

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

**« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTÉ DE CHIMIE**



THÈSE de Doctorat en Science

Pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

EN : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique Appliquée**

Présentée Par : **Mme EZZINA MOKRANE**

Thème :

**ACTIVATION ET RÉACTIVITÉ DU N-BUTANE SUR DES
MATÉRIAUX À BASE D'OXYDES MIXTES DE MÉTAUX
DE TRANSITION MASSIQUES ET SUPPORTES**

Soutenue publiquement le : 09 /10/2022, devant le jury composé de :

Mme F. KAOUAH	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme A. BARAMA	Professeur à l'USTHB	Directrice de Thèse
M. A. OUAGUED	Professeur à l'UHBC	Examineur
M. K. EL-MILOUDI	Professeur à l'UHBC	Examineur
Mme N. A. LAOUFI	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mme A. BOUDJEMAA	Directrice de Recherche CRAPC	Examinatrice

« La valeur d'un homme ne se mesure pas à son argent, son statut, ses titres ou ses possessions. La valeur d'un homme réside dans sa personnalité, sa sagesse, sa créativité, son courage, son indépendance et sa maturité ».

Mark W. B. Brinton

A Mon cher époux et mes enfants ...

A mes parents mes frères et sœurs...

A ma belle-famille mes collègues et mes amis.

REMERCIEMENTS

Remerciements

*Je remercie le bon Dieu, de m'avoir donné le courage d'aller jusqu'au bout de ce travail, qui a été réalisé au Laboratoire de recherche des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO) de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B.), sous la direction de Madame **Akila Barama**, Professeur à l'USTHB ; à qui mes remerciements s'adressent tout particulièrement pour son soutien, sa disponibilité et ses précieux conseils. Je tiens donc à la remercier pour avoir encadré cette thèse.*

*Mes sincères remerciements s'adressent à Madame **Farida Kaouah**, Professeur à l'USTHB, pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de présider le jury.*

*Je remercie également, Monsieur **Abdellah Ouagued**, Professeur à L'université de Chlef UHBC, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je m'adresse à Monsieur **Khaled El-Miloudi**, Professeur à l'UHBC, pour lui exprimer mes sincères remerciements, pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*Mes remerciements vont également à madame **Nadia Aïcha LAOUFI**, Professeur à l'USTHB, pour avoir participé à enrichir ce jury.*

*Enfin je remercie vivement Mademoiselle **Amel Boudjemaa** Directrice de recherche au Centre de Recherche en Analyse Physico-Chimique, CRAPC, pour avoir accepté de contribuer à ce jury.*

Je remercie gracieusement l'Université Hassiba Benbouali de Chlef (UHBC), mon organisme employeur, pour avoir pris en charges mes stages et séminaires durant ma formation.

*Sans oublier de remercier particulièrement Monsieur **Hin Yun Taufiq-Yap**, Professeur à TRACAT à l'Université de Putra, Malaisie, et Monsieur **Ludovic Pinard**, Professeur à L'IC2MP à l'Université de Poitier-2, France ; pour avoir eu la gentillesse de m'accueillir au sein de leurs équipes, durant mes séjours de stages de caractérisations et tests catalytiques. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.*

*Je remercie également madame **Siham Barama** pour sa contribution à l'élaboration du manuscrit de cette thèse.*

Mes remerciements vont enfin à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Ezzina Mokrane

SOMMAIRE

Remerciements

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : Étude bibliographique

I. 1 .Introduction.....	6
I.2. Procédés industriels pour la production des oléfines.	7
I.2. 1. Le craquage catalytique.	7
I.2.2. Le vapocraquage de coupes pétrolières.	7
I.2. 3. La déshydrogénation catalytique d’alcane.	8
I.2. 4. La déshydrogénation oxydante.	8
I.2. 4. 1. Les systèmes catalytiques de la déshydrogénation oxydante du n-butane.....	9
I.2. 4. 2. La déshydrogénation oxydante versus la déshydrogénation directe.....	10
I.3. Production industrielle des butènes et du butadiène.	11
I.3. 1. L’activation et réactivité du n-butane en industrie pétrochimique.....	12
I.3. 2. Choix des catalyseurs.	13
I.4. Généralités sur les phosphates.	15
I.4. 1. Répartition géographique des phosphates.	15
I.4.2. Utilisations des phosphates.	16
I.4.3. Propriétés des phosphates.	16
I.4.4. Les catalyseurs de structures bien définies.	17
I.4.5. L’intérêt des systèmes de structure pyrochlore ($A_2B_2O_7$).	17
I.4.6. Comparaison entre Phosphates et pyrophosphates.	18
I.4.6.1. Pyrophosphates de zinc ZrP_2O_7	19
I.4.6.2. Pyrophosphates de titane TiP_2O_7	19
I.4.6.3. Pyrophosphates avec d’autres métaux de transition MP_2O_7	21
I.5. Applications des pyrophosphates en catalyse.....	21
I.5.1. La catalyse	21
I.5.2. La photocatalyse et absorption des UV	22

I.6. Quelques application des pyrophosphates de titane dans la déshydrogénation oxydante du butane catalysée par les $M_x(P_2O_7)_y$	22
I.6.1. Récupération des produits de réaction d'ODH de n-butane et régénération du catalyseur.	23
I.6.2. Caractère multifonctionnel des phases $M^{4+}M^{2+}$ et M^{3+} présentes dans les catalyseurs MPO et mécanisme d'ODH du n-butane.	25
I.7. Conclusion	30

Chapitre II : Synthèses des catalyseurs et techniques expérimentales

II.1. Introduction	32
II.2. Protocole de synthèse des catalyseurs TiP_2O_7 et $M_2P_2O_7$ (M étant : Mg, Mn, Ni, Ba).....	33
II.2.1. Méthode A :.....	33
II.2.2. Méthode B :.....	34
II.2.3. Méthode S :.....	36
II.3. Tests catalytiques.....	36
II.4. Méthodes de calcul des principales grandeurs utilisées.....	38
II.4.1. Bilans de matière du test du n-butane.....	38
II.4.1.1. Les bilans en oxygène	38
II.4.1.2. Le bilan de matière	40
II.4.2. Bilans carbone du test du n-butane	40
II.5. Conclusion.....	41

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs MPO

III.1. Introduction.....	43
III.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs TiPO.....	44
III.2.1. Mesure de surface spécifique et porosité des catalyseurs TiPO	44
III.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) et analyse chimique (ICP-AES)...	46
III.2.3. Caractérisation des catalyseurs TiPO par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).....	50
III.2.4. L'analyse des TiPO par calorimétrie différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG).....	53
III.2.5. Microscopie électronique à balayage et à émission de champ (FE-MEB)	56
III.2.6. Désorption thermo-programmée de l'ammoniac (DTP- NH_3).....	57
III.2.7. Désorption thermo-programmée de CO_2 (DTP- CO_2).....	59

III.3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs $M_2P_2O_7$ (M = Mg, Mn, Ni, Ba), P/M=1.....	60
III.3.1. Mesure de surface spécifique et porosité des M(II)PO-1-B.....	60
III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) et analyse chimique (ICP-AES)	63
III.3.3. Caractérisation des échantillons MPO-1-B par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).....	67
III.3.4. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG) effectuées sur les MPO-1-B.....	70
III.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) des catalyseurs MPO-1-B.....	77
III.3.6. Caractérisation des MPO-1-B par désorption thermo-programmée d'ammoniac (DTP- NH_3).....	78
III.3.7. Caractérisation des MPO-1-B par désorption thermo-programmée de CO_2 (DTP- CO_2).....	81
III.4. Conclusion	84

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

IV.1. Introduction.	86
IV.2. Test catalytique : procédure expérimentale.	86
IV.3. Réactivité des catalyseurs TiPO dans l'ODH du n-butane	87
IV.3.1. Mécanisme réactionnel proposé pour le processus catalytique avec les catalyseurs TiPO.....	93
IV.4. Réactivité des catalyseurs MPO dans l'ODH du n-butane.....	96
IV.4.1. Test catalytique : protocole expérimentale.....	97
IV.4.2. Évolution des performances des pyrophosphates MPO en fonction du temps....	101
IV.5 Conclusion.....	106
IV.5.1. Catalyseurs $Ti^{IV}PO$	106
IV.5.2. Catalyseurs $M^{II}PO$	107

Conclusion générale

Références

Annexes

Résumé de Thèse

Thesis Abstract

ملخص

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Schémas des différents phosphates.....	16
Figure I.2. Représentations des structures des anions phosphatés	18
Figure I.3. Structure idéale des composés cubiques $A^{4+}M^{5+}_2O_7$. Structure mère non modulée de $M^{4+}P_2O_7$	19
Figure I.4. Schéma structural du pyrophosphate de titane	20
Figure I.5. Schéma réactionnel d'ODH du n-butane	27
Figure I.6. Schéma mécanistique de la cinétique d'ODH du n-butane , transformant le n-butane en C4-oléfines sur un catalyseur $VO_x/CeO_2-\gamma Al_2O_3$	27
Figure I.7. Schéma réactionnels possibles pour le n-butane ODH	28
Figure I.8. Schéma réactionnel possible l'ODH du n-butane	30
Figure II.1. Schéma du bâti catalytique utilisé pour la réaction de déshydrogénation oxydante du n-butane à pression atmosphérique	37
Figure.III.1. Isothermes d'adsorption /désorption de N_2 sur les catalyseurs TiPO	45
Figure.III.2. Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons TiPO	49
Figure.III.3. Spectre FTIR des catalyseurs TiPO	51
Figure.III.4. Analyses TG, DTG et profils DSC des échantillons TiPO non-calcinés	55
Figure.III.5. Images MEB des catalyseurs TiPO	57
Figure.III.6. Isothermes d'adsorption /désorption de N_2 sur les catalyseurs M(II)PO-1-B ...	62
Figure.III.7. Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons M(II)PO-1-B...	66
Figure.III.8. Spectre FTIR des catalyseurs M(II)PO-1-B	68
Figure.III.9. L'analyse TG, la dérivés TG (DTG) et profils DSC des échantillons non-calcinés M(II)PO-1-B	71
Figure.III.9.1. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG) effectuées sur l'échantillon MgPO-1-B...	72
Figure.III.9.2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG) effectuées sur l'échantillon MnPO-1-B...	73
Figure.III.9.3. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG) effectuées sur l'échantillon NiPO-1-B...	75
Figure.III.9.4. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG) effectuées sur l'échantillon BaPO-1-B...	76
Figure.III.10. Images MEB des solides catalytiques. En haut NiPO-1-A et MgPO-1-B ...	78

Figure.III.11. Variation de la quantité d'ammoniaque désorbé (μmol de NH_3/g) et de la densité en sites acides (μmol de NH_3/m^2 de surface) en fonction de l'élément métallique M dans les catalyseurs M(II)PO-1-B	80
Figure.III.12. Quantité d'ammoniaque désorbé des surfaces des catalyseurs MPO-1-B	81
Figure.III.13. Quantité de molécules CO_2 désorbées sur les catalyseurs MPO-1-B	83
Figure.III.14. Densité totale en ($\mu\text{mol} / \text{m}^2$) des sites basiques des catalyseurs M(II)PO	83
Figure.IV.1. Évolution de la conversion du n-butane et de la sélectivité en produits de craquage, en butènes et en trans-2-butène sur les catalyseurs TiPO en fonction du temps..	91
Figure.IV.2. Variation de la sélectivité des butènes et des produits de craquage en fonction de la conversion du n-butane sur les catalyseurs TiPO	92
Figure.IV.3. Représentation en deux dimensions des sites actifs sur les catalyseurs pyrophosphates de titane	95
Figure.IV.4. Mécanisme de la réaction ODH du n-butane sur des catalyseurs TiPO	96
Figure.IV.5. Ordre de conversion du n-butane et sélectivité des butènes des catalyseurs MPO-1-B dans l'ODH	101
Figure.IV.6. Conversion catalytique du n-butane des catalyseurs M(II)PO-1-B dans l'ODH	103
Figure.IV.7. Sélectivité des butènes sur les catalyseurs M(II)PO-1-B	104
Figure.IV.8. Sélectivité en butadiène sur les catalyseurs M(II)PO-1-B	104
Figure.IV.9. Sélectivité en iso-butane sur les catalyseurs M(II)PO-1-B	105
Figure.IV.10. Craquage catalytique des catalyseurs M(II)PO-1-B dans l'ODH du n-butane	105

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.I.1. Revue de la littérature des systèmes catalytiques dans l'ODH du butane ...	9
Tableau I.2. Quelques systèmes catalytiques utilisés dans l'ODH du n-butane	13
Tableau I.3. Propriétés des composés C4	24
Tableau.III.1. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs TiPO	46
Tableau.III.2. Paramètres cristallographiques structuraux (DRX) et rapport molaire P/Ti (ICP-AES) des échantillons TiPO	49
Tableau.III.3. Table des attributions des bandes d'adsorption FTIR des solides TiPO ...	52
Tableau.III.4. Résultats de DTP-NH ₃ et la répartition des sites acides en fonction de leur force des échantillons TiPO-2-A, TiPO-2-B1 et TiPO-2-S.....	58
Tableau.III.5. Résultats de la DTP-CO ₂ obtenus avec les échantillons TiPO-2-A, TiPO-2-B1 et TiPO-2-S	59
Tableau. III.6. Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs MPO (M = Mg, Mn, Ni, Ba), P/M=1.....	63
Table III.7. Paramètres structuraux des échantillons MPO-1-B.....	67
Tableau.III.8. Bandes d'adsorption FTIR des solides MPO-1-B et leur attribution selon la littérature	69
Tableau.III.9. Résultats de DTP-NH ₃ et la répartition des sites acides des solides M(II)PO-1-B	79
Tableau.III.10. Résultats de DTP-CO ₂ et la répartition des sites basiques des solides M(II)PO-1-B	82
Tableau.IV.1 .Conversion du n-butane et sélectivités en produits de déshydrogénation, de craquage et d'oxydation obtenues dans l'ODH du n-butane sur les échantillons TiPO-2-A, TiPO-2-B et TiPO-2-S	88
Tableau.IV.2. Résultats de la réactivité : conversion sélectivité et rendement en produits dans la déshydrogénation oxydante du n-butane sur les catalyseurs MPO-1-B (M : Mg, Mn, Ni, Ba)	98

