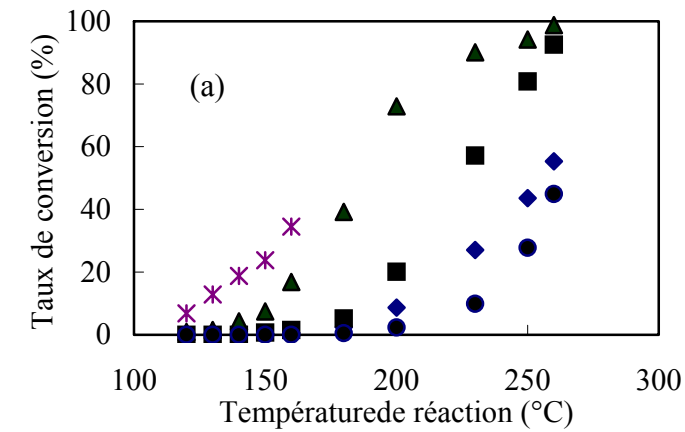


Figure 5.17 : Taux de conversion en fonction de la température de réaction sur la série de catalyseurs $ZrO_2-Al_2O_3$ sulfatés : (a) réactif isopropanol, $W/F=0,001(\text{mole/g.s})^{-1}$
 (b) réactif propanol-1, $W/F=0,025(\text{mole/g.s})^{-1}$
 (c) réactif tertio-butanol, $W/F=0,025(\text{mole/g.s})^{-1}$
 ◆ 25 ZrO_2 -75 Al_2O_3 ; ■ 50 ZrO_2 -50 Al_2O_3 ; ▲ 75 ZrO_2 -25 Al_2O_3 ;
 ● ZrO_2 calciné à 500°C ; * ZrO_2 calciné à 600°C.

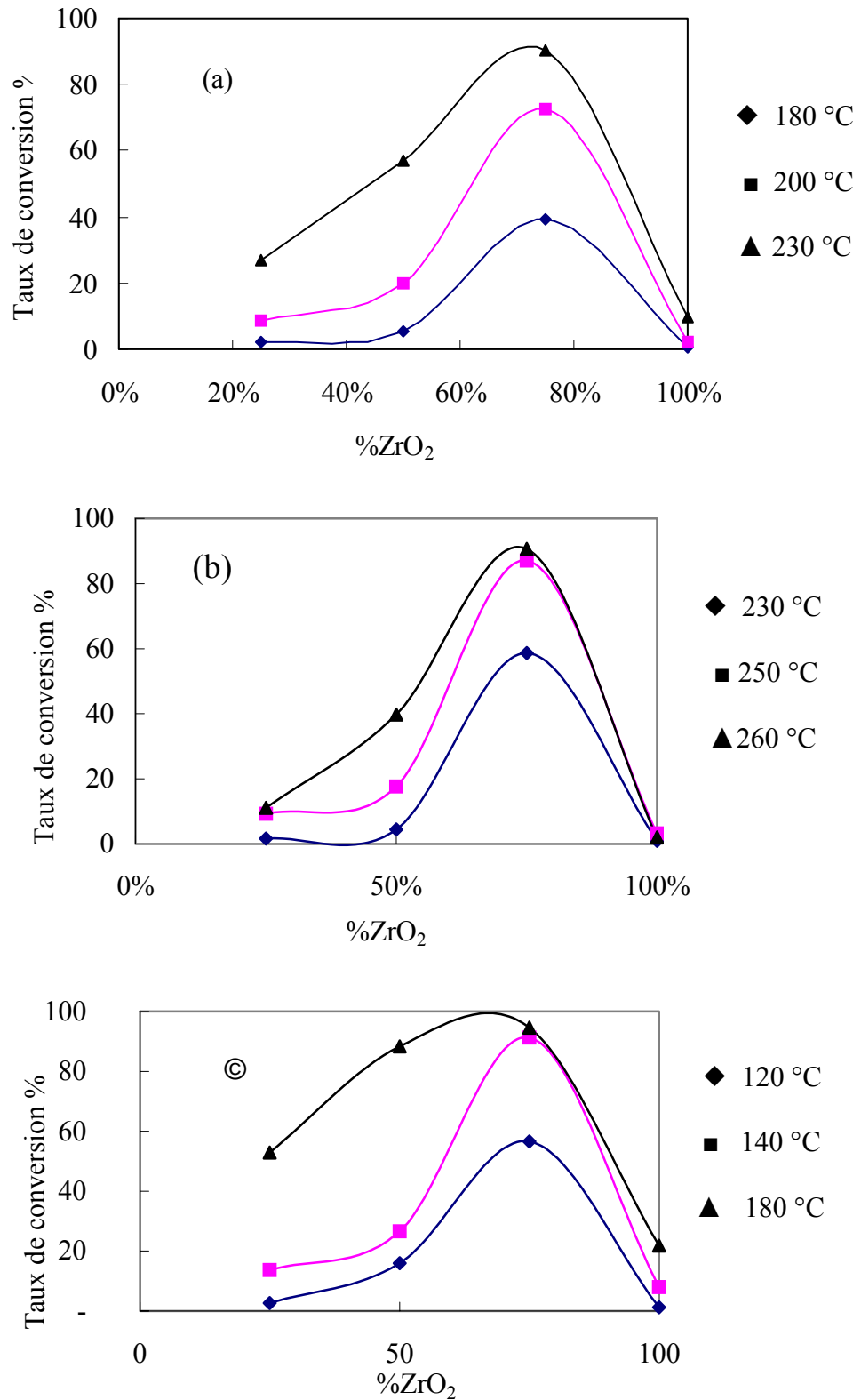


Figure 5.18. Taux de conversion en fonction du %ZrO₂ (a) réactif isopropanol ; W/F=0,01(mole/g.s)⁻¹ ; (b) réactif propanol-1 ; W/F=0,025(mole/g.s)⁻¹ ; (c) réactif tertio-butanol ; W/F=0,025(mole/g.s)⁻¹

5.2.4. Sélectivité

La conversion de l'isopropanol et du propanol-1 sur chacun des catalyseurs $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$, $50\text{ZrO}_2\text{-}50\text{Al}_2\text{O}_3$, $25\text{ZrO}_2\text{-}75\text{Al}_2\text{O}_3$ et 100ZrO_2 sulfatés et calcinés à 500°C conduit au propène avec une sélectivité de 100% et ce quelque soit la température de la réaction. On observe en plus, sur le catalyseur ZrO_2 sulfaté calciné à 600°C et dans la réaction du propanol-1 la formation de 2 à 3 % d'éther. La conversion du tertio-butanol sur les mêmes catalyseurs conduit à l'isobutène avec une sélectivité de 100% et ce pour des températures de réaction allant de 80 à 260°C .

5.2.5. Effet de la température de calcination sur l'activité de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

La figure 5.19 (a,b,c) donne le taux de conversion de l'isopropanol, du propanol-1 et du tertio-butanol sur la zircone sulfatée calciné à 500°C et 600°C et à titre comparatif sur le catalyseur ($75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$) sulfaté.

Le catalyseur $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 500°C reste le moins actif comparé à la série de catalyseurs ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) sulfatés et calcinés à 500°C . Pour une température de réaction de 180°C , le catalyseur $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 500°C conduit à un taux de conversion de l'isopropanol de l'ordre de 0,5%, atteint 44 % lorsque la température augmente jusqu'à 260°C . On observe pour le même catalyseur calciné à 500°C , une conversion du n-propanol de 5% à une température de 260°C . La sélectivité en propène reste toujours égale à 100%. Lorsque $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ est calciné à 600°C , on observe une augmentation importante de son activité. En effet, pour une température de réaction de 120°C , la conversion de l'isopropanol sur ce catalyseur est de 6,8% et atteint la valeur de 34% pour une température de 160°C .