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AT acidité totale en μmol par m^2 de catalyseur ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$);
Acid-f (sites acides faibles) ; **Acid-M** (sites acides moyens) ; **Acid-F** (sites acides Fort) ;
ATD : analyse thermique différentielle.
ATG : analyse thermogravimétrique différentielle.
CPG : chromatographe en phase gazeuse.
Dp : diamètre moyen des pores (Å).
DRX : Diffraction des Rayons X.
DSC : analyse calorimétrique différentielle à balayage.
D_{SBT} : Densité des sites basiques en μmol par m^2 de catalyseur.
DTG : Différentielle Thermogravimétrique.
DTP-CO₂: Thermodésorption du dioxyde de carbone à Température Programmée (CO₂-TPD)
DTP-NH₃ : Thermodésorption de l'ammoniac à Température Programmée (NH₃-TPD)
FTIR : spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.
f : Faible (Weak) < 200 °C
F : Fort (Strong) > 450 °C
M : Moyen (Moderate) 200-450 °C
GN : Gaz Naturel
Méthode - A : méthode de synthèse liquide-solide,
Méthode - B : méthode de synthèse B coprécipitation,
Méthode - S : méthode de synthèse S l'état solide,
MEB : Microscopie Électronique à Balayage.
ICP-AES : spectrométrie d'émission optique par couplage inductif à plasma.
MPO : pyrophosphate de métal (M : Ba, Mg, Mn, Ni, Ti)
ODH : Déshydrogénation Oxydante ou oxydeshydrogénation.
PN : Phosphate Naturel
Q_{NH3} : Quantité d'ammoniaque désorbé en μmol d'ammoniaque par gramme de catalyseur.
Q_{CO2} : Quantité de dioxyde de carbone désorbé en ($\mu\text{mol}/\text{g}$).
Q_{SAT} : Quantité des sites acides totaux en μmol par m^2 de catalyseur.
r_p : rayon du pore (nm)
S_{BET} : surface spécifique déterminé par la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (m^2/g)
θ : Lettre grecque qui représente l'angle de diffraction en degrés (°)
V_m : volume molaire de l'adsorbat liquide (L/mol)
V_p : volume poreux (volume total des pores) (cm^3)
VVH : vitesse volumique horaire **mL/s**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Introduction générale.

Au cours de ces dernières années, la tendance dans le développement du domaine de l'ingénierie industrielle pétrochimique a pris une ampleur considérable, ce qui a permis d'utiliser des matières premières peu coûteuses et assez abondantes dans la nature. Parmi ces matières premières, nous citons le gaz naturel.

Par ailleurs, les réactions d'oxydation partielle, d'oxydéshydrogénation, de reformage ou de combustion des hydrocarbures constituants du gaz naturel (GPL, méthane, éthane, propane, butane...etc.) permettent de transformer l'énergie chimique en énergie thermique (*J. Xiangyu. 2020*), énergie électrique et énergie mécanique utilisées dans la vie courante.

La catalyse, est un vaste sujet qui implique la conversion catalytique associée à un transfert d'énergie en pétrochimie tel que : (i) le reformage des molécules naphthéniques sur le platine et l'alumine en molécules aromatiques (*F. Aberuagba, et al. 1999*) et (ii) le craquage, sur zéolithes, des coupes lourdes en molécules C5, C4, C3 (*N. Gastelu, et al 2019*). Elle jouit donc d'une importance capitale dans les processus réactionnels à l'échelle industrielle, permettant le démarrage et le fonctionnement rapide d'une réaction chimique à hautes et à basses températures. Il est d'usage de distinguer la catalyse homogène de la catalyse hétérogène ; ces procédés permettent d'augmenter la vitesse et le rendement d'une réaction chimique. Ils requièrent une compréhension détaillée des mécanismes réactionnels de toutes les étapes impliquées dans une réaction.

A titre d'exemple de réactions catalytiques, l'Oxydéshydrogénation (ODH) des hydrocarbures (appelée également oxydation ménagée) qui est l'une des plus intéressantes car elle est directe, équilibrée et exothermique et fournit de bons rendements en produits d'oxydation partielle. Par ailleurs, l'ODH se déroule à basses températures et consomme de faibles débits de réactifs gazeux. Ce procédé présente un intérêt économique fort intéressant en termes d'énergie s'il se produit en présence de catalyseurs efficaces et performants.

2. Systèmes catalytiques et réaction d'ODH.

La déshydrogénation oxydante (ODH) des alcanes, en dehors de son caractère exothermique, présente cependant quelques inconvénients comme l'équilibre thermodynamique et la courte vie du catalyseur, due à sa tendance à former rapidement du coke. C'est la raison pour laquelle, le développement de nouveaux matériaux catalytiques avec une ou des structures bien définies capables d'aboutir à une efficacité optimale dans la réactivité de l'ODH des alcanes, constitue un défi à relever.

Depuis une quinzaine d'années, des études ont été menées sur différents matériaux et sur différentes méthodes de synthèse pour améliorer le rendement des réactions de l'ODH qui ne semble pas dépasser les 25% en raison de mécanismes peu sélectifs (*O.N. Krasnobaeva, et al. 2018*). De surcroît, il existerait des formulations catalytiques valables pour les alcènes et d'autres pour les alcanes et dont les mécanismes d'activation sont très différents. Les mécanismes de l'ODH des alcanes dépendent du type de catalyseur et de la profondeur de surface de la chimisorption du réactif, en comptant le nombre d'électrons échangés entre les molécules gazeuses de l'alcane et la surface du catalyseur solide. Les dernières recherches se sont beaucoup intéressées à l'amélioration des performances des catalyseurs de la réaction de l'ODH par l'inclusion de promoteurs (à base de métaux de transition, d'alcalino-terreux, de métaux nobles ou de lanthanides), en utilisant de nouvelles méthodes de préparation ou méthodes classiques améliorées.

Les systèmes catalytiques pyrophosphates ont des propriétés physico-chimiques et texturales très variées. Ils sont capables d'établir des liaisons avec des molécules organiques de différentes tailles. De plus, ces matériaux ont une capacité d'adhérer à des composés organiques présents dans différentes matrices. Les pyrophosphates sont utilisés dans l'oxydeshydrogénation (ODH) du n-butane car ils ont un réseau d'oxygène modérément actif et des propriétés acides modérées, dont la force dépend de la liaison métallique-pyrophosphate et de la méthode de préparation. Plusieurs études bibliographiques ont imaginé la synthèse de catalyseurs pyrophosphates de titane via des méthodes liquide-solide, précipitation et sol-gel et présentant d'excellentes performances catalytiques dans l'ODH du n-butane. Par contre, aucune étude n'a rapporté la synthèse en phase solide par voie sèche ni les méthodes de coprécipitation avec le pyrophosphate de tétra-sodium $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. La synthèse par coprécipitation utilisant du pyrophosphate de sodium est également intéressante et fournit des matériaux à haute réactivité dans l'ODH catalytique de l'isobutène.

3. Concept économique de la réaction ODH du n-butane.

Théoriquement, la réaction d'oxydeshydrogénation du n-butane en butènes et butadiène devrait être l'un des procédés le plus simple pour l'obtention de tous les monomères (éthylène, propylène, isobutène, butènes et butadiène) utilisés dans la fabrication de fibres artificielles et plastiques. L'abondance et le prix relativement bas du n-butane ont généré un intérêt considérable pour sa conversion catalytique en oléfines (importante matière première dans l'industrie pétrochimique). Par ailleurs, l'exploitation industrielle du gaz naturel a permis la disponibilité immédiate en Algérie d'importantes réserves de n-butane liquéfié. De ce fait, le n-

butane est devenu la matière première la plus consommée pour la plupart des industries pétrochimiques algériennes. Dans notre pays, l'intérêt de la réaction d'oxydeshydrogénation du n-butane coïncide avec l'application des mesures de lutte contre la pollution (en limitant les émissions atmosphériques de polluants). L'ODH du n-butane est très importante car c'est actuellement le procédé industriel le plus intéressant pour la production d'oléfines à grande échelle.

4. Objectif de l'étude :

L'objectif de ce travail est l'utilisation de catalyseurs de type pyrophosphates dans l'oxydeshydrogénation du n-butane. Afin de parvenir à une transformation optimale de la réaction de déshydrogénation du n-butane par des catalyseurs pyrophosphates, en passant par une oxydation ménagée des intermédiaires qui pourrait être alors réalisée à des températures peu élevées et avec une meilleure sélectivité.

Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur l'importance du 1,3-butadiène, des butènes et sur les procédés de leur production dans l'industrie. On décrit également, le système catalytique (Ti-P-O) et le schéma de la réaction. Ainsi qu'un bref aperçu sur des matériaux à base de phosphate naturel et des catalyseurs synthétiques à base de phosphate de métaux (MPO).

Le deuxième chapitre, aborde les méthodes de préparation des catalyseurs pyrophosphates de titane et des métaux M (M=Mg, Ni, Mn, Ba dans le cas de notre travail), tout en décrivant les techniques d'analyses physico-chimiques, les paramètres expérimentaux et les conditions du test catalytique. Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées : mesure de l'aire superficielle par la méthode BET, diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie à émission atomique couplé à un plasma inductif (ICP-AES), spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), analyses différentiels thermiques ATD/ATG-DSC, évaluation des propriétés acido-basiques par adsorption-désorption à température programmée de l'ammoniac et du dioxyde de carbone (TPD-NH₃ et TPD-CO₂) et microscopie électronique à balayage (MEB) couplée au rayons X à énergie dispersive (FE-MEB).

Dans le troisième chapitre, sont discutés les résultats des caractérisations physico-chimiques des deux séries de matériaux catalytiques à base de pyrophosphate de titane TiPO et de pyrophosphates de métaux MPO (M= Mg, Mn, Ni, Ba) utilisés dans la réaction d'activation du

n-butane. L'effet de la méthode de préparation et de la nature du métal, sur les propriétés structurales, acido-basiques et morphologiques a été examiné.

Dans le dernier chapitre, sont rapportés les résultats de la réactivité, dans l'oxydéshydrogénation du n-butane, des catalyseurs pyrophosphates de titane et pyrophosphates à base de métaux M (M= Mg, Mn, Ni, Ba) préparés par trois méthodes de synthèse différentes.

Ce manuscrit s'achève par une conclusion générale résumant les principaux résultats de cette étude et quelques perspectives pour poursuivre ultérieurement cette investigation.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter un aperçu des différentes applications en industrie de production des oléfines ainsi que certains principaux résultats reportés dans la littérature portant sur la déshydrogénation oxydante du n-butane. Un aperçu bibliographique général sur les matériaux à bases de pyrophosphates utilisés dans notre étude de recherche, sera détaillé. De plus, quelques principales propositions de mécanismes réactionnels expliquant l'activation et la déshydrogénation oxydante du n-butane, seront également présentés. Enfin, seront listées les propriétés catalytiques des pyrophosphates dans la déshydrogénation oxydante des alcanes légers via leurs méthodes de synthèses.

Le concept de la chimie verte est introduit dans la communauté scientifique très tôt dès le début des années 90' et a été adopté aussitôt comme une nouvelle approche de la chimie contrairement à l'approche « polluer-dépolluer » ; considérée comme la pratique industrielle d'avenir. Nous sommes alors, dans l'obligation d'utilisation des voies et conditions alternatives de synthèse à impact réduit sur l'humanité et l'environnement. Cette nouvelle approche a pour objectifs :

1. La conception éco-compatible des produits chimiques, qui utilise des réactions catalysées, est considérée dans le but d'augmenter la sélectivité et de réduire les déchets chimiques et les émissions de gaz à effet de serre.
2. L'utilisation de la catalyse hétérogène, qui est un moyen des plus efficaces pour la dépollution, rentabilise plusieurs objectifs socio-économiques d'après (*Colonna, P., 2006*). Les différentes étapes en catalyse hétérogène impliquent : (i) l'adsorption des espèces réactifs à la surface du matériau catalyseur, (ii) la réaction des espèces réactifs en surface et (iii) la désorption des produits de réaction. Le processus de l'étape finale de désorption est nécessaire pour la récupération des produits et la régénération du catalyseur selon (*G. W. Roberts et al., 1965*).

L'utilisation des matériaux pyrophosphates en catalyse est l'une des voies qui ont pris un essor formidable au cours de ces dernières décennies. Les catalyseurs phosphatés sont d'une importance majeure dans l'industrie et la recherche, en particulier ceux à base des métaux de transition (Ti, Zr, ...etc.). Ils peuvent être utilisés sous formes cristallines ou amorphes avec des applications souvent différentes en accord avec (*Sebti, et al., 2006*) (*Filippis, et al., 2005*).

Le contrôle de la réactivité du n-butane, et notamment celui de la sélectivité des produits, est un défi qui passe par une bonne connaissance de la nature des sites catalytiques actifs. La détermination de la nature et de l'activité des sites catalytiques dans les matériaux à base de phosphates particulièrement dans la réactivité du n-butane, ont marqué la recherche en catalyse ces dernières décennies.

I.2. Procédés industriels pour la production des oléfines.

La demande en oléfines et plus spécialement des butènes et du 1-3-butadiène, s'accroît sans cesse au cours des dernières années et cette croissance devrait se prolonger dans l'avenir. Une large exploitation du *Gaz Naturel (GN)*, fournit la disponibilité immédiate des alcanes comme matière première. En Algérie, il y a des grandes provisions économiques en n-butane comme gaz naturel liquéfié. En accord avec les impositions des strictes mesures de contrôle de pollution atmosphériques des émissions de benzène. Depuis les années soixante-dix; le *n-butane* devient la matière première préférée pour la plupart des industries. Ainsi les nouvelles capacités de production des oléfines devraient être basées sur le n-butane, en particulier en Algérie.

Actuellement, la production des oléfines en industrie est réalisée selon trois procédés industriels appliqués : le craquage catalytique, le vapocraquage des coupes pétrolières et la déshydrogénation catalytique d'alcanes.

I.2.1. Le craquage catalytique.

Le craquage catalytique est un procédé en phase gazeuse largement connu sous l'abréviation « FCC » (Fluid Catalytic Cracking). Les matériaux catalytiques utilisés sont à base des silices-aluminés dopés par des tamis moléculaires et des terres rares. L'inconvénient majeur du procédé de craquage catalytique est la forte formation de coke imposant une régénération permanente et en boucle du catalyseur à haute température selon les études de (*Wagenaar, W., et al., 1999*) (*Richard S. et al., 1996*).

I.2.2. Le vapocraquage de coupes pétrolières.

Le vapocraquage est le principal procédé de production des alcènes en présence de grandes quantités de vapeur d'eau. Il consiste à casser les molécules de la charge pétrolière, par pyrolyse, pour obtenir des molécules plus petites. Ce procédé est réalisé en deux étapes consécutives correspondant à la pyrolyse et à la séparation des produits formés, sous une pression d'un bar dans des tubes en acier hautement allié en (25 % chrome et 20 % nickel) dans un four chauffé

à une température comprise entre 720 et 850°C (*Muntean, M., 2018*) (*Barak, N., 2004*) (*Jargot, D., et al., 2013*). Plusieurs distillations permettent de séparer les différents alcènes et résidus et le butadiène est récupéré en tête de la colonne à la température de 50°C selon le procédé décrit par (*Muntean, M., 2018*).

Les principaux inconvénients du vapocraquage sont d'une part la forte endothermicité de la réaction et d'autre part la formation importante de coke qui nécessite régulièrement une régénération du catalyseur par passage d'un mélange air-vapeur à une température de l'ordre de 1000°C (*Savova, B., 2009*).

I.2.3. La déshydrogénation catalytique d'alcanes.

La déshydrogénation (DH) est un procédé industriellement qui consiste en une réaction d'extraction de deux atomes d'hydrogène présents dans la molécule de l'alcane. Selon le type de réacteur utilisé, quatre procédés de production d'alcènes (sous-produits) à partir des alcanes légers sont appliqués dans l'industrie (*J. Sattler, et al., 2014*) (*J-H. Carter, et al., 2021*). Parmi les principaux inconvénients de la réalisation de la déshydrogénation, nous citons:

1. L'endothermicité de la réaction (ΔH de l'ordre de 130 kJ/mol) qui se réalise à haute température et à basse pression partielle d'hydrocarbure, imposant l'utilisation de réacteurs très grands et dont le matériau de construction est cher, et la consommation importante d'énergie.
2. La formation de sous-produits tel le méthane et la formation de coke nécessitant la régénération régulière du catalyseur et ainsi une émission importante de CO₂.

I.2.4. La déshydrogénation oxydante.

Un très grand intérêt commercial vis-à-vis de la déshydrogénation catalytique est apparu dernièrement. Afin de produire des alcènes à partir des alcanes légers et vu la demande accrue en oléfines dans l'industrie ; l'utilisation potentielle de cette réserve d'hydrocarbures saturés nécessite la valorisation des catalyseurs actifs et sélectifs pour ces réactions et également nécessite un procédé industriel avec un rendement efficace pour l'obtention de produits chimiques commerciaux intéressants. L'oxydeshydrogénation des alcanes légers tels que l'éthane et le propane, n'est pas un procédé très industrialisé selon la littérature (*Savova, B. 2009*), même s'il est très étudié en recherche ; à cause de nombreux inconvénients relatifs au rendement en alcène qui doit être proche à celui du procédé de déshydrogénation pure selon (*Brazdil, James, F., et al., 2015*) et (*Cavani, F., et al., 1995*), ce qui ne justifie donc pas

l'investissement pour un nouveau procédé en industrie pour l'instant, d'après (Grabowski, R., 2006). La déshydrogénation oxydante a reçu un grand intérêt des chercheurs au cours de ces dernières années, nous allons détailler dans le paragraphe suivant :

I.2.4.1. Les systèmes catalytiques de la déshydrogénation oxydante du n-butane.

Les différents systèmes catalytiques et travaux sur l'ODH des alcanes C4. Sont exposés dans le Tableau.I.1. Les différents rendements et sélectivités dans la déshydrogénation oxydante des alcanes légers selon plusieurs revues ainsi que leurs différents types de catalyseurs mis au point sont aussi reportés.

Tableau.I.1. Revue de la littérature des systèmes catalytiques dans l'ODH du butane.

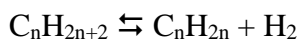
Catalyseurs d'ODH	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Rendement (%)	Réaction d'ODH	Réf
V-Mg-O	540	17	56	10	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	D. Patel, 1988
V-Mg-O	540	59,2	42,9	25	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Chaar, M.A., 1987
V-Al-PO	550	24	60	14	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	López Nieto, J.M., 1998
V-Al-PO	540	39	71,8	28	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Bertus, B.J., 1978
V-Al-PO	540	42	59,5	25	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Ripley, D.L., 1977
V-Al-PO	540	39	51	19	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Bertus, B.J., 1975
V-Al-PO	540	36	49	21	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Bertus, B.J., 1975
V-Al-PO	540	25	58	19	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Walker, D.W., 1980
V-Al-PO	540	18,5	65,4	12	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Harding, W.D., 1993
V-Al-PO	540	25	51	13	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Owens, L., 1992
V-Al-PO	540	25	44	11	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Nicolescu, I.V., 1971
Ti-P-O	530	25	42/TDS* 56	11	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Marcu, I.C., 2003
Ti-P-O	570	21,4	TDS* 69.5	15	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Urlan, F., 2008
Ce-P-O	530	19	TDS* 56	11	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Marcu, I.C., 2002
Sn-P-O	530	19	TDS* 63	12	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Marcu, I.C., 2002
TiVO	550	10,48	48,13	5	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Cam, L.M., 2013
Mo-VMgO	630	34	80	27	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6$	Xue Liu 2017

*TDS, Produits de sélectivité totale de déshydrogénation (butènes et butadiène).

On remarque que parmi les sélectivités les plus élevées et intéressantes, les systèmes TiPO atteignent 69.5% de sélectivité selon (Urlan, F., 2008) ; suite à cette analyse globale de la bibliographie, nous avons choisi de porter notre travail de recherche sur les systèmes catalytiques TiPO.

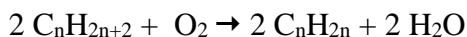
I.2.4.2. La déshydrogénation oxydante versus la déshydrogénation directe.

La thermodynamique de la réaction d'équilibre de formation des alcènes légers (C₂ à C₄), est décrite comme suit:



Il est connu que l'alcane de formule générale C_nH_{2n+2} est favorisé par l'équilibre à basse température et à pression atmosphérique. Cette réaction est endothermique, par exemple pour le n-butane, l'enthalpie de réaction ΔH_r est égale à +134 kJ/mol. Pour déplacer cet équilibre vers la formation du produit, la réaction de transformation de C_nH_{2n+2} doit être effectuée à des températures relativement élevées (de 500 à 650°C) selon les travaux de (*Takita, Y. et al., 1998*) (*Takita, Y. et al., 2005*). Il est vrai que l'utilisation des grandes températures dans la déshydrogénation catalytique présente plusieurs inconvénients (*Kung H.H., 1994*) (*Mamedov, E.A., 1995*), les plus importants sont: (1) la difficulté à contrôler les réactions indésirables qui diminuent la sélectivité (comme le craquage d'hydrocarbures), (2) la formation de coke sur le catalyseur qui diminue l'activité, (3) le caractère hautement endothermique de la réaction est un autre inconvénient dû à la nécessité d'apporter de la chaleur.

Cependant les réactions des alcanes avec l'oxygène sont, d'excellentes alternatives dans la synthèse des alcènes, elles se font selon la stœchiométrie suivante:



La formation d'un produit très stable tel que l'eau rend cette réaction thermodynamiquement favorable (*Moro-oka, Y., et al., 1994*) (*Chaar, M.A., et al., 1988*). Ainsi, en théorie, une conversion presque complète peut être atteinte même à basses températures et hautes pressions, apportant d'énormes avantages du point de vue économique et de l'ingénierie des procédés.

L'oxydeshydrogénation (ODH) présente certains inconvénients (*Satterfield, C.N., et al., 1980*) en raison du caractère exothermique, ce procédé nécessite une attention particulière dans le fonctionnement du réacteur, certaines gammes de composition de charge hydrocarbures/oxygène peuvent être explosives, les produits doivent être suffisamment stables dans les conditions de réaction afin d'être retirés du flux avant qu'ils ne se décomposent ou ne subissent d'autres réactions ultérieures. Bien que, la sélectivité présente également des limites, du fait que la réaction est partiellement irréversible et exothermique, et donc peut être effectuée à des températures très basses, ainsi la formation de coke et de produits de craquage est en réalité insignifiante d'après (*Mamedov, E.A., et al., 1995*) (*Moro-oka, Y., et al., 1994*).

I.3. Production industrielle des butènes et du butadiène.

La production industrielle des oléfines légères, telle que les butènes et butadiènes, est assurée par des procédés lourds de transformation d'hydrocarbures fortement endothermiques, très coûteux et polluants pour l'environnement. C'est pourquoi, de nouvelles voies de synthèse, plus économiques, moins polluantes et dans des conditions de températures beaucoup plus basses sont actuellement développées telle que l'oxydeshydrogénation (ou déshydrogénation oxydante).

Les oléfines sont les molécules les plus utilisées dans l'industrie pétrochimique moderne. Le butène et butadiène constituent des matières de base essentielles à l'industrie chimique ou plastique. Le 1,3-butadiène est utilisé dans la synthèse organique du dinitrile adipique, de l'anhydride maléique et l'anhydride tétrahydrophthalique ; il est aussi employé dans l'industrie d'élastomères pour la fabrication des caoutchoucs synthétiques, des résines thermoplastiques, de l'ABS (acrylonitrile/butadiène/styrène), des émulsions latex styrène-butadiène (peinture et toilage des tapis et moquettes) et comme intermédiaire dans la fabrication du néoprène. Le butène et butadiène sont utilisés également dans la fabrication de carburants pour fusées.

Le 1,3-butadiène est un monomère versatile et un intermédiaire chimique très important dans plusieurs utilisations ; la principale utilisation est l'industrie de polyester et de résine, ces matériaux trouvés dans les bateaux, voitures, trucks et les pipelines ainsi que dans les appareils électriques, en utilisation secondaire les butènes et butadiène sont employés dans l'industrie des peintures, et films plastiques en agriculture ; et finalement le 1,3-butadiène peut être utilisé comme un produit de base de la synthèse du 1,4-butanediol.

I.3.1. L'activation et réactivité du n-butane en industrie pétrochimique.

Les alcanes légers sont facilement obtenus à partir du gaz naturel liquéfié et de pétrole; et fréquemment utilisé comme matière première dans la production des grands intermédiaires pétrochimiques. Des composés précieux comme les alcènes sont produits à partir des processus de déshydrogénation des alcanes légers. L'abondance d'alcanes légers dans le gaz naturel et le pétrole font de ces derniers des sources potentielles pour l'obtention d'alcène ou de leurs dérivés.

Le butane est un excellent exemple de réactivité multifonctionnelle, car son oxydation, déshydrogénation, isomérisation, se produit via plusieurs voies de réaction possibles. L'abondance et le bas prix des alcanes légers, particulièrement le n-butane a généré un intérêt considérable en leur conversion catalytique en oléfines, en industrie pétrolière et pétrochimique. Bien que la fonctionnalisation du butane en présence d'oxygène est réalisable au moyen des catalyseurs, particulièrement l'oxydation sélective et la déshydrogénation oxydante. Le challenge de la conversion des alcanes légers en oléfines respectives est toujours une approche difficile. Leur conversion et leur sélectivité sont limitées par le craquage indésirable due à la température élevée requise, ainsi que le dépôt de coke en ce procédé endothermique réversible qui est la « déshydrogénation oxydante » ou encore « oxydéshydrogénation » (ODH) du n-butane, utilisant l'oxygène de l'air comme agent oxydant. Ce procédé suscite un grand intérêt pour des raisons économiques et écologiques. L'ODH du n-butane largement étudiée en littérature serait très intéressante en industrie et très approprié comme un modèle de réaction industrielle (*H.H. Kung, 1994 ; D. Patel, 1990 ; C. Tellez, 2000 ; M.A Chaar, 1995 ; L.M. Madera, 2002*); en effet, les performances en ODH du n-butane de plusieurs séries de catalyseurs sont comparées aux catalyseurs imprégnés avec dispersion, l'effet du support est aussi discuté ; dans le but de comparer l'activité et la sélectivité (*L.M. Madera, 2002*). En déshydrogénation oxydante du n-butane, l'oxygène moléculaire et le butane réagissent ensemble pour former des butènes et de l'eau. Par conséquent, nous voulons réaliser une réaction globale équilibrée exothermique, ainsi les températures de fonctionnement deviennent possibles en dessous de 600°C (*MOKRANE, E., et al., 2017*).

I.3.2. Choix des catalyseurs.