Dans la série des catalyseurs ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) sulfatés et calcinés à 500°C , le catalyseur $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfaté calciné à 500°C est le plus actif pour la conversion des deux alcools propanol-1 et isopropanol. En comparant son activité avec celle de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 600°C , on observe que les taux de conversion du propanol-1 obtenus sur ces deux catalyseurs sont proches, néanmoins le taux de conversion de l'isopropanol sur $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 600°C est deux fois plus important que celui obtenu sur le catalyseur $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfaté et calciné à 500°C .

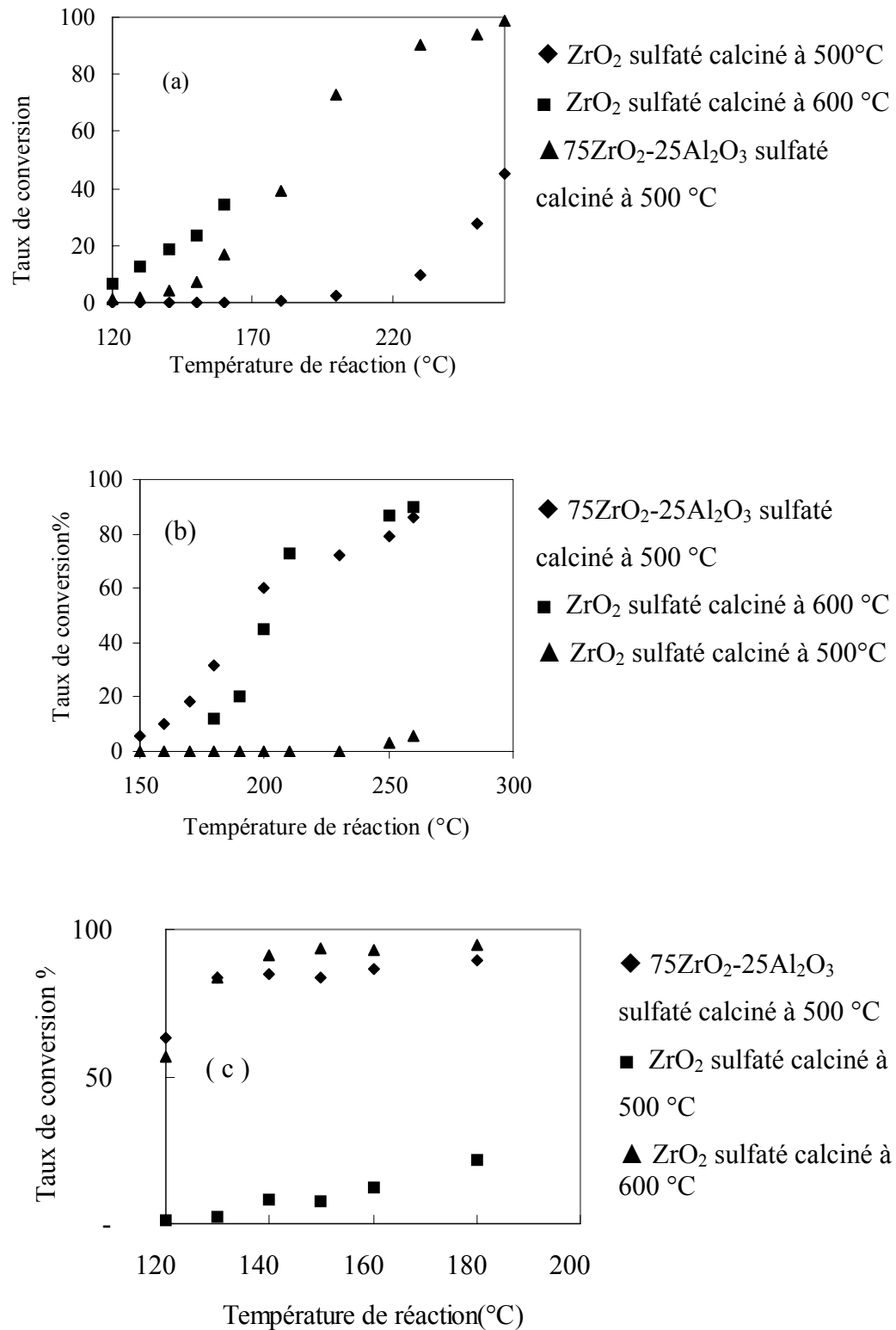


Figure 5.19 : Taux de conversion en fonction de la température de réaction
 (a) réactif isopropanol $W/F=0,01(mole/g.s)^{-1}$; (b) réactif n-propanol,
 $W/F=0,025(mole/g.s)^{-1}$, (c) réactif tertio-butanol, $W/F=0,025(mole/g.s)^{-1}$

La zircone sulfatée lorsqu'elle est calcinée à 500 °C est pratiquement inactif. Une augmentation de la température de calcination à 600 °C conduit à un catalyseur très actif dans la déshydratation des alcools. Ce résultat est étroitement lié au développement des sites acides à la surface de la zircone sulfatée qui a lieu lorsque cette dernière est calcinée aux alentours de 600 °C. Le catalyseur $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné à 500 °C conduit à un catalyseur dont l'acidité est comparable à celle de la zircone sulfatée calcinée à 600 °C.

5.2.6. Effet de la structure de l'alcool

La figure 5.20 montre le comportement de la réactivité de trois alcools en fonction de la température de la réaction sur le catalyseur $75\text{Zr-}25\text{Al}$: On montre ainsi que plus l'alcool est substitué meilleure est sa réactivité. Ce résultat peut s'expliquer par le mécanisme réactionnel lié sur les différents alcools.

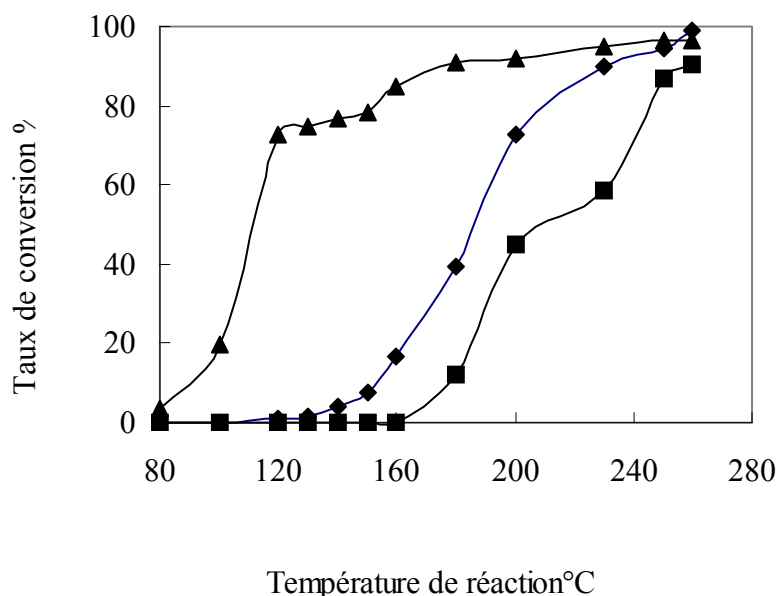


Figure 5.20 : Taux de conversion des trois alcools en fonction de la température de réaction : catalyseur : $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfaté calciné à 500 °C.

◆ isopropanol ■ Propanol-1 ▲ Tertio-butanol

5.2.7. Détermination des énergies d'activation

L'étude de l'influence de la température de réaction sur la vitesse de la réaction a été exploitée pour déterminer les différentes énergies d'activation dans la conversion des 03 alcools (n-propanol, isopropanol, tertio-butanol). On rappelle que ces énergies sont déterminées à pression partielle de l'alcool correspondant à la température du saturateur.