De nombreuses études sur plusieurs séries de matériaux actifs et sélectifs dans l'activation catalytique du n-butane, rapportées dans la littérature (*Madeira, Luis, M. et al., 2002*), sont reportées dans le Tableau.I.1. Ces différentes études bibliographiques ont permis d'établir que des catalyseurs à base de phosphate tels les VOP, MgPO et AlPO sont de bons candidats pour l'oxydeshydrogénation du n-butane; d'autres travaux bibliographiques sont cités au Tableau.I.2. D'après ce tableau, les matériaux MPO (M: métal de transition) sont moins illustrés et méritent un plus grand intérêt et une recherche approfondi ; c'est pourquoi les catalyseurs MPO ont fait l'objet de nos travaux de recherche.

Tableau I.2. Quelques systèmes catalytiques utilisés dans l'ODH du n-butane (*Madeira, Luis M. 2002*).

Composition catalyseurs	Référence
V-Mg-O	<i>Kung, H.H. 1994, Chaar, M.A. 1988, Téllez, C. 2000</i>
Ni-Mo-O	<i>Cavani, F., 1994, Stepanov, G.A.,1981, Madeira, L.M.P. 1998</i>
Mg-Mo-O	<i>Stepanov, G.A.,1981</i>
Ni-Mo-P-O	<i>Bertus, B.J. 1978.</i>
Mg-Ni-Sn-O	<i>Bertus, B.J. 1975.</i>
Mg-Ni-SO ₄	<i>Ripley D.L. 1977</i>
Ni-P-O	<i>Cavani, F1994.</i>
Ni-Sn-P-K-O	<i>Kimble, J.B 1988.</i>
Ni-Pb-P-K-O	<i>Walker, D.W</i>
V/SiO ₂	<i>Owens L. 1994, Owens L. 1993</i>
V/Al ₂ O ₃	<i>Mamedov, E.A., 1955, Blasco, T.1995, Concepcion, P.1994</i>
Ni-V-Sb-O/Al ₂ O ₃	<i>Rizayev, R.G., 1994</i>

Nous allons détailler quelques uns de ces matériaux catalytiques (cités en Tableau I.2) :

a) Les VMgO.

Dans l'activation et l'oxydeshydrogénation du n-butane, il existe plusieurs travaux antérieurs en relation avec la préparation des catalyseurs à base de vanadium (VMgO) et leurs propriétés dans l'ODH. Les efforts concentrés sur le développement des catalyseurs VMgO performants ont été déployés grâce à l'utilisation de nouvelles méthodes de synthèse et préparation reportées en littérature (*Santacesaria, E., 2004*). Les VMgO sont reconnus comme étant les catalyseurs de base pour la réaction industrielle d'oxydation des alcanes légers à une grande échelle (*Madeira, L. M., 2002*). Cette réaction est hautement importante et est présentée comme étant le seul processus industriel actuellement utilisé.

b) Les VPO.

Le système phosphate de vanadium (VPO), étudié par (A.A. Rownaghi, 2007.), est l'unique catalyseur possédant une sélectivité surprenante dans l'oxydation du n-butane transformé en anhydride maléique selon (*Clearfield, A., 1986 ; Centi, G., 1988*). L'activation du n-butane catalysée au moyen des catalyseurs phosphates et pyrophosphates de vanadium, est appliquée dans plusieurs réacteurs technologiques qui incluent un lit catalytique fixe. Le rendement maximum possible des butènes est limité par les facteurs suivants : (1) une haute énergie d'activation par rapport à la réaction principale et (2) une haute exothermicité de la réaction qui favorise la formation de coke à la surface des catalyseurs et la difficulté de les régénérer.

c) Les MPO.

Le développement antérieur des catalyseurs MPO (M : \forall élément de transition à l'exception du titane) actifs et sélectifs dans la réactivité du n-butane montrent que les meilleurs rendements n'excèdent pas les 20%. Plusieurs challenges ont été employés en littérature pour le développement de systèmes MPO qui ont comme objectif d'augmenter l'activité et la sélectivité en ODH du n-butane.

d) Les TiPO.

Les catalyseurs pyrophosphate de titane (TiPO) synthétisés par des méthodes de réaction liquide-solide, de précipitation et de sol-gel pour la déshydrogénation oxydante catalytique du n-butane, ont montré d'excellentes performances catalytiques pour cette réaction par rapport aux autres catalyseurs rapportés (*Marcu, I.C., 2002*). C'est donc ce type de catalyseur (TiPO)

que nous avons choisi d'étudier au cours de cette recherche ; en utilisant la synthèse en phase solide par voie sèche et les méthodes de coprécipitation avec le pyrophosphate de tétra-sodium $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Cette synthèse est également très intéressante et fournit des matériaux à haute réactivité dans la déshydrogénation oxydante catalytique du n-butane (*MOKRANE, E., et al., 2017*).

I.4. Généralités sur les phosphates.

Le phosphore (P) est un constituant essentiel de toutes les cellules vivantes, c'est un élément largement distribué dans la nature, il est considéré comme l'un des trois constituants fondamentaux de la vie végétale et animale. Le Phosphate Naturel (*PN*) est un terme général employé pour décrire des assemblages minéraux naturels comportant une concentration élevée de minéraux phosphatés (*Boughzala, et al., 2015*).

I.4.1. Répartition géographique des phosphates.

*** Répartition mondiale.**

Les phosphates représentent l'une des substances naturelles les plus commercialisées dans le monde (*Dassamiour, A.R., 2006*). La production des phosphates augmente d'une année à une autre, plus de 40 pays produisent le minerai phosphaté (*Kechiched, R., 2011*), parmi les pays les plus producteurs: les États-Unis d'Amérique, la Chine, l'Algérie, la Tunisie, le Maroc, l'Égypte...etc. (*Van Kauwenbergh, 2010 ; Kechiched, R. 2011*).

*** Répartition en Afrique.**

La production des phosphates issus des mines africaines est remarquable. La découverte des phosphates en Afrique remonte à 1850, découverte faite par l'explorateur/géologue français Philippe Thomas qui a signalé l'existence d'une zone phosphatée au Nord du continent africain, exemple au Nord des chotts du Djerid (grottes) dans l'extrême sud Tunisien. Ces phosphates font partie des zones qui entourent l'Afrique de l'extrême-Est à l'extrême-Ouest, qui va de la Mer Rouge à l'océan Atlantique (*Levainville, et al., 1928*).

*** Répartition en Algérie.**

Le géologue français Philippe Thomas avait découvert l'existence d'une zone phosphatée en Algérie près de la région de Boghari. Les gisements de phosphates ont été reconnus et employés en Algérie systématiquement vers l'année 1850 ; ces minerais phosphatés sont inscrits comme étant des matériaux stratégiques pour l'état atteignant 02 milliards de tonnes se concentrant au niveau du bassin de Djebel Onk-Tébessa (Nord-Est algérien), découvert en 1906 par le géologue Joleau (*Mezghache, Z. et al., 2011*). Par ailleurs, l'exploitation des gisements des minerais phosphatés naturels en Algérie apparaît comme une alternative aux ressources en hydrocarbures (rappelons que l'Algérie est le quatrième producteur mondial d'hydrocarbures depuis 1998).

I.4.2. Utilisations des phosphates.

Les phosphates constituent des composés de base indispensables à toute forme de vie, ils ont des domaines d'applications multiples, dont 80% de la production mondiale est utilisée pour la fabrication d'engrais phosphatés. Les phosphates d'usage non agricole sont utilisés dans l'industrie chimique (détergents, engrais et pesticides), pétrolière (lubrifiant), dans l'alimentation animale et ainsi comme stabilisant dans l'alimentation humaine (*Corbridge., 1974*) (*Prayon., 2009*) (*Kechiched, R., 2011*) (*Dassamiour., 2012*)

I.4.3. Propriétés des phosphates.

L'élément phosphore (^{15}P) appartient au bloc p de la classification périodique des éléments et il peut donc former 03 à 05 liaisons avec d'autres éléments du tableau périodique. On distingue plusieurs familles de phosphates, comme illustré en Figure.I.1: (i) les orthophosphates, (ii) les pyrophosphates, (iii) les métaphosphates, (vi) les polyphosphates et (v) les ultraphosphates (polyphosphates cycliques).

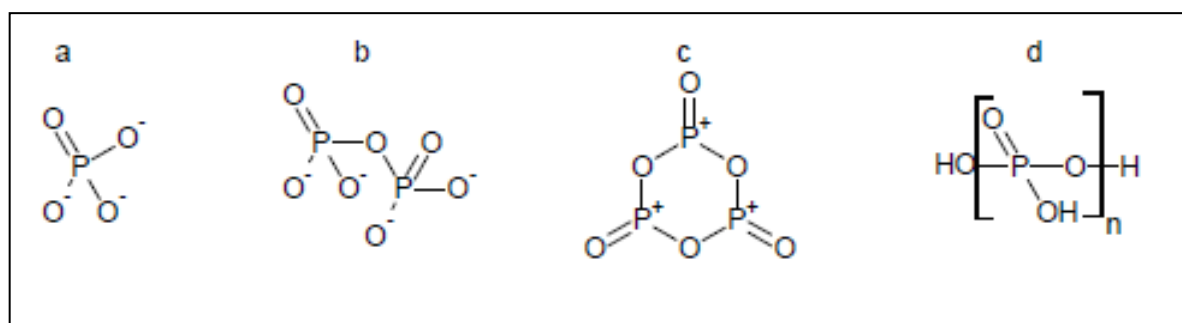


Figure.I.1 : Schémas des différents phosphates:

(a) orthophosphate, (b) pyrophosphate, (c) métaphosphate et (d) polyphosphate.

Certains phosphates se transforment en d'autres, par exemple, la condensation de deux hydrogénophosphates obtenus par traitement thermique, conduit à une perte d'une molécule d'eau et transforme ainsi des phosphates simples en polyphosphates à plus ou moins longue chaîne. Par ailleurs, trois classes de polyphosphates peuvent être considérées : à courte, à longue chaîne ainsi que les cycliques, selon le classement de (*Gard, D. R., et al 2000*).

I.4.4. Les catalyseurs de structures bien définies.

Les catalyseurs de structures bien définies donnent la possibilité d'augmenter la dispersion de l'espèce active au sein d'un catalyseur. Grâce à l'insertion de la phase métallique dans une structure bien définie telle que: (a) la structure pyrochlore $A_2B_2O_7$ hydrocalcite, (b) pérovskite ABO_3 , (c) spinelle AB_2O_4 ou (d) la solution solide de type AO-BO, où A et B sont des éléments compatibles. La forte interaction existant entre les différents éléments de la structure devrait permettre de limiter le frittage de l'espèce active, donc la formation de carbone ou de coke (*Masui, T. et al., 2006*).

La structure bien définie sert de réservoir à l'espèce active, conduisant à l'obtention de sites métalliques bien dispersés, qui est le résultat de fortes interactions existant entre les différents éléments de la structure. L'insertion de l'espèce active dans une structure bien définie présente plusieurs avantages parmi lesquels :

1. L'espèce active est répartie de manière assez homogène et bien dispersée dans la structure, ce qui crée un phénomène de dilution.
2. L'espèce active est en interaction forte avec la structure bien définie, donc moins mobile qu'à la surface d'un support classique.

Ces propriétés devraient donc permettre de limiter la formation de gros agrégats de l'espèce active et favorisent l'homogénéité du système, et par conséquent de diminuer la formation de coke (*Masui, T. et al., 2006*).

I.4.5. L'intérêt des systèmes de structure pyrochlore ($A_2B_2O_7$).

La structure pyrochlore, aussi appelée *oxyde bimétallique* ou *oxyde binaire*, la plus classique est de formule brute du type $A_2B_2O_7$. Elle comporte, en plus de l'oxygène, deux éléments, dont l'un est généralement un alcalino-terreux ou une terre rare et le deuxième qui

représente l'espèce active est un métal noble ou élément de transition. Comparés aux catalyseurs supportés, les systèmes de type pyrochlore de structure $A_2B_2O_7$ bien définie présentent un intérêt, ils concurrencent le catalyseur seul ou supporté en oxydation et oxydation partielle et présentent une meilleure stabilité dans le temps (*Masui, T. et al., 2006*).

I.4.6. Comparaison entre phosphates et pyrophosphates.

L'ion phosphate ou orthophosphate est un anion polyatomique de formule chimique brute (PO_4^{3-}). Il se présente sous la forme d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par les quatre atomes d'oxygène encadrant un atome de phosphore. Un sel de phosphate se forme lorsqu'un cation se lie à l'un des atomes d'oxygène de l'ion phosphate, formant un composé ionique. La plupart des phosphates sont insolubles dans l'eau dans les conditions standards de température et de pression, excepté pour les sels de métaux alcalins comme rapporté par la littérature (*Mezghache, H. et al., 2002*). Des ions polymères des phosphates peuvent se former et exister sous forme stable, par exemple l'ion pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$), comme illustré en Figure.I.2. Ainsi, des molécules de *pyrophosphates*, appelés aussi *diphosphates*, sont issues de la condensation de deux molécules d'orthophosphates, liées entre elles par un atome d'oxygène. Ils constituent ainsi la plus simple forme de phosphate condensé, de la famille comprenant les polyphosphates linéaires, les cyclophosphates et les phosphates réticulés (*Moffat, J. B., 1998*).

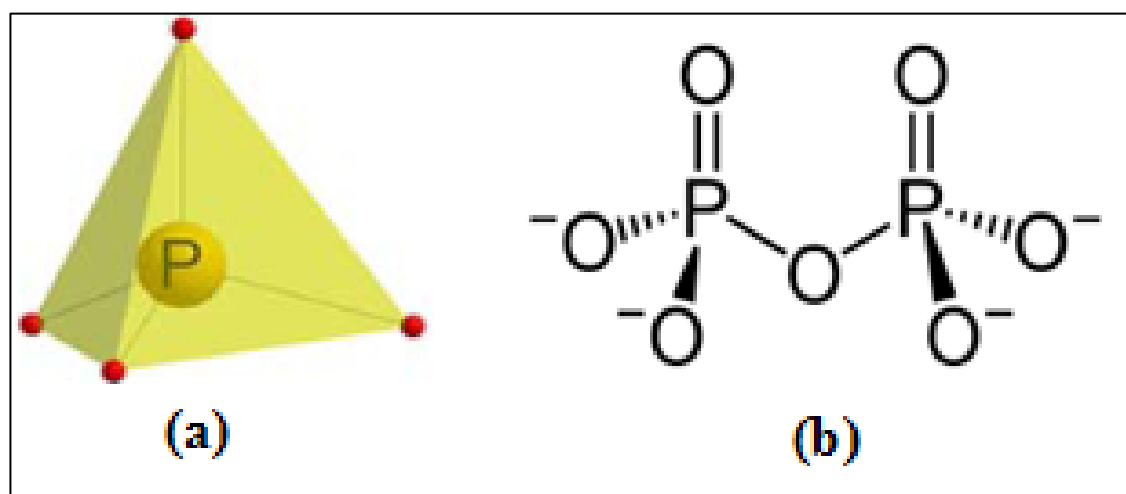


Figure I.2. Représentations des structures des anions phosphatés :

a) anion orthophosphate (PO_4^{3-}) **b)** anion pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$) (*Marcu, I.C., 2002*).

Nous énumérons quelques structures de pyrophosphates :

I.4.6.1. Pyrophosphates de zinc ZrP_2O_7 .

La structure mère non modulée de ZrP_2O_7 (**Figure.I.3.**) composée d'octaèdres ZrO_6 et tétraèdres PO_4 , reliés par des sommets-coins projetés le long d'une direction spatiale $\langle 001 \rangle$ (plans $hkl:001$). La maille unitaire projetée sur la Figure.I.3, est celle détaillée par (*Withers, R.L., et al., 2000*).

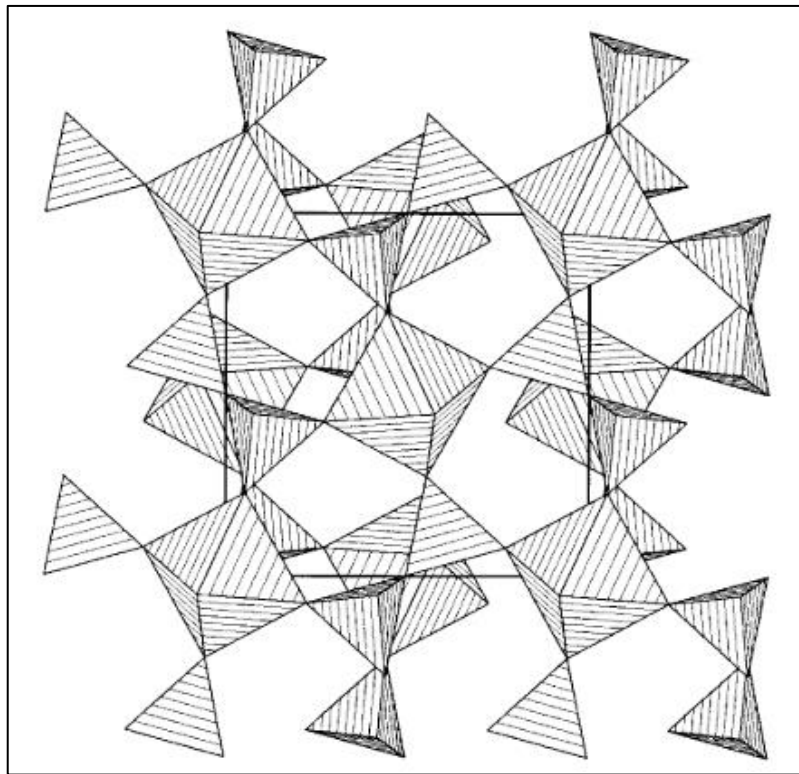


Figure.I.3. Structure idéale des composés cubiques $A^{4+}M^{5-}_2O_7$ (*Korthuis, et al., 1995*).

Structure mère non modulée de $M^{4+}P_2O_7$ (*Withers, R.L., et al., 2000*)

I.4.6.2. Pyrophosphates de titane TiP_2O_7 .

Plusieurs auteurs (*Zhincong Shi et al., 2006*) et (*Marcu, C. et al., 2003*) ont étudié la synthèse et la caractérisation de TiP_2O_7 mésoporeux. La structure du pyrophosphate de titane est décrite comme un réseau cubique, de type NaCl des ions Ti^{4+} et $(P_2O_7)^{4-}$. La structure de

TiP₂O₇ peut être considérée comme un arrangement de sommets d'octaèdres TiO₆ partagés avec des unités de bi-tétraèdres P₂O₇, caractérisé par la présence de tunnels en zigzag croisés délimités par des fenêtres pentagonales, comme le montre la Figure.I.4. Cette structure cristalline fournit de nombreux sites d'échange ionique (*Mokrane, E., et al., 2017*).

La mise au point d'un catalyseur actif et sélectif pyrophosphate est donc un vrai challenge pour la catalyse et inspire de nombreuses recherches y compris le travail présent. Des études sur l'utilisation du diphosphate de titane comme matériau actif d'électrode ont été réalisées ; Ainsi, (*Patoux, S., et al., 2002*) (*Fleisch, H. et al., 1968*), ont étudié l'utilisation de silicates, de sulfates et de phosphates comportant du titane dans son état d'oxydation Ti(IV), comme matériaux actifs d'électrode positive dans des accumulateurs au lithium. Ils ont trouvé que TiP₂O₇ pouvait être un matériau d'électrode positive intéressant pour des batteries au lithium de type Li-Métal. Certains auteurs (*Uebou Y. et al., 2002*) (*Zhincong Shi et al., 2006*) montrent que, dans le diphosphate de titane, seulement 0,6 par unité de lithium Li peut être inséré à un potentiel de 2,6 V par rapport au potentiel du couple (Li/Li⁺). La cinétique d'insertion et d'extraction du lithium au sein de la structure est limitée et l'utilisation de ces composés à des régimes de charge et de décharge est relativement faible (*Zhincong Shi et al., 2006*).

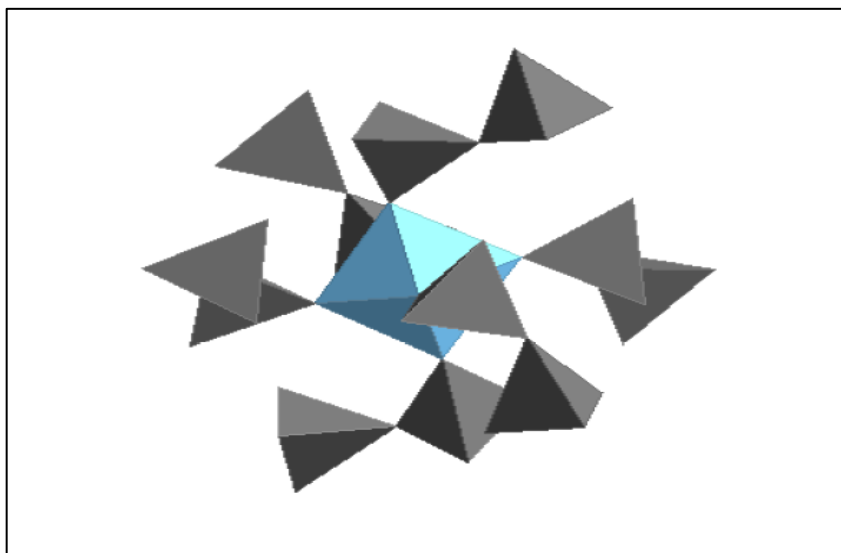


Figure.I.4. Schéma structural du pyrophosphate de titane (*Abouzeid, A., et al., 1996*). L'octaèdre en bleu correspond à l'entité TiO₆, tandis que les tétraèdres doublés en gris représentent les P₂O₇.

I.4.6.3. Pyrophosphates avec d'autres métaux de transition MP_2O_7 .

La structure du pyrophosphate d'élément de transition notée MP_2O_7 , varie d'un élément à un autre. Elle peut être décrite comme un réseau cubique (de type NaCl) ou bien peut être considérée comme un arrangement dans une structure hexagonale compacte, certains métaux de transition favorisent le réseau monoclinique selon les récents travaux de (*Mokrane, E., et al., 2017*).

I.5. Applications des pyrophosphates en catalyse

Les pyrophosphates ont des propriétés particulièrement intéressantes dans les applications industrielles et environnementales. La grande habileté du groupement phosphate à stabiliser les différents états d'oxydation est due à la charge relativement grande du tétraèdre $P_xO_y^{n-}$ qui favorise la formation des squelettes anioniques avec un degré élevé de stabilité mécanique, chimique et thermique (*Edurne, S.L. et al., 2007*). En effet, ces matériaux sont utilisés comme matrices de conditionnement pour les déchets radioactifs et dans les piles à combustible. Aussi comme des matériaux échangeurs d'ion ou adsorbants avec parfois une structure lamellaire. Ils peuvent être utilisés avec succès dans :

I.5.1. La catalyse.

Diverses applications des phosphates dans le domaine de la catalyse ont été abordées en effet, les catalyseurs phosphatés sont d'une importance majeure dans l'industrie et la recherche, en particulier ceux à base d'un métal de transition thermiquement conducteur. Ils peuvent être utilisés sous formes cristallines ou amorphes avec des applications souvent différentes (*Sebti et al., 2006*) (*Filippis, et al., 2005*). Ils ont un réseau d'oxygène modérément actif et des propriétés acides modérées, dont la force dépend de la liaison métallique et de la méthode de préparation. Parmi les catalyseurs phosphatés les plus utilisés en industrie, on peut citer les phosphates d'aluminium, de zirconium, de vanadium, de titane, d'étain, de cérium ainsi que des apatites, des pyrophosphates et des oxynitrides (*Sebti et al., 2006*). Les différentes applications des phosphates en catalyse hétérogène, dans les principales réactions citées en bibliographie (*Haushalter, R.C. et al., 1992*), sont: la déshydratation et la déshydrogénation des alcools, les réactions d'hydrolyse, les réactions d'oxydation et d'aromatization, l'isomérisation et

l'alkylation (*Blanco, 2014*). Ils sont utilisés dans le réarrangement de Beckmann, dans l'oxydation sélective des alcanes légers, et également largement utilisé dans la déshydrogénation oxydante du n-butane (*Clearfield, A., et al., 1986*) (*MOKRANE, E. 2017*).

I.5.2. La photocatalyse et absorption des UV.

Les phosphates présentent une capacité d'adsorption par dégradation photocatalytique des molécules organiques, mais très peu d'études ont été réalisées dans ce sens. En revanche, dans le cas de polluants métalliques, radioactifs ou ioniques à bases de terres rares, les phosphates se sont avérés comme adsorbants intéressants. L'abondance naturelle de ce matériau et les faibles coûts des investissements pourrait offrir une bonne alternative aux autres adsorbants et photocatalyseurs plus coûteux (*Masui, T., et al., 2006*).

I.6. Quelques applications des pyrophosphates de titane dans la déshydrogénation oxydante du butane catalysée par les $M_x(P_2O_7)_y$

L'oxydéshydrogénation (ODH) du n-butane en butènes et butadiène est une réaction d'oxydation sélective (ménagée) qui s'avère l'une des plus chalangeuses des réactions utilisées en industrie jusqu'à nos jours. Elle est souvent employée en industrie pour l'obtention de fibres artificielles et plastiques. L'industrie des polymères tels le polystyrène et l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) repose sur l'oxydéshydrogénation des alcanes et l'oxydéshydrogénation de l'éthyle benzène en styrène et butadiène, cette réaction d'oxydéshydrogénation s'effectue sur des matériaux catalytiques à base de métaux de transition (tels : Co, Ni, Cu, Cr, Ce, V, Zr, Ga, Sb, Zn, Mo et Mn). Cependant, l'inconvénient est le stockage des matériaux catalytiques épuisés peut provoquer de grave dégâts environnementaux à cause de la toxicité des métaux de transition, dans ce sens, l'incorporation de ces métaux sur des matrices pyrophosphates diminue considérablement l'effet polluant et toxique pour l'environnement et augment leurs activités par dispersion du métal en question dans la matrice phosphate (*Bautista, F. M. et al., 2006*). Des résultats importants ont été obtenus sur plusieurs types de catalyseurs parmi eux les phosphates de métaux, ces études ont permis d'avancer dans le contrôle de la réactivité de la déshydrogénation oxydative ODH, par le concept d'isolation des sites actifs (*Gambo, Y., et al., 2021*).

Les catalyseurs utilisés en industrie dans cette réaction sont en grande partie les catalyseurs VMgO et les MPO (*Rownaghi, A.A., 2007*). L'utilisation de nouveaux matériaux hautement

conducteurs de la chaleur comme support (l'oxyde de métal lui-même M_xO_y) des MPO; dans le but d'une meilleure distribution de la chaleur de réaction et développer une température de particules homogènes. Pour opérer à basse conversion du n-butane avec un recyclage des hydrocarbures non convertis (n-butane) est une option envisageable...etc.

Lors d'une oxydéshydrogénation du n-butane, les rapports molaires oxygène/n-butane dans un réacteur souvent rapportés par la littérature sont riches en oxygène, en effet (*Marcu, I.C., et al., 2002*) ont étudié des flux d'oxygène qui varient entre 5 et 6 en volume dans un débit d'entrée total porté à la température de 500 °C ; la variation de l'alimentation en oxygène a été étudiée sans régénération du catalyseur.

I.6.1. Récupération des produits de réaction d'ODH de n-butane et régénération du catalyseur.

La récupération du butadiène (un des produits d'ODH du butane) à partir d'un flux d'un mélange de produits de réaction d'ODH de n-butane, nécessite un procédé de séparation énergétiquement difficile, car le flux mixte d'oléfines C_4 (produits d'ODH du butane) présente des caractéristiques spécifiques qui nécessitent des distillations avec de certaines conditions (température solvant polaire ou apolaire...etc.) et le mélange de flux mixte doit aussi être conditionné.