En traçant la droite d'ARRHENIUS $\text{Ln}k = f(1/T)$ (figure 5.21 a,b,c) en aucun cas nous n'avons observé lors de ces tracés un changement de pente de la droite synonyme de présence de limitations diffusionnelles internes tel que expliqué dans le paragraphe 5.2.2

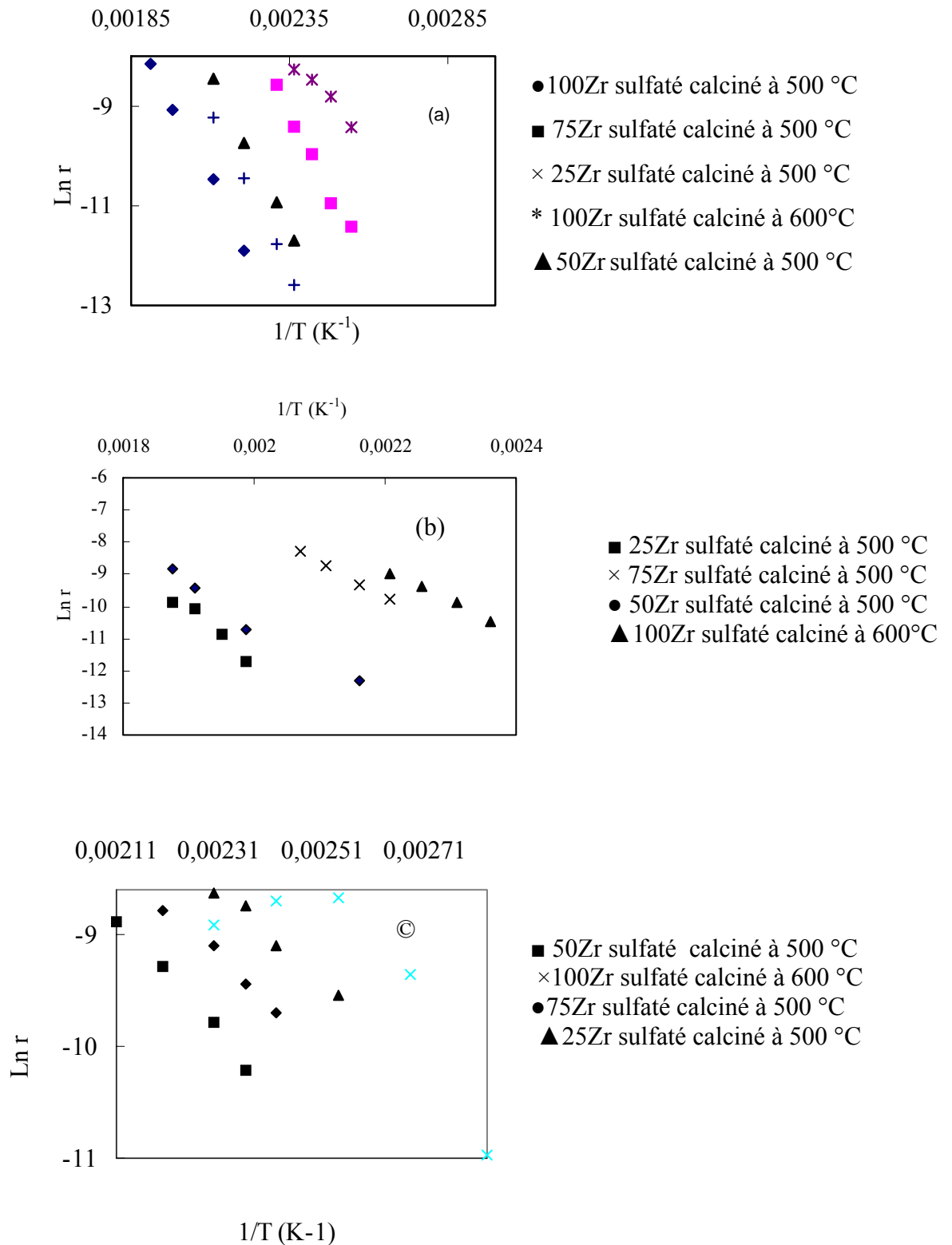


Figure 5.21 : Droites d'ARRHENIUS obtenues dans la conversion des trois alcools.

a) Isopropanol, b) n- Propanol, c) Tertio-butanol

Le calcul des énergies d'activation a conduit aux valeurs résumées par le tableau 5.4 qui suit.

Tableau 5.4 : Energies d'activation – conversion des trois alcools.

Catalyseur	n-Propanol		Isopropanol		t-butanol	
	LnA	E _a kcal/mol	LnA	E _a kcal/mol	LnA	E _a kcal/mol
ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ (600°C)	1,98	14,9	1,72	11,7	1,17	10,2
ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ (500°C)	4,20	36,5	3,21	24,9	1,44	12,5
75ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	2,89	25,0	2,98	24,6	1,52	10,8
50ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	2,94	29,6	2,89	25,3	0,038	8,4
25ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	3,23	37,2	2,92	26,3	2,00	14,8

5.2.8. Conversion de l'isopropanol sur le catalyseur 1%Pd/75ZrO₂-25Al₂O₃ sulfaté et 1%Pd/ZrO₂ sulfatée calciné à 600 °C

Parmi les supports mixtes ZrO₂-Al₂O₃ nous avons sélectionné le support 75ZrO₂-25Al₂O₃ qui présente les meilleures caractéristiques acides tel que démontré dans la déshydratation des alcools et le support ZrO₂ sulfaté calciné à 600 °C pour étudier l'effet de l'ajout de 1% de palladium sur l'acidité globale des catalyseurs résultants. C'est ainsi que la réaction de conversion de l'isopropanol a été étudiée sur ces deux catalyseurs.

Le tableau 5.5 donne le taux de conversion déterminé de ces deux catalyseurs. Ils sont comparés à ceux obtenus sur les supports seuls sans Palladium.

On montre que les taux de conversion obtenus pour des température de réaction de 120 à 180 °C varient entre 3 et 69% pour le catalyseur 1%Pd/ZrO₂ sulfatée et de 2 à 50% pour le solide 1%Pd/75ZrO₂-25Al₂O₃ sulfaté. Le catalyseur 1%Pd/ZrO₂ sulfatée est légèrement plus actif que le catalyseur 1%Pd/75ZrO₂-25Al₂O₃ sulfaté, la même tendance étant observée sur les supports sans palladium. Comparés aux résultats obtenus sur les supports seuls, on note une légère baisse de l'activité ce qui traduit que l'ajout de métal affecte légèrement l'acidité du catalyseur résultant.

Tableau 5.5 : déshydratation de l'isopropanol $W/F=0,01(\text{mole/g.s})^{-1}$

Catalyseur	Température de réaction (°C)	Taux de conversion (%)	r (mole/g.s) 10^6
1%Pd/ZrO ₂ sulfaté et calciné à 600 °C	120	3,7	43
	140	14,7	166
	180	69,7	442
ZrO ₂ sulfaté et calciné à 600 °C	120	6,8	81
	140	18,7	209
	160	34,5	343
1%Pd /75ZrO ₂ -25Al ₂ O ₃ sulfatée calciné à 500 °C	120	2,5	31
	140	5,8	68
	180	32,0	324
75ZrO ₂ -25Al ₂ O ₃ sulfatée calciné à 500 °C	120	0,9	11
	140	5,9	70
	180	39,0	365

5.2.9. Discussions

La conversion de trois alcools présentant des ramifications différentes (n-propanol, l'isopropanol et le tertio-butanol) a été choisie comme réaction test de mesure de l'acidité d'une série d'oxydes mixtes ZrO₂-Al₂O₃ sulfatée.

On montre ainsi que des réactivités différentes dépendant du rapport Zr/Al et de la température de calcination des catalyseurs sont obtenues.

Sur tous les catalyseurs étudiés et dans nos conditions opératoires (atmosphère inerte, température de réaction comprise entre 80 et 260 °C), la sélectivité en produits de déshydratation est très élevée. Nous n'avons en aucun cas observé la formation de produits de déshydrogénation (acétone dans la conversion de l'isopropanol). Ceci traduit que l'ensemble de nos catalyseurs présentent des propriétés catalytiques acides et favorisent donc la réaction de déshydratation.