Le Tableau I.3 montre les propriétés physiques de ces composés qui sont presque identiques à l'exception du grand moment dipolaire du 1-butène. La distillation conventionnelle n'est pas pratique car la volatilité relative des composés C_4 est très proche, cependant, la séparation peut être effectuée en utilisant un solvant polaire approprié pour éliminer sélectivement le butène. L'influence de la polarité peut être exploitée dans cette séparation en "libérant" le composé le plus apolaire (*Prausnitz, J.M. 1969*).

Tableau I.3. Propriétés des composés C4 (*Hacker, D.S. 1986*)

Propriétés	1-butene	1-3-butadiène
Masse moléculaire	56,11	56,09
Température critique (°C)	146,4	152,20
Pression critique (MPa)	4,019	4,329
Volume critique (ml/mol)	4,276	4,083
Moment dipolaire (Debey)	0.34	0,0
Paramètre de Solubilité	4,7504 E04	4,8694 E04

Ainsi, les pratiques industrielles pour la récupération du butadiène utilisent actuellement une distillation extractive avec un éluant tel que l'acétonitrile ou une autre base organique forte pour augmenter la volatilité relative des composés. On peut aussi augmenter l'efficacité de séparation par un mélange de solvant présentant des propriétés polaires proches du butène. Il a déjà été démontré (*Poffenberger, N, et al. 1946*) que l'ammoniac (un gaz polaire) agit comme un solvant efficace pour cette séparation, bien qu'à partir des pressions bien inférieures à sa valeur critique. Son utilisation comme solvant supercritique pour cette séparation serait également envisageable sans sa température critique très élevée (405,45 K) qui favorise la polymérisation du butadiène. Certains auteurs (*Joshi, D.K, et al. 1948*) utilisent alors un mélange supercritique de solvants qui fournit les conditions chimiques ainsi que physiques pour l'extraction la plus efficace du soluté de 1-butène dans le mélange (dans les limites imposées par la stabilité thermique du système). En général, ces solvants utilisés pour la récupération des produits de réaction d'ODH du n-butane, ont tendance à être soit des gaz inorganiques, soit des hydrocarbures légers tels que le dioxyde de carbone, l'ammoniac, l'éthane, l'éthylène ou le propane ; ce concept à la séparation d'hydrocarbures légers tels que le n-butane (*Hacker, D.S. 1986*).

Concernant la régénération des catalyseurs solides après ODH du n-butane, ces catalyseurs sont régénérés par passage d'un mélange air-vapeur d'eau, ou air-oxydes de carbones, à une température identique ou supérieure à celle de la réaction (500°C-650°C). Le phénomène se fait d'une manière directe et continue après chaque temps de réaction.

I.6.2. Caractère multifonctionnel des phases $M^{4+}M^{2+}$ et M^{3+} présentes dans les catalyseurs MPO et mécanisme d'ODH du n-butane.

Les pyrophosphates ont un caractère multifonctionnel telles leurs propriétés redox et acido-basiques. Le rôle essentiel que joue la catalyse bifonctionnelle **redox-acide** dans les grands procédés de conversion des alcanes du raffinage du pétrole et de la pétrochimie. Ainsi les catalyseurs pyrophosphates utilisés en ODH du n-butane comportent deux types de sites actifs et contiennent des :

1. Sites déshydrogénant provenant du métal ;
2. Sites acides protoniques provenant d'oxydes inorganiques ;

Il y a deux concepts de base dans l'oxydation sélective des alcanes légers ; le premier concept élabore que l'oxygène du réseau de certains oxydes de métaux de transition multivalents sert comme agent oxydant sélectif et polyvalent (phénomène redox) que l'oxygène gazeux. Le second concept repose sur l'idée du site d'isolement ou la séparation spatiale des sites actifs entre eux sur la surface des catalyseurs en catalyse hétérogène (*A. A. Rownaghi, 2007*).

Il est connu que l'oxygène du réseau à la surface du catalyseur participe à la déshydrogénation oxydante du n-butane, c'est pourquoi, il est supposé que deux ensembles de couples redox sont considérés dans le mécanisme redox, ces couples sont notés de manière générale M^{2+}/M^{3+} et M^{3+}/M^{4+} . Étant donné que M^{2+} n'est pas stable dans les conditions de réaction, il est très probable que l'échange redox se produise entre M^{3+} et M^{4+} . Les mécanismes proposés dans la réaction d'oxydeshydrogénation du n-butane sur les catalyseurs MPO, ou le butane est adsorbé sur le réseau O^{2-} et M^{4+} pour former l'ion isobuthyl-carbénium et l'ion H^- . Le butène est libéré du butyl-carbénium et un proton reste. L'électron de H^- migre vers M^{4+} pour former M^{3+} et un radical H . L'élimination d'une molécule d'eau de la surface entraîne la formation de OH^- et le radical H pour former un couple redox de (M^{3+}/M^{4+}) . L'élimination d'une molécule d'eau forme une paire de M^{3+} , qui est ensuite oxydé par l'oxygène moléculaire en M^{4+} ,

c'est-à-dire son état d'origine. La réaction montre le craquage du butane. Si le propène est éliminé de l'ion butyl-carbénium adsorbé sur le site fortement acide, un ion méthyl-carbénium reste à la surface. Par la suite, l'ion méthyl-carbénium se recombine avec H^- à partir d'une molécule de méthane. Dans le processus de craquage, l'oxydoréduction des ions M n'est pas nécessaire (*Takita, Y., et al., 2005*).

Dans le mécanisme, la composition optimale des catalyseurs TiPO a toute son importance ; nous nous intéresserons alors au rapport P/Ti. La composition optimale présente un léger excès de phosphore P par rapport à la valeur stœchiométrique du précurseur au Ti, donc il existe un accord général sur le fait qu'un rapport P/Ti légèrement élevé aide à éviter l'oxydation de Ti^{4+} dans TiPO. Il est généralement admis qu'un rapport P/Ti élevé aide à éviter l'oxydation de l'ion pyrophosphate de titane Ti^{4+} . Cependant, l'excès de phosphore influence également la réductibilité du catalyseur.

Pour des catalyseurs VPO, les auteurs (*Cavani et al. 1985*) ont observé que la réductibilité du vanadium et sa ré-oxydabilité diminuent avec l'augmentation du rapport atomique P/V, mais pas de manière parallèle, donc une oxydabilité élevée du catalyseur abaisse la sélectivité, mais une faible réductibilité du catalyseur abaisse l'activité. Ainsi le rapport P/V optimal s'est avéré être compris entre 1,0 et 1,1 selon (*Cavani et al. 1985*) et entre 0.95 et 1.07 selon (*Abbon et al., 1997*).

Le mécanisme de la déshydrogénation oxydante des alcanes légers qu'on propose est basé sur l'arrachement d'hydrogène par un $O\cdot$ radical, mais la haute réactivité du radical $O\cdot$ peut montrer une sélectivité des liaisons C-H au sens statistique, ainsi le groupe méthylénique terminal d'alcane légers réagit presque exclusivement d'après (*Matsuura, I. et al., 1984*) (*Pepera, M.A., et al., 1985*). La Figure.I.5 suivante illustre un schéma réactionnel des produits et sous produits obtenus en ODH du n-butane, selon (*Xue Liu, et al., 2017*).

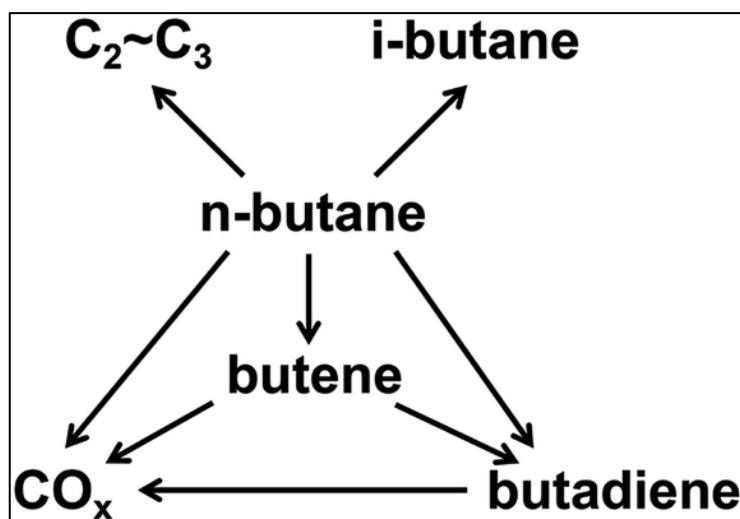


Figure.I.5. Schéma réactionnel d'ODH du n-butane (Xue Liu, et al., 2017)

La comparaison de réactivité des alcanes légers confirme bien que la première étape de la conversion du n-butane est une transformation en 2-butenes, qui peut facilement s'isomériser, due à la surface catalytique acide du catalyseur, et aussi à la présence des allyliques hydrogènes, consécutivement transformé en butadiène. Un mécanisme d'activation via une élimination concertée de deux atomes d'hydrogène. La Figure.I.6 représente un schéma illustrant des mécanismes réactionnels. La Figure.I.6 présente un schéma mécanistique de cinétique de la déshydrogénation oxydative du n-butane en C4-oléfines sur un catalyseur $\text{VO}_x/\text{CeO}_2-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ dans des conditions sans oxygène en phase gazeuse (Rahima A. Lucky et al., 2020).

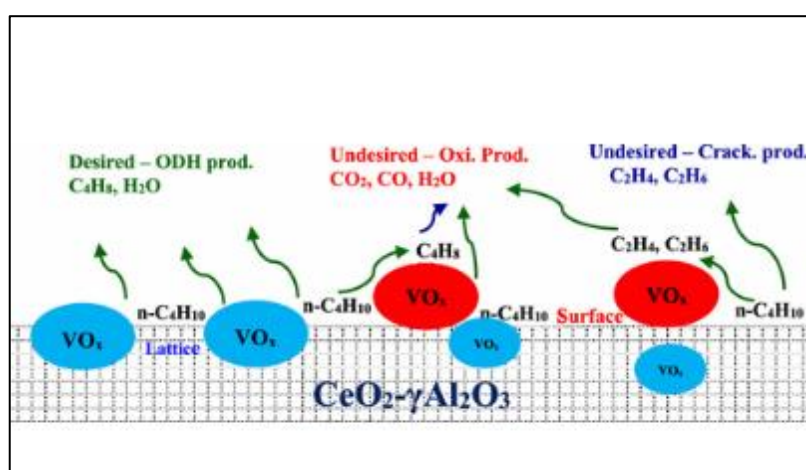


Figure.I.6. Schéma mécanistique de la cinétique d'ODH du n-butane, transformant le n-butane en C4-oléfines sur un catalyseur $\text{VO}_x/\text{CeO}_2-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (Rahima A., Lucky, et al., 2020).

La Figure.I.7 nous aide à comprendre les mécanismes régissant le clivage de la liaison butane C-H à la surface des catalyseurs pyrophosphates selon les travaux de (*Centi et al., 1984*) (*Cavani, F., et al., 2001*). Il est essentiel d'expliquer le caractère multifonctionnel des catalyseurs qui favorisent efficacement les transformations chimiques du n-butane.

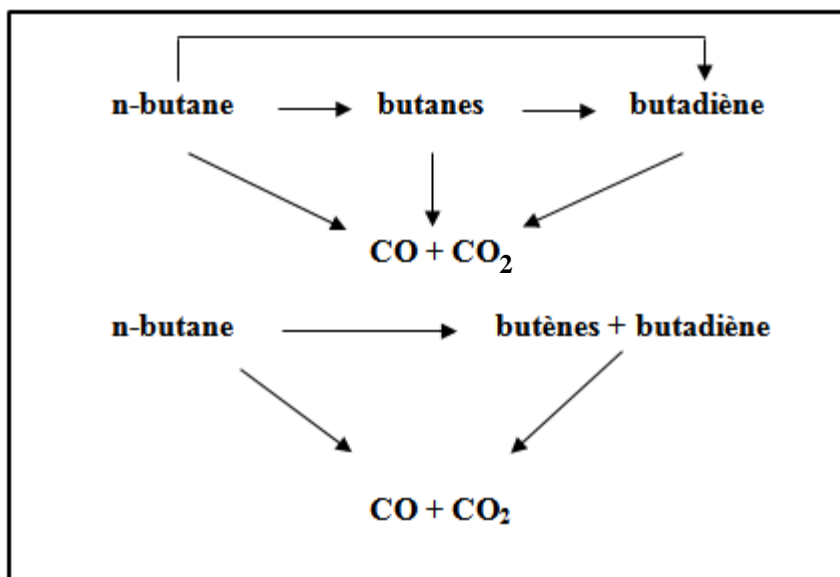
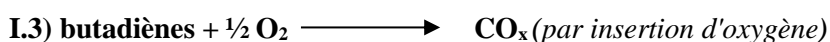
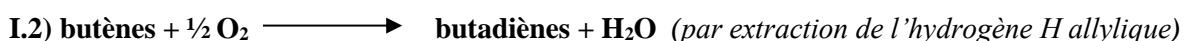
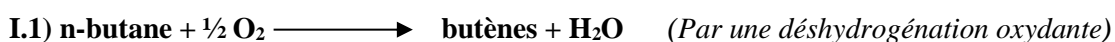


Figure I.7. Schéma réactionnels possibles pour le n-butane ODH (*Centi et al., 1984*) (*Cavani, F., et al., 2001*)

Dans un premier temps, la structure des sites actifs de TiP₂O₇ correspond à des tétraèdres TiO₄ isolés ou à des paires de coins partageant des tétraèdres TiO₄, ce qui pourrait limiter le nombre d'ions oxygène disponibles pour chaque molécule de n-butane adsorbée. (Ou MO₆ octaédrique). L'augmentation de l'acidité favorise à la fois le craquage et l'isomérisation des butènes et l'oxydation du butane se fait via plusieurs voies réactionnelles possibles (Figure I.7) dont déshydrogénation.



Le catalyseur TiPO présente toutes les propriétés multifonctionnelles nécessaires pour transformer le n-butane en butènes et butadiène :

I.(i) les sites acides capables d'activer la paraffine et désorber les produits acides

I.(ii) les sites ODH

I.(iii) les sites d'oxydation allyliques

Le schéma proposé pour l'ODH du n-butane sur les catalyseurs pyrophosphates de titane est représenté sur la Figure I.8. Les butènes sont obtenus grâce aux étapes séquentielles proposées de l'ODH, selon les étapes suivantes :

1. La première étape de l'activation du butane (Figure I.8) semble être la rupture d'une liaison C-H secondaire (c'est l'étape de contrôle du taux de conversion) avec de petites contributions des liaisons C-H primaires. La première liaison C-H à rompre est une liaison méthylène et non une liaison méthyle, car la première est plus faible.
2. La rupture de la liaison C-H peut être hétérolytique, par sites acides et formation d'un carbocation, ou homolytique, avec formation d'un radical alkyle. La présence de paires Ti^{4+} , O^{2-} acide-base à la surface du catalyseur peut également favoriser une dissociation hétérolytique produisant un carbanions ce schéma est une étape de l'oxydation du n-butane en anhydride maléique (A. A. Rownaghi, 2007) (Centi et al., 1984).
3. Il est connu que les intermédiaires oléfiniques sont les premiers produits dans toutes les réactions d'oxydation des alcanes en C3-C5 aux composés oxydés correspondants.

L'état le plus lent, cinétiquement déterminant, est l'ODH du n-butane en butènes. Pour obtenir une sélectivité élevée en butènes, la vitesse de la réaction ODH doit être supérieure à celle de l'oxydation totale par insertion d'oxygène ; en effet, l'intermédiaire oléfinique doit être transformé en un composé diénique et en une autre molécule plus réactive, tels les composés oxygénés, précurseurs du COx et la nature du site actif sur la surface d'un catalyseur TiPO (Cavani, F., et al., 1997). Dans l'ODH du n-butane, le principal problème est d'atteindre une sélectivité élevée dans les produits souhaités. L'utilisation de catalyseurs actifs et sélectifs est nécessaire pour activer la liaison C-H de la paraffine. De plus, le catalyseur doit avoir des

propriétés acides appropriées, afin de pouvoir désorber rapidement le produit, aux réactions de suroxydation (*Chen, B., et al., 2002*).

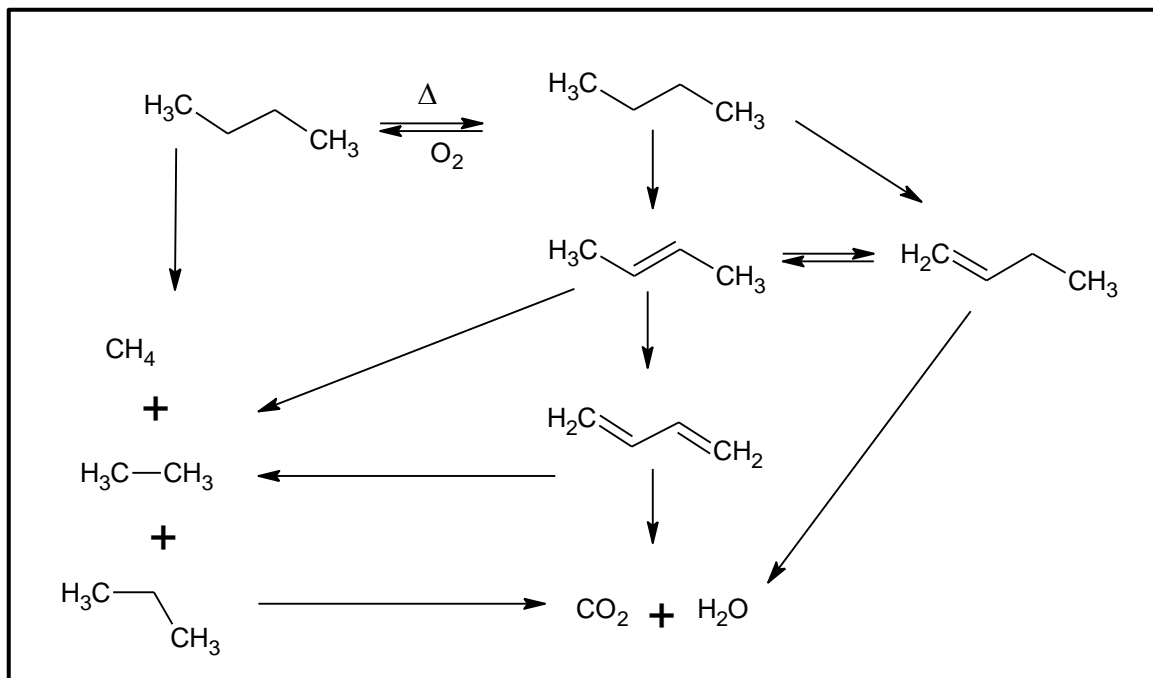


Figure.I.8. : Schéma réactionnel possible l'ODH du n-butane, du mécanisme de (*Centi et al., 1984*) d'oxydation sélective du n-butane en furane, et anhydride maléique.

I.7. Conclusion

A la lumière de ce qui a été évoqué dans cette synthèse bibliographique, nous nous sommes proposé de soutenir une étude précise d'une série de catalyseurs pyrophosphates de métaux dans l'activation et réactivité du n-butane. Ainsi dans le chapitre (II) suivant, nous allons voir toutes les techniques et méthodes de synthèses et caractérisation et celles des tests catalytiques utilisés dans notre travail.

CHAPITRE II
SYNTHÈSES DES
CATALYSEURS ET
CONDITIONS
EXPÉRIMENTALES

II.1 Introduction.

Dans la première partie de ce chapitre, sera reportée la synthèse des catalyseurs pyrophosphates dopés aux métaux tétravalents M(+IV) et divalents M(+II) ; les phases pyrophosphates avec le rapport atomique P/Ti=2 et P/M=1 respectivement, sont synthétisées par trois méthodes de préparation. La première préparation se fait en plusieurs étapes qui consistent à synthétiser un pyrophosphate TiP_2O_7 selon une réaction dite « méthode-A » en utilisant l'acide phosphorique H_3PO_4 (85%) suivi d'un traitement thermique. La deuxième série de catalyseurs pyrophosphates MPO dopés par insertion d'un élément tétravalent M(+IV) et un élément métallique divalent noté M(+II) sont élaborés par la méthode de synthèse de co-précipitation dite « méthode-B ». Cette méthode est divisée en deux parties : (i) catalyseurs préparés par méthode-B-1 (synthèse par coprécipitation), à base de phases pyrophosphates TiPO-2-B1 et MPO-1-B (avec M(+II) = Mg(+II), Mn(+II), Ni(+II) et Ba(+II)), (ii) catalyseur à base de pyrophosphate de titane qui sera noté TiPO-2-B2, préparé par méthode-B-2 (utilisant le même protocole de la méthode-B-1 avec un autre co-précipitant). La troisième préparation notée TiPO-S correspond à un catalyseur pyrophosphate au Ti(+IV) préparé par synthèse solide-solide. L'ensemble des catalyseurs, préparés par les trois méthodes, seront testés dans la réaction d'oxydéshydrogénation du n-butane. Les phases élaborées pour une formulation chimique de type $M_2P_2O_7$ avec un rapport P/M=1 devraient en principe être pures, mais les caractérisations physico-chimiques détaillées dans ce chapitre ont révélé la présence de traces de phases secondaires. L'effet de l'élément métallique divalent M est étudié ainsi que son impact sur la performance catalytique en ODH du n-butane.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques physicochimiques d'analyse qui ont permis la caractérisation des catalyseurs pyrophosphates de titane et de métaux (MPO) indispensables à la détermination des propriétés structurales et texturales. Ces caractérisations permettront d'expliquer les propriétés catalytiques ; nous exposons également les montages expérimentaux des tests catalytiques étudiés dans ce présent travail de recherche ainsi que les conditions opératoires employées lors des tests catalytiques.

Enfin, dans la troisième partie du chapitre, nous citerons les méthodes et formules de calculs des conversions et sélectivités catalytiques ainsi que les bilans réactionnels nécessaires pour l'exploitation des résultats.

II.2. Protocole de synthèse des catalyseurs TiP_2O_7 et $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (M étant : Mg, Mn, Ni, Ba).

Les pyrophosphates de métaux divalent et tétravalent (notés MPO avec des rapports molaire P/M=2 et P/M=1) ont été préparés en utilisant trois méthodes de synthèse différentes. Les catalyseurs sont dénommés MPO-X-Y (« M » étant le métal dopant, 'X' étant le rapport atomique P/M, il est volontairement omis lorsqu'il est égale à 1, 'Y' étant la méthode de synthèse). Les méthodes utilisées lors de ce travail de recherche sont énumérées comme suit :

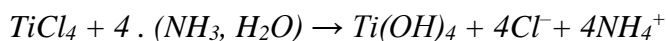
1. Méthode liquide-solide (notée méthode-A) pour l'obtention de catalyseurs qui seront nommés MPO-X-A.
2. Méthode coprécipitation (notée méthode-B) pour l'obtention de catalyseurs qui seront nommés MPO-X-B.
3. Méthode phase solide (notée méthode-S) pour l'obtention de catalyseurs qui seront nommés MPO-X-S.

La majorité des échantillons MPO obtenus sont des poudres fines de couleur blanche. Le protocole de synthèse par différentes méthodes est décrit en détails :

II.2.1. Méthode-A :

Cette technique a été élaborée souvent par la littérature, nous l'avons reproduite pour l'utiliser à titre comparatif aux deux autres méthodes de synthèse ; elle s'est faite pour la préparation d'un catalyseur à base d'un métal tétravalents M(+IV), le choix s'est porté sur Ti(+IV) ; sa préparation s'effectue en plusieurs étapes comme suit :

1. Nous avons tout d'abord procédé à la synthèse des oxydes de métaux TiO_2 ; par coprécipitation des hydroxydes $\text{Ti}(\text{OH})_4$ suivit d'une calcination. Dans la première étape, l'oxyde de métal tétravalent, ici le titane TiO_2 a été préparé par un procédé de précipitation du précurseur d'hydroxyde de titane $\text{Ti}(\text{OH})_4$ à partir du tétrachlorure de titane TiCl_4 (Merck 99%), selon un protocole classique cité dans la littérature (*Huang C-L., Cheng, S., 1990*) selon la réaction suivante :



2. Dans la seconde étape, le gel d'hydroxyde de titane $Ti(OH)_4$ obtenu a été calciné à la température de $450^\circ C$ sous air pendant 04 heures (*Jimenez, A., Romero, M., 2013*). Ensuite, le mélange de dioxyde de titane synthétisé a été dispersé dans de l'eau bidistillée ultra-pure avec une quantité appropriée d'acide phosphorique H_3PO_4 (85%) pendant deux heures, à l'aide d'un agitateur comme le mentionne (*Marcu, I.C., et al 2002 ; Marcu, I.C., et al 2003*).

3. Le mélange obtenu est maintenu à l'étuve à la température de $120^\circ C$ pendant une nuit (12 heures). Le précurseur obtenu a été broyé et calciné à l'air à $600^\circ C$ pendant 03 heures. Ainsi la formation de particules de pyrophosphate de titane est décrite par l'équation suivante:



II.2.2. Méthode-B :

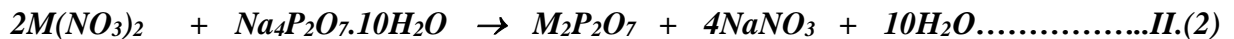
La série de catalyseurs préparés par méthode B a été élaborée selon deux protocoles différents (protocole B1 et protocole B2), résumée comme suit :

- **Protocole de la méthode B**

Cette méthode, notée « méthode B », est utilisée dans la synthèse des pyrophosphates de métaux divalents et d'un métal tétravalent, suivant notre objectif de recherche. A titre d'exemple, les différentes étapes suivies pour la synthèse des pyrophosphates de métaux divalents, sont décrites comme suit:

1. Une solution de pyrophosphate de sodium $Na_4P_2O_7$ de concentration 0,1 M a été ajoutée goutte à goutte à chacune des solutions de nitrates $Mg(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, de concentration 0,1M chacune. Chaque mélange, composé de $Na_4P_2O_7$ et solution de nitrate métallique, est en proportion stœchiométrique équivalente (rapport de concentration (nitrate de M) / $Na_4P_2O_7 = 2$).

2. L'étape d'hydrolyse de cette préparation est considérée comme une réaction électrostatique entre les ions (M^{2+}) et les ions phosphates ($P_2O_7^{4-}$) en accord avec la littérature (*Takita, Y et al., 1998*). La réaction faisant intervenir les interactions électrostatiques entre les ions M^{2+} et les ions $P_2O_7^{4-}$ conduisant à la formation de $M_2P_2O_7$, est exprimée de la manière suivante:



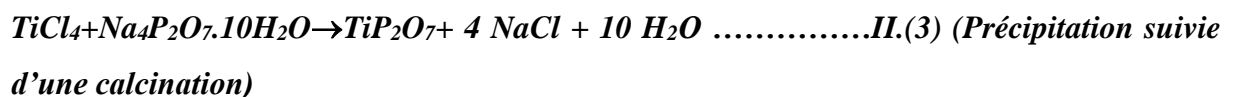
(Précipitation suivie d'une calcination)

Les échantillons obtenus par la méthode B sont notés MPO-1-B et correspondent à des poudres fines de couleur blanche, à l'exception du catalyseur NiPO-1-B qui est de couleur marron très clair. Chaque échantillon calciné est pressé sous forme de pastilles puis ces dernières sont broyées et tamisées pour obtenir des granulés de dimensions qui varient de 20 à 40 Mesh.