Dans la conversion de l'isopropanol, le catalyseur zircone sulfatée calcinée à 500°C est très peu actif comparé au catalyseur $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfaté et calciné à la même température. Ce dernier présente sensiblement la même activité que celle de la zircone sulfatée calcinée à 600 °C, les mêmes observations sont faites pour la conversion des deux autres alcools.

En effet le catalyseur $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 600 °C contient la quantité de soufre la plus faible, mais ce dernier présente la meilleure activité par rapport aux solides calcinés à 500 °C dans la réaction de déshydratation des trois alcools, ce résultat montre que la température de calcination joue un rôle plus important dans la stabilité de la structure de la zircone, et que de faibles quantités de soufre formant des complexes stables peuvent générer une grande acidité.

La quantité de soufre des solides $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ et 100ZrO_2 calcinés à 500 °C est proche de 11%, mais leur réactivité est nettement différente. Ainsi les complexes sulfatés responsables de l'acidité doivent présenter une plus grande stabilité sur l'oxyde mixte $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$. La présence de l'alumine dans la structure de l'oxyde mixte serait la conséquence de cette stabilité.

Cette hypothèse est réconfortée par les travaux de WEIMING et al [118] qui dans la série des oxydes mixtes $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ synthétisés par la méthode de coprecipitation, montre que la formation des liaisons Al-O-Zr résultant de l'incorporation de Zr dans la structure de l'alumine, aide à stabiliser les complexes sulfatés sur la surface. De plus ils montrent que ces complexes sulfatés conduisent à plus de sites acides du type BRØNSTED que sur la zircone sulfatée et sur l'alumine.

Les travaux de ZIGAO et YOUNG [119] vont dans le même sens. En étudiant la stabilité des sulfates par addition d'alumine sur une série de catalyseurs $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatés, ils concluent que l'incorporation de l'alumine dans la zircone aide à stabiliser remarquablement les complexes sulfatés de surface ce qui conduit à un catalyseur plus actif dans la déshydratation des alcools que la zircone sulfatée seule lorsqu'elle est calcinée à 500°C.

D'autres auteurs [113] expliquent par l'analyse de l'acidité totale des oxydes mixtes $ZrO_2-Al_2O_3$ sulfatés préparés par la méthode sol-gel et calcinée à 650 °C, que la présence des ions sulfates augmente l'acidité de chaque solide avec l'augmentation du pourcentage de ZrO_2 dans l'oxyde mixte. Cette acidité est mesurée par déshydratation de l'isopropanol où le seul produit obtenu sur chaque solide est le propène indiquant aussi que ces oxydes présentent des propriétés acides.

Dans la série $ZrO_2-Al_2O_3/SO_4^{2-}$, la différence de réactivité observée en faisant varier le rapport Zr/Al traduit de la différence d'acidité de surface des catalyseurs. Cette acidité générée par les ions sulfates sur la surface mixte $ZrO_2-Al_2O_3$, est la plus efficace pour le rapport Al/Zr=0,33, ce qui dépend du nombre de coordinence en relation avec le rapport Al/Zr.

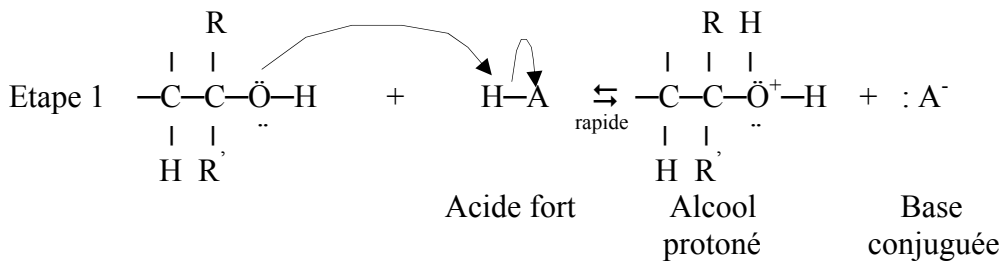
De plus, et comme nous l'avons montré par thermodésorption d'ammoniac, pour le rapport Al/Zr=0,33 le nombre de sites acides est plus faible que dans le cas du rapport Al/Zr=3 mais avec une force des sites acides plus grande. Il n'existe donc pas de relation entre l'acidité totale et l'activité déshydratante du catalyseur. Cette dernière n'est pas complètement corrélée avec le nombre de sites acides. Leur force joue également un rôle important. Il en est de même quant à la quantité de SO_2 présente sur l'oxyde mixte. Cette quantité ne génère pas automatiquement une grande acidité. L'état de coordination du soufre ainsi que la dispersion des ions sulfatés sont les paramètres les plus importants quant à l'acidité résultante.

L'effet du % et de la dispersion des ions SO_4^{2-} sur l'activité des oxydes mixtes ZrO_2-SiO_2 préparé par la méthode sol-gel et calciné à 500°C a été étudié et discuté par QUAN ZHUANG et JACK MILLER [119]. Ils montrent dans leur cas que lorsque la quantité de SO_4^{2-} dans le solide croît, l'activité augmente et atteint un optimum pour un pourcentage de SO_4^{2-} de l'ordre de 14%. Ce résultat est expliqué par l'incorporation et la dispersion optimale des SO_4^{2-} dans la structure de ce catalyseur. Cependant, lorsque la quantité de SO_4^{2-} dépasse cette valeur, sa dispersion diminue, d'où la chute observée de l'activité.

Du point de vue mécanisme réactionnel, la majorité des alcools primaires et secondaires réagissent selon un mécanisme E_2 , tandis qu'un alcool tertiaire est converti

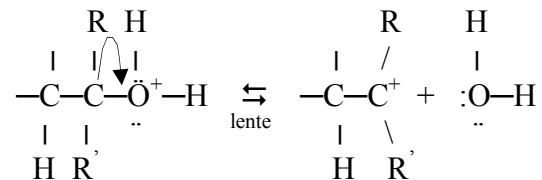
selon un mécanisme E_1 en deux étapes, cela est dû à la grande stabilité du carbocation intermédiaire. Ceci explique le fait que la réactivité de l'alcool tertiaire est plus grande que celle de l'alcool secondaire et primaire telle que démontrée dans nos résultats expérimentaux. Le mécanisme E_1 exige seulement des sites acides forts responsables de la formation de l'oléfine, par contre le mécanisme E_2 fait intervenir à la fois les sites acides et basiques du solide, qui peuvent conduire également à la formation de l'éther [120].

Le mécanisme E_1 de la déshydratation d'un alcool tertiaire par un catalyseur acide peut se résumer comme suit [120] :



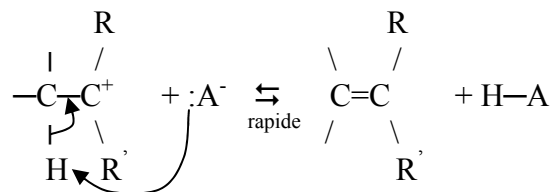
Dans cette étape qui se déroule rapidement l'alcool accepte le proton que lui cède l'acide

Étape 2



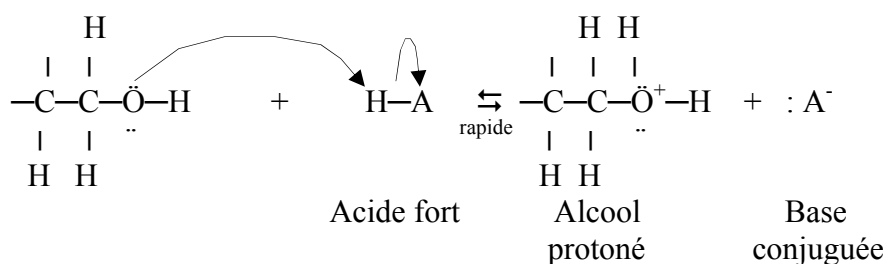
Dans cette étape l'alcool protoné perd une molécule d'eau et devient un carbocation. Cette étape, qui est lente, détermine la vitesse globale de la réaction.

Étape 3

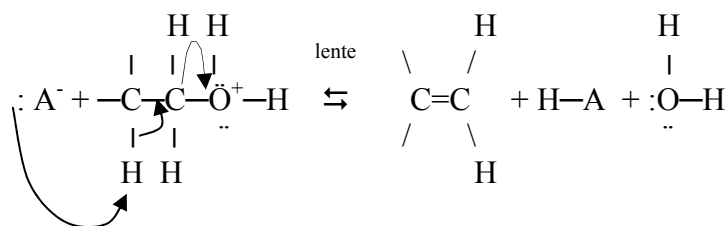


Dans la 3^{ème} étape le carbocation perd un proton au profit d'une base. Dans cette étape, une autre molécule d'alcool, une molécule d'eau ou la base conjuguée d'un acide peut tenir lieu de base. Le transfert de proton mène à la formation de l'alcène. L'acide joue un rôle catalytique.

Le mécanisme E₂ de la déshydratation d'un alcool primaire sur un catalyseur acide se résume comme suit :



durant l'étape rapide, un alcool accepte un proton cédé par l'acide.



Une base arrache un hydrogène de carbone β à mesure que la double liaison se forme et que le groupe hydroxyle protoné se libère. (Une autre molécule d'alcool ou la base conjuguée de l'acide peut agir comme base.)

Nous avons également observé que pour un catalyseur donné, plus l'alcool est substitué et plus sa réactivité est grande. La séquence suivante a été démontrée :

Réactivité du tertio-butanol > Réactivité de l'isopropanol > Réactivité du n- propanol.

Le mécanisme E₁ qui décrit la déshydratation d'un alcool tertiaire passe par la formation d'un intermédiaire réactionnel du type carbocation tertiaire très stable et très favorable thermodynamiquement. Ceci explique la grande réactivité du tertio-butanol mêmes à basses températures.

La déshydratation de l'isopropanol et du propanol-1 a lieu selon le même mécanisme E_2 et la différence de réactivité observée est dû essentiellement à la température de réaction le seul paramètre que nous avons varié au cours de nos expériences. Par exemple et pour le catalyseur ZrO_2/SO_4^{2-} calciné à 500 °C, testé sur l'isopropanol, on observe que la conversion débute à une température de réaction de 180°C et augmente avec la température de réaction jusqu'à 260°C, par contre pour le même catalyseur la conversion du propanol-1 reste très faible même pour des températures de réaction élevées. Les mêmes observations ont été faites pour les autres catalyseurs testés sur ces deux alcools, on obtient à chaque fois des taux de conversion plus faibles pour le propanol-1 et à des températures de réaction plus élevées par rapport à celles de l'isopropanol.

Les énergies d'activation apparentes calculées confirment ces résultats. En effet et dans la conversion de l'alcool tertiaire, ces énergies sont faibles devant celles calculées dans la conversion des alcools secondaire et primaire. La séquence suivante a été déterminée :

$$E_a(\text{tertio-butanol}) < E_a(\text{isopropanol}) < E_a(\text{n-propanol})$$

CONCLUSION

Cette étude avait pour objectif l'étude de l'effet de l'ajout de l'alumine sur l'acidité et la stabilité de la Zirconie sulfatée. Une série d'oxydes mixtes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sulfatés a été préparée et caractérisée par différentes techniques physico-chimiques.

Nous avons montré en particulier par diffraction des rayons X que l'incorporation de l'alumine dans la structure de la zirconie retarde la cristallisation de cette dernière. En effet, le pic correspondant à la phase monoclinique observée sur l'oxyde de zirconium calciné à 500°C disparaît dans les oxydes mixtes. De plus, les pics correspondants aux phases quadratiques sont de plus faibles amplitudes. La sulfatation de ces oxydes mixtes conduit à des structures amorphes même calcinés à 500°C . On montre ainsi que la sulfatation retarde la cristallisation des oxydes mixtes. L'analyse par spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier confirme la présence des groupements sulfates sur la surface des oxydes mixtes. L'absorbance des bandes caractéristiques de ces groupements diminue après réaction catalytique. Ce qui permet de déduire que les liaisons sulfates à la surface de l'oxyde mixte ne sont pas assez fortes et il y a perte de soufre au cours de la réaction.

La réaction de décomposition des alcools a mis en évidence des réactivités différentes des oxydes mixtes sulfatés dépendant du rapport molaire Zr/Al et de la température de calcination de l'oxyde. Dans nos conditions opératoires, la sélectivité en produits de déshydratation est très élevée. En aucun cas, la formation des produits de déshydrogénation n'est observée. Ceci traduit que l'ensemble de nos catalyseurs présentent des propriétés catalytiques acides.

La zirconie sulfatée calcinée à 600°C reste le catalyseur le plus actif dans la déshydratation des alcools donc le plus acide. L'oxyde mixte $75\text{ZrO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné à 500°C présentent une réactivité déshydratante comparable. Mais qu'en est-il de sa stabilité dans le temps comparée à celle de la zirconie sulfatée calcinée à 600°C ?. La zirconie

sulfatée calcinée à 500 °C est pratiquement inactif. Il existe donc une limite dans le mixage des oxydes d'Al et de Zr en relation avec le nombre de liaisons que peut former le Zr, l'Al et le S en surface de telle sorte à développer une acidité maximale. Cette acidité n'est pas complètement corrélée avec le nombre de sites acides mais la force d'acidité joue également un rôle important tel que démontré par thermodésorption d'ammoniac. Il en est de même pour la quantité de soufre présente à la surface de l'oxyde mixte: une quantité importante ne conduit pas automatiquement à une grande acidité. L'état de coordination du soufre et sa dispersion sont autant de paramètres à prendre en considération quant à l'acidité résultante.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A' : Facteur D'ARRHENIUS.

Al_2O_3 : Oxyde d'aluminium

D : Rayon du grain.

d : Densité de l'hydrocarbure.

E_a : Energie apparente d'activation.

F : Flux du réactif.

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

H_0 : Constante d'acidité de Hammet.

k : constante de vitesse intrinsèque.

k_m : Constante de la vitesse de diffusion.

k_c : Fonction de conductance de limitation diffusionnelle extragranulaire.

M : masse molaire de l'hydrocarbure.

n_{hc} : Nombre de moles de l'hydrocarbure.

n_T : Nombre total de moles du flux gazeux.

pK_a : Constante d'acidité.

pK_b : Constante de basicité.

P_A : Pression partielle du composé A.

P_B : Pression partielle du composé B.

R : Constante des gaz parfaits.

S_i : Sélectivité en produit i.

TC : Taux de conversion.

V_0 : Volume du mélange gazeux traversant le réacteur en 1 minute à 0°C.

V_T : Volume total du mélange gazeux.

ZrO_2 : Oxyde de zirconium

α : Taux de conversion.

δ : L'angle de diffraction

λ : Longueur d'onde

ρ_1 : Poids spécifique du grain de catalyseur.

μ : Viscosité dynamique du gaz réactionnel.

η : Facteur d'efficacité du grain de catalyseur.

APPENDICE B

Analyse globale du catalyseur $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 500 °C

Element	Wt %	At %	Z	A	F
O K	31,33	68,19	1,1790	0,3277	1,0002
Zr L	60,11	22,94	0,8692	1,0115	1,0018
S K	4,44	4,82	1,1022	0,7915	1,0010
Cl K	4,12	4,04	1,0532	0,8162	1,0000
Total	100,00	100,00			

Analyse globale du catalyseur 50 ZrO_2 -50 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 500 °C

Elément	Wt %	At %	Z	A	F
O K	34,23	62,78	1,1333	0,3639	1,0002
Al K	12,83	13,95	1,0491	0,8605	1,0072
Zr L	41,73	13,42	0,8341	0,9857	1,0025
S K	6,48	5,93	1,0575	0,8167	1,0013
Cl K	4,73	3,91	1,0098	0,8376	1,0000
Total	100,00	100,00			

Analyse globale du catalyseur 25 ZrO_2 -75 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 500 °C

Elément	Wt %	At %	Z	A	F
O K	39,88	63,26	1,0989	0,4525	1,0003
Al K	25,83	24,29	1,0140	0,8816	1,0046
Zr L	28,63	7,96	0,8077	0,9580	1,0015
S K	5,66	4,48	1,0238	0,8430	1,000
Total	100,00	100,00			

Analyse globale du catalyseur $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 600 °C

Elément	Wt %	At %	Z	A	F
O K	29,42	69,39	1,2020	0,3205	1,0002
Zr L	68,73	28,43	0,8867	1,0077	1,0004
S K	1,85	2,18	1,1245	0,7712	1,0000
Total	100,00	100,00			

Analyse globale du catalyseur 75 ZrO_2 -25 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ calciné à 500 °C

Elément	Wt %	At %	Z	A	F
O K	37,36	71,61	1,1514	0,3758	1,0002
Al K	5,78	6,57	1,0679	0,8562	1,0087
Zr L	52,49	17,65	0,8481	0,9985	1,0010
S K	4,36	4,17	1,0754	0,8097	1,0000
Total	100,00	100,00			

REFERENCES

1. Belloum, M.Traverse., Bournonville, J.P., « Isomerization of C₄ to C₇ paraffins on zeolitic catalyts », Revue de l'institut Français du pétrole, V.46, (1991), 1.
2. Rossini, F.A., « Physical chemistry of hydrocarbons », édition A.Farkas, V.1, (1950).
3. Tanabe, K., Hölderich, W.F., « Industrial application of solid acid-base catalyts », Appl Catal A, V.181, (1999), 399.
4. Yamaguchi, T., «Recent progress in solid superacid», Appl Catal, V.61, (1990), 1.
5. Hino, M., Arata, K., «Effects of anions on the textural and catalytic activity of titania», J.Chem.Soc. Chem Comm, V.24, (1979), 1148.
6. Matsubishi, H., Hino, M., Arata, K., «Synthesis of the solid superacid of SO₄²⁻/SnO₂ with acid strength of Ho ≤ -16.04», Chem Lett, V.17, (1988), 1027.
7. Morterra, C., Cerrato, G., Pinna, F., Signaretto, «On the acid-catalyzed isomerization of light paraffins over a ZrO₂/SO₄²⁻ system: The effect of hydration», M., J.Catal, V.149, (1994), 507.
8. Hino, M., Koyabashi, S., Arata, K., «Solid catalyst treated with anion 2. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion solid super acid catalyts», J.Am.Chem.Soc, V.101, (1979), 6439.
9. Hino, M., Arata, K., J.Am. Chem.Soc, (1980), 851.
10. Olah, G.A., Shen, J., Schlosberg, R.H., «Electrophilic reactions at single bonds. XI Exchange of H₂ (D₂) in superacids involving isomeric (H,D)³⁺ ions», J.Am.Chem.Soc, V.95, (1973), 4957.
11. Hino, M., Arata, K., « Preparation of super acid of iron supported zirconia for reaction of butane to isobutane », Catal Lett, V.30, (1995), 25.
12. Coelho, M.A., Pesasco, D.E., Sikabwe, E.C., White, R.L., «Modification on the catalytic properties of sulfated zirconia by addition of metal promoters», Catal Letter, V.32, (1995), 253.
13. Emilian., « Génie chimique », Dunod, (2001).
14. Issaadi, R., «Elaboration de nouveaux catalyseurs à base de bentonite : Déshydrogénation de l'éthylbenzène », Thèse de magister, école nationale polytechnique, Alger, (1990).

15. Marcilly, C., Frank, J.P., « La préparation des catalyseurs », Revue de l'Institut Français du Pétrole, V.39, (1984),3.
16. Sommer, J., Daravong, S., « Les méthodes de mesures chimiques et spectroscopiques de l'acidité des surfaces solides. », Mémoire de maîtrise de chimie physique, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (1990-91).
17. Tanabe, K., Hattori, H., "The synthesis of solid superacids and the activity for the reactions of butane and isobutane", Chem Lett, V.5, (1976), 625.
18. Alexist, James J, Carberry., "Catalysis reviews science and engineering", a Marcel Dekker, J.Adv, V.31, (1989-90), 4.
19. Kita, Y., Kishino, K., Nakagawa, K., Nippon, Kagaku., Kaishi, "Supported catalyst for synthesis of n-phenyl maleimide", V.3, (1996), 269.
20. Gervasini, A., Auroux, A., « Acidity and basicity of metal oxides surfaces.II. Determined by catalytic decomposition of isopropanol », J.Catal, V.131, (1991), 190.
21. Matsuda, T., Sakagami, H., Takahashi, N., " Thermal stability of porous MoO_x and its catalytic property for the conversion of 2-propanol", Appl Catal A, V.213, (2001), 83.
22. Hashimoto, K., Toukai, N., "Dehydrogenation of alcohols over potassium zinc aluminum silicate hydroxide", J.Mol. CatalA, V.145, (1999), 273.
23. Gervasini, A., Fenyvesi, J., Auroux, A., "Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition", Catal Lett, V.43, (1997), 219.
24. Wang, J.A., Bokhimi, X., Novaro, O., Lopez, T., Gomez, R., "Effects of the surface structure and experimental parameter on the isopropanol decomposition catalyzed with sol-gel MgO", J.Mol.Catal A, V.145, (1999), 291.
25. Calvino, J.J., Cauqui, M.A., Gatica, J.M., "Development of acidity on sol-gel prepared TiO₂-SiO₂ catalysts", Mater.Res.Soc.Symp.Prod, V.346, (1994), 685.
26. Shreiber, E.H., Rhodes, M.D., Roberts, G.W., "Methanol dehydrogenation with Raney copper in slurry reactor" Appl Catal B, V.23, (1999), 9.
27. Music, A., Batista, J., Levec, J., "Gaz phase catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde over ZnO/SiO₂ based catalysts zeolites, and phosphates", Appl Catal A, V.165, (1997), 115.
28. Pilcai, R.B., Ind.J.chem, V.33, (1994), 1087.

29. Mears, D.E., Boudart, M., "The dehydrogenation of isopropanol on catalysts prepared by sodium borohydride reduction", *Aiche J*, V.12, (1966), 313.
30. Rioux, R.M., Vannice, M.A., "Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts", *J.Catal*, V.216, (2003), 362.
31. Gustavo, . Larsen, Edgar,. Lotero, Lucia M., Petkovic, David S. Shobe, "alcohol dehydration over tungstenated zirconia catalysts", *J.Catal*, V.169, (1997), 67.
32. Dominguez, J.M., Hernandez, J.L., Sandoval, G., "surface and catalytic properties of the Al₂O₃-ZrO₂ solid solutions prepared by sol-gel methods", *Appl catal A*, V.197, (2000), 119.
33. Zhuang, Q., Miller, J.M., "Sol-gel synthesis of ternary phosphate ZrO₂-SiO₂ catalysts for alcohol dehydration", *Can.J.Chem*, V.79, (2001), 1224.
34. Kazansky, V.B., "Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons" *Catal.today*, V.51, (1999), 419.
35. Gault, F.G., *Adv.catal*, V.30, (1981), 1.
36. Yamaguchi, T., "Recent progress in solid superacid", *Appl Catal*, V.61, (1990),1.
37. Yori, J.C., Parera, J.M., "Isomerization of n-butane over Ni/SO₄²⁻-ZrO₂" *Appl Catal*, V.129, (1995), 83.
38. Satoh, N., Hayashi, J., Hattori, H., "Kinetic study of hydrogen adsorption on sulfated zirconia-supported platinum", *Appl catal*, V.202, (2000), 207.
39. Martens, J.A., Jacobs, P.A., "In handbook of heterogeneous catalysis", Ertl G, Knözinger, H., Weitkamp, I., Eds, VCH, (1997), 1137.
40. Mills, G.A., Heinemann, H., Milliken, T.H., Oblada, G., *Ind.Eng.Chem*, V.45, (1953), 134.
41. Martens, J.A., Jacobs, P.A., Weitkamp, J., "Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. I qualitative description of the primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites", *Appl Catal*, V.20, (1986), 234.
42. Blomsma, E., Martens, J.A., Jacobs, P.A., "Reaction mechanisms of isomerization and cracking of heptane on Pd/H-β zeolite", *J.catal*, V.155, (1995), 147.
43. Blomsma, E., Martens, J.A., Jacobs, P.A., "Mechanisms of heptane isomerization on bifunctional Pd/H-beta zeolites", *J.Catal*, V.159, (1995), 323.
44. Park, K.C., Ihms, K., "Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization", *Appl Catal A*, V.203, (2000), 201.

45. Liu, H., Leig, D.G, Sachtler, W.M.H, "Alkane isomerisation over solid acid catalyts. Effects of one dimensional micropores", *Appl Catal A*, V.137, (1996), 167.
46. Liu, H., Leig,D.G, Sachtler, W.M.H., "Pentane and butane isomerization over platinum promoted sulfated zirconia catalyts", *Appl Catal A*, V.146, (1996), 165.
47. Sachtler, W.M.H., Zhang, Z., *Adv catal*, V.39, (1993), 129.
48. Mc Carthy, T.J., Leig, D.G, Sachtler, W.M.H, "Methylcyclopentane conversion catalysis over zeolite-Y encaged rhodium: A test for the metal-proton adduct model", *J.Catal*, V.159, (1996), 90.
49. Buchholz, T., Wild, U., Muhler, M., Resofzki, Paal, Z., "Hydroisomerisation of n-hexane over Pt/sulfated zirconia: activity, reversible deactivation, and surface analysis", *Appl Catal A*, V.189, (1999), 225.
50. Manoli, J.M., Potvin, C., Muhler, M., Wild, U., Resofszki, Paal, Z., "Evolution of the catalytic activity in Pt/sulfated zirconia catalyts: structure, composition and catalytic properties of the catalyst precursor and the calcined catalyst", *J.Catal*, V.178, (1998), 338.
51. Demerci, U.B., "Kinetic study of n-heptane conversion on sulfated zirconia-supported platinum catalyts : The metal-proton adduct is the active site", Thèse de doctoral Université Louis Pasteur, strasbourg, (2002).
52. Gault, F.G., *Adv catal*, D.D. Elez, and P.B.Werz eds. Academic press.N.Y. V.30, (1981), 1.
53. Van.Broekhoven, E.H., Ponec, "On the importance of multiple bonds in hydrogenolysis by metals. Exchange reactions of cyclopentane and methane with deuterium" V., *J.mol.catal*, V.25, (1984), 109.
54. Issaadi, R., « Comportement catalytique du palladium associé à des supports acides : utilisation de la montmorillonite pontée à l'alumine et au zirconium comme supports », Thèse de doctorat d'état, école nationale polytechnique, Alger, (2001).
55. Tabora, J.E., Davis, R.J., "On the superacidity of sulfated zirconia catalyts for low-temperature isomerization of butane", *J.Am.Chem.Soc*, V.118, (1996), 12240.
56. Wilson, R.D., Barton, D.G., Baetsch, C.D., Iglesia, E., "Reaction and deactivation pathways in xylene isomerization on zirconia modified by tungsten oxide" *J.Catal*, V.194, (2000), 175.
57. Fărcasiu, D., " Reaction mechanisms on liquid and solid acid catalyts. Correlation with acidity." *Catal Lett*, V.71, (2001), 1.

58. Zhuang, Q., Miller, J.M., "ZrO₂/SiO₂ mixed oxides as catalysts for alcohol dehydration", *Appl Catal A*, V.209, (2001), L₁-L₆.
59. Barton, G., Soled, S.L., Meitzner, G.D., Fuentes, G.A., Iglesia, E., "Structural and catalytic characterization of solid acids based on zirconia modified by tungsten oxide", *J.Catal*, V.181, (1999), 57.
60. Larsen, G., Lotero, E., Parra, R.D., *Stud. Surf.Sci.Catal*, V.101, (1996), 543.
61. Larsen, G., Pekkovic, L., "Effect of preparation method and selective poisoning on the performance of platinum supported on tungstenated zirconia", *Appl Catal A*, V.148, (1996), 155.
62. Vaudagna, S.R., Comelli, R.A., Figoli, N.S., "Influence of the tungsten oxide precursor on WO_x-ZrO₂ and Pt/WO_x-ZrO₂ properties", *Appl Catal A*, V.164, (1997), 265.
63. Vaudagna, S.R., Canavese, S.A., Comelli, R.A., Figoli, N.S., "Platinum supported WO_x-ZrO₂: Effect of calcination temperature and tungsten loading", *Appl Catal A*, V.168, (1998), 93.
64. Filimonova, S.V., Nosov, K.V., Scheithauer, M., Knözinger, H., "n-pentane isomerisation Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts: A ¹H and ¹³C NMR study", *J.Catal*, V.198, (2001), 89.
65. Katrib, A., Logie, V., Saurel, N., Werner, P., Hicaire, L., Maire, G., *Surf Scien*, V.754, (1977), 377.
66. Katrib, A., Urfels, L., Maire, G., *Stud.Surf.Sci.Catal*, V.130, (2000), 2363.
67. Katrib, A., Soblzak, J.W., Krawczyk, M., Zommer, L., Benadda, A., Joblowski, A., Maire, G., « Surface studies and catalytic properties of the bifunctional bulk MoO₂ system", *Surf.Int. Anal*, V.34, (2002), 225.
68. Benadda, A., Katrib, A., Barama, A., "Hydroisomerization of n-heptane and dehydration of 2-propanol on MoO₂ (H_x)_{ac}", *Appl catal A*, V.250, (2003), 93.
69. Benadda, A., Katrib, A., Soblzak, J.W., Barama, A., "Hydroisomerization of n-heptane and dehydration of 2-propanol on bulk and supported WO₂(H_x)_{ac} on TiO₂", *Appl Catal A*, in press.
70. Hino, M., Kurashige, M., Arata, K., "Synthesis of a solid acid of tungsta-niobia more active than alumino silicates for decompositions of cumene, ethyl benzene, and toluene", *Catal.Com*, V.5, (2004), 107.
71. Sohn, J.R., Kim, H.W., "Catalytic and surface properties of ZrO₂ modified with sulfur compounds", *J.Mol.Catal*, V.52, (1989), 361.

72. Arata, K., *Adv.Catal*, V.37, (1990), 165.
73. Mortera, C., Cerrato, G., Pinna, F., Signoretto, M., "Crystal phase, spectral features, and catalytic activity of sulfate-doped zirconia systems" *J.Catal*, V.157, (1995), 109.
74. Chen, F.R., Coudurier, G., Joly, J.F., Vedrine, J.C., "Superacid and catalytic properties of sulfated zirconia", *J.Catal*, V.143, (1993), 616.
75. Veiga, M.L., Blanco, Regivallet, M., Mata arjona, A., Rios Gutierrez, E., "Platinum on a sulfated zirconia surface : effects and interactions", *an Quimica*, V.218, (1980).
76. Scurell, M.S., "Conversion of methane ethylene mixtures over sulphate treated zirconia catalysts", *Appl Catal*, V.34, (1987), 109.
77. Arata, K., "Preparation of superacids by metal oxide for reactions of butanes and pentanes", *Appl Catal A*, V.146, (1996), 3.
78. Huang, Y., McCarthy, T.J., Sachtler, M.H. "Preparation and catalytic testing of mesoporous sulfated zirconium dioxide with partially tetragonal wall structure", *Appl catal A*, V.148, (1996), 135.
79. Srinivasan, R., Taulbee, D., Davis, Bott., "The effect of sulfate on the crystal structure of zirconia", *Catal.Lett*, V.9,(1991), 1.
80. Tichit, D., Coq, B., Armendariz, H., Figuera, F., "One step sol-gel synthesis of the sulfated zirconia catalysts",*Catal.Lett*, V.38, (1996), 109.
81. Tanabe, K., Yamaguchi, T., Kakiyama, Mitch, A., *Proc, 8th Int.Cong on Catal, Berlin*, (1984), Dechema, Frankfurt and mainz) V.2, (1984), 601.
82. Arata, K., Hino,M., "Solid catalyst treated with anion : XVIII. Benzoylation of toluene with benzoyl chloride and benzoic anhydride catalysed by solid superacid of sulfate-supported alumina", *Appl Catal*, V.59, (1990), 197.
83. Davies, L., Daza, L., Grange, P., *J.Mater.Sci*, V.20, (1997), 5087.
84. Parera, J.M., "Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion", *Catal Today*, V.15, (1992), 481.
85. Clearfield, A., Serrette, G.P.D., Khazi-Sved, A.H., "Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia", *Catal Today*, V.20, (1994), 295.
86. Babou, F., Coudurier, G., Vedrine, J.C., "Acidic properties of sulfated zirconia : An infrared spectroscopic study", *J.Catal*, V.152, (1995),341.

87. White, R.L., Sikabwe, E.C., Coelho, M.A., Resasco, D.E., "Potential role of penta-coordinated sulfur in the acid site structure of sulfated zirconia" *J.Catal*, V.157, (1995), 755.
88. Laizet, J.B., Soiland, A.K., Leglise, J., Duchet, J.D., "Influence of sulfation and structure of zirconia on catalytic isomerization of n-hexane", *Topics Catal*, V.10, (2000), 89.
89. Nascimento, P., Akkrato pouwv, C., Uszagyani, M., Proc, 10th Int.Cong on Catalysis Budapest (1992), (Cds, Guzzi et al, elsevier), 1185.
90. Gillespie, R.J., Peel, T.E., *Adv.Phys.Org.Chem*, V.9, (1972), 1.
91. Yori, J.C., Luy, J.C., Parera, J.M., *Appl Catal*, "Deactivation of H-modenite and ZrO_2/SO_4^{2-} during n-butane isomerization", V.46, (1989), 103.
92. Kim, S.Y., Goadwin, J.G., Galloway, D., "n-butane isomerization on sulfated zirconia active site heterogeneity and deactivation", *Catal Today*, V.63, (2000), 21.
93. Rish, M., Wolf, E.E., "n-butane and n-pentane isomerization over mesoporous and conventional sulfated zirconia catalysts", *Catal today*, V.62, (2000), 255.
94. Coman, S., Parvulesa, V., Grange, P., "Transformation of C_6 hydrocarbons over sulfated zirconia catalysts", *Appl Catal A*, V.176, (1999), 45.
95. Issaadi, R., Garin, F., Chitour, C.E, Maire, G., "Catalytic behaviour of combined palladium-acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports part I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons", *Appl Catal A*, V.207, (2001), 323-332.
96. Grau, J.M., Parera, J.M., "Single and composite bifunctional catalysts of H-MOR or SO_4^{2-} - ZrO_2 for n-octane hydroisomerization cracking. Influence of the porosity of the acid component", *Appl Catal A*, V.162, (1997), 17.
97. Hsu, C.Y, Heimbuch, C.R, Armes, C.T., Gates, B.C., *J.Chem.Soc.Chem.Comm*, V.22, (1992), 1645.
98. Adeeva, V., deHaan, J.W., Janchen, J., Lei, G.D., "Acid sites in sulfated and metal-promoted zirconium dioxide catalysts", *J.Catal*, V.151, (1995), 364.
99. Miao, C.X., Gao, Z., *Chem.J.Chinese.Uni*, V.18, (1997), 424.
100. Miao, C.X., Hua, W.M., Chen, J.M, Gao, Z., "Studies on SO_4^{2-} promoted mixed oxide superacids", *Catal.Lett*, V.37, (1996), 187.
101. Miao, C.X., Hua, W.M., Chen, J.M., Gao, Z., *Science in china (series B)*, V.39, (1996), 406.

102. Gao, Z., Xia, Y.D, Hua, W.M , Miao, C.X., “New catalysts of SO_4^{2-} - Al_2O_3 - ZrO_2 for n-butane isomerization”, *Topics in Catal.*, V.6, (1998), 101.
103. Xia, Y.D., Hua, W.M., Gao, Z., “A new catalyst for n-butane isomerization: persulfate modified Al_2O_3 - ZrO_2 ”, *Appl Catal*, V.185, (1999), 293.
104. Ocelli, M.L., Shiraldi, D.A., Auroux, A., Keogh, R.A., Davis, B.H., “Effect of copper on the activity of sulfated zirconia catalysts for n-pentane isomerization”, *Appl Catal*, V.209, (2001), 165.
105. Cao, C.J., Hani, S.H., Chen, C.N., Xu, N.P., Mou, C.Y., “Hydroisomerization of n-hexane over gallium promoted-sulfated zirconia” , *Catal Comm*, V.4, (2003), 511.
106. Muller, Gault, F.G., IV Inter Congress on Catal, Moscow, (1968), 15.
107. Wachs, I.E., “Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts”, *Catal Today*, V.27, (1996), 437.
108. Seong, M.J., Dupont, O., Grange,P., “ TiO_2 - SiO_2 mixed oxide modified with H_2SO_4 , I.Characterization of the microstructure of metal oxide sulfate”, *Appl Catal A*,V.208, (2001), 393.
109. Lakshmi, J.L., Timothy R.B.J, Gurgi, M.K., Miller, J.M, “Synthesis, characterization and activity studies of vanadia catalysts supported on sol-gel derived Al_2O_3 - ZrO_2 mixed oxide” *J.Mol.Catal A*, V.152, (2000), 99-110.
110. Miller, J.M, Lakshmi, L.J, “ ^{51}V and ^1H solid-state MAS NMR of vanadia catalysts supported on Al_2O_3 - TiO_2 sol-gel mixed oxide”, *J.Mol.Catal A*, V.144, (1999), 451.
111. Skoog, H.N., “ Principe d’analyse instrumentale”, Edition De Boek université, (2003).
112. Yamaguchi, T., Tanabe, K., *Mater.Chem.Phys*, V.16, (1986), 67.
113. Guevara-Franco, M.L., Andrade, R., Garcia-Alamila, R., Sandoval-Robles, G., Dominguez-esquivel, J.M., “Study of n-hexane isomerization on mixed Al_2O_3 - $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ catalysts”, *Catal.Today*, V.65, (2001), 137-141.
114. Moro-Oka, Y., “The role of acidic properties of metal oxide catalysts in the catalytic oxidation”, *Appl.Catal A*, V.181, (1999), 323-329
115. Morterra, C., Cerato, G., Manuel, C.E., Bolis, V., “On the surface acidity of some sulfate-doped ZrO_2 Catalysts”, *J.Catal*, V.142, (1993), 349.
116. L’homme, G.A., « La contribution des méthodes du génie des réactions chimiques à la conception des mesures cinétiques en catalyse hétérogène », *Industrie chimique belge*, T.35, (1970)

117. Smith, J.M., “Chemical engineering kinetics” Third edition, international student edition Mc Graw-Hill Book Company, (1987).
118. Hua, W., Goeppert, A., Sommer, J., “H/D exchange and isomerization of small alkanes over unpromoted and Al₂O₃-promoted SO₄²⁻/ZrO₂ catalysts”, J.Catal, V.197, (2001), 406.
119. Zhuang, Q., Miller, J.M., “One pot sol-gel synthesis of sulfated ZrO₂-SiO₂ catalysts for alcohol dehydration”, Can.J.Chem, V.79, (2001), 1220.
120. Solomons, C.F., “Chimie organique”, 7^{eme} édition Dunod (2000).