• *Protocole des méthodes B1 et B2*

Ces méthodes ont été réalisées dans la préparation des catalyseurs TiPO-2-B1 et TiPO-2-B2. Les différentes étapes sont résumées comme suit :

1. Nous avons ajouté dans deux dispositifs différents goutte à goutte une solution 0,1 M de pyrophosphate de sodium $Na_4P_2O_7$ à une solution acidifiée de tétrachlorure de titane $TiCl_4$ (Merck 99%) de concentration (0,1 M), en proportions stœchiométriques équivalentes, puis le mélange est laissé sous forte agitation pendant une quinzaine de minutes.
2. A ce nouveau mélange, a été ajouté de l'acide chlorhydrique (**méthode B1**) et de l'acide lactique (**méthode B2**). Le pH est ajusté à l'aide de l'ajout d'une solution d'acide nitrique jusqu'à l'obtention du pH = 6.
3. Le précipité obtenu a été centrifugé, filtré et lavé avec de l'eau bidistillée ultra-pure et séché pendant une nuit (12 heures). Les solides obtenus ont été broyés puis calcinés sous air à 600°C pendant 3 heures (*Takita, et al., 1998-2005*) (*Al-Zahrani, S. M. et al., 2000*).
4. L'échantillon obtenu par la méthode B1 est noté TiPO-2-B1 et celui obtenu par la méthode B2 est noté TiPO-2-B2. Dans cette synthèse, l'hydrolyse est considérée comme une réaction électrostatique entre les ions titane (Ti^{4+}) et les ions phosphates ($P_2O_7^{4-}$) et peut être exprimée comme indiquée dans la réaction ci-dessous :



II.2.3. Méthode-S :

Une masse de dioxyde de titane TiO_2 est additionnée, en quantités stœchiométriques appropriées, à une masse d'hydrogénophosphate de diammonium $(NH_4)_2HPO_4$ pour une réaction à l'état solide (un broyage manuel des poudres). Le mélange est broyé vigoureusement dans un mortier d'agate pendant 20 minutes, il est mis ensuite pour un séchage dans une étuve préalablement programmée à la température de $120^\circ C$ pour une durée d'une semaine (7 jours) afin de s'assurer du dégagement total des gaz. Pour finir, le mélange est calciné dans un four de calcination sous air à une température de $600^\circ C$ pendant 03 heures. Cette synthèse utilisée pour l'obtention de phases pyrophosphates pures a été très peu élaborée en littérature (*Ben Ayed, F.K., et al., 2006*) (*Seyyidoğlu, S. M. et al., 2007*) (*Mahamoud, H.B., et al., 2011*), compte tenu que, seule cette méthode aboutie au dégagement du gaz ammoniac, c'est pourquoi, un séchage de 07 jours a été envisagé et des précautions draconiennes ont été employées. La réaction de synthèse est décrite comme suit :



II.3. Tests catalytiques

La réaction catalytique est effectuée dans un réacteur tubulaire en quartz, avec un lit fixe de catalyseur en courant descendant du mélange réactionnel à la pression atmosphérique. Le lit catalytique déposé sur de la laine de quartz est de 2 cm^3 et le diamètre intérieur du réacteur est de 20 mm. Avant tout test catalytique, les catalyseurs sont pastillés sous $1,5 \text{ tonne/cm}^2$ et tamisés entre 0,2 et 0,4 mm, ceci afin de réduire les pertes de charges à travers le lit catalytique. La température de réaction a été mesurée avec un thermocouple Pt-Pt/Rh, celle du four a été contrôlée avec un thermocouple chromel-alumel fixé à l'extérieur du réacteur. Le mélange réactionnel est constitué de n-butane et d'air. La limite supérieure du rapport air/n-butane utilisée a été fixée à 5. Les débits ont été contrôlés par des valves fines, et mesurés avec des débitmètres capillaires.

Dans les conditions standards, le catalyseur est chauffé de la température ambiante à la température de réaction sous courant de réactifs. Après une heure de stabilisation à la température de réaction, la première analyse des produits est faite. Les catalyseurs sont testés avec le même temps de contact de 3,6 s (VVH par rapport au n-butane de 6794 h^{-1}), un rapport molaire air/n-butane égal à 5 et une température de réaction $500^\circ C$. La Figure.II.2 donne un schéma détaillé du dispositif catalytique qui a permis de tester la réactivité des solides dans la

réaction de conversion du n-butane. Le montage ci-dessous (Figure II.2) est donc constitué d'un chromatographe « Perkin Elmer Autosystem XL » (provenance USA) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et un TCD, connecté à une colonne capillaire HP-PONA (de dimensions : 50 m 0,2 mm 0,5 mm ; J&W Scientific).

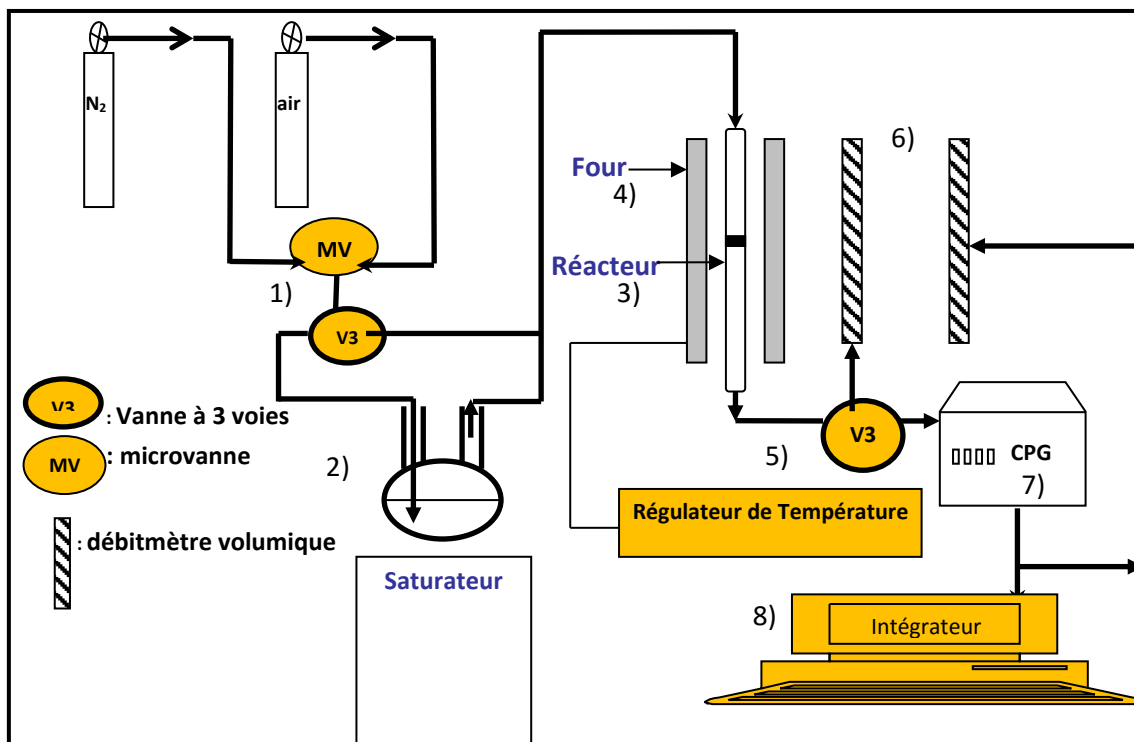


Figure II.2. Schéma du bâti catalytique utilisé pour la réaction de déshydrogénation oxydante du n-butane à pression atmosphérique (laboratoire : LMCCCO-USTHB)

Le bâti expérimental catalytique (Figure.II.2) est composé de :

- 1) Une arrivée d'air (N₂/O₂), d'hydrogène (H₂) ou d'azote (N₂) muni d'une microvanne.
- 2) Un saturateur longeant dans un bain de glace.
- 3) Un réacteur tubulaire en pyrex.
- 4) Un four muni d'un programmeur de température (chauffage du réacteur).
- 5) Une sortie vers le chromatographe.
- 6) Deux débitmètres (contrôle du débit).
- 7) Un chromatographe en phase gazeuse.
- 8) Un intégrateur.

II.4. Méthodes de calcul des principales grandeurs utilisées.

L'exploitation des résultats se fait grâce aux calculs de la conversion du substrat n-butane et la sélectivité est calculée en produits d'oxydeshydrogénation, en butènes et en butadiènes.

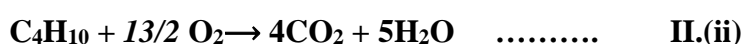
Les coefficients de réponse de chaque gaz ont été calculés en effectuant des analyses de mélanges étalons de quantités connus. Des mesures de débits, ramenés dans les conditions normales de température et de pression, permettent de déterminer le débit molaire des gaz en entrée et en sortie de réacteur sont régulièrement effectuées. Les calculs sont établis en négligeant la formation de produits oxygénés lors de la réaction dans la mesure où ces derniers sont présents à l'état de traces.

II.4.1. Bilans de matière du test du n-butane

Les principales grandeurs calculées sont la conversion du réactif, les sélectivités et rendements (molaires et carbonés) des différents produits obtenus, les bilans molaires en carbone et produits ainsi que les vitesses de disparition du réactif et d'apparition des produits.

II.4.1.1. Les bilans en oxygène :

En supposant les équations de réactions suivantes :



Le bilan d'oxygène est calculé à partir des équations (*MOKRANE, E., et al., 2017*) ci-dessus, comme suit :

$$\text{Bilan Oxygène} = \frac{\frac{1}{2} \text{NC}_4\text{H}_8 + \frac{13}{8} \text{NCO}_2 + \frac{9}{8} \text{NCO}}{\text{NOXi} - \text{NOXf}} \cdot 100 \quad (\text{II.5})$$

La conversion catalytique (en pourcentage) est calculée comme suit :

Conversion(%)

$$= 100 \cdot \left(1 - \frac{\text{nombre de moles de réactif dans le condensat}}{\text{nombre de moles de réactif introduites}} \right) \quad (\text{II.6})$$

Les différents paramètres en catalyse, sont définis comme suit :

Sélectivité carbone d'un produit p (%)

$$= 100. K_p. \frac{\text{nombre de moles de produit P formé}}{\text{nombre de moles du réactif qui a réagi}} \quad (\text{II. 7})$$

$$K_p = \frac{\text{nombre d'atome de carbone dans le produit}}{\text{nombre d'atome de carbone du réactif}} \quad (\text{II. 8})$$

Sélectivité molaire d'un produit p (%)

$$= 100. \frac{\text{nombre de moles de produit P formé}}{\text{nombre de moles du réactif qui a réagi}} \quad (\text{II. 9})$$

(II. 9)

$$\text{Rendement molaire ou carbone R(\%)} = \text{Conversion (\%)} \cdot \text{Sélectivité(\%)} \quad (\text{II. 10})$$

$$\text{Bilan carbone global (\%)} = \sum \text{rendement (\%)} \quad (\text{II. 11})$$

$$\text{Bilan carbone produits (\%)} = \frac{\text{Bilan carbone global (\%)}}{\text{conversion (\%)}} \quad (\text{II. 12})$$

$$\text{Bilan carbone produits (\%)} = \frac{\sum \text{rendement (\%)}}{\text{conversion (\%)}} \quad (\text{II. 13})$$

Les vitesses de réactions (r_i) sont calculées à partir d'un bilan de matière sur un réacteur, selon les deux équations suivantes:

$$r_i = \frac{F_a}{m. S} \cdot (-\ln(1 - x)) \quad (\text{II. 14})$$

$$F_a = \frac{P}{R. T} \cdot Q \quad (\text{II. 15})$$

Avec

p : pression partielle en réactif (n-butane ou O₂) multipliée par la pression totale (P_{atm}) [Pa],

Q : débit total de la phase gaz [m³.s⁻¹]

R : la constante des gaz parfait (8,314) [J.K⁻¹.mol⁻¹]

T : la température de la réaction (soit 773 K) [K]

X : conversion ou rendement d'ODH

M : masse du catalyseur [g]

S : surface spécifique du catalyseur [m². g⁻¹]

II.4.1.2. Le bilan de matière :

Le calcul des sélectivités se fait selon l'équation suivante:

$$\text{Sélectivité. } X = \frac{x N_x}{4(N_{iC4H10} - N_{fC4H10})} \cdot 100 \quad (\text{II.16})$$

Avec : *Sélectivité. X* : est la sélectivité d'un produit C_xD_y contenant x atomes de carbone est défini de la manière, *N_x*, le nombre de moles de produits C_xD_y formées, *N_{iC4H10}* est le nombre de moles de n-butane entrant dans le réacteur (état initial) et *N_{fC4H10}* est le nombre de moles de n-butane en sortie de réacteur (état final).

Le rendement en produit X est donné par la relation suivante:

$$\text{rendement. } X = \frac{\text{conversion. selectivit}}{100} \quad (\text{II.17})$$

II.4.2. Bilans carbone du test du n-butane

Pour chaque analyse, la validité des résultats a été vérifiée par le calcul des bilans carbone (BC) et produits (BP) selon les équations suivantes :

$$\text{BC} = \frac{\text{moles d'atomes de carbones finales}}{\text{moles d'atomes de carbones initiales}} \cdot 100 \quad (\text{II.18})$$

$$BP = \frac{\text{moles d'atomes de produits}}{\text{moles d'atomes de carbones (C4H10 entrée - C4H10 sortie)}} \cdot 100 \quad (\text{II.19})$$

II.5. Conclusion.

En conclusion ici ont été listés les différentes méthodes et protocoles de synthèse suivit des conditions expérimentales du teste catalytique (d'oxydeshydrogénation du n-butane) de notre travail. Dans le chapitre suivant (Chap.III) est présentée l'étude des caractérisations physicochimiques de deux séries de catalyseurs pyrophosphates de métaux dans l'ODH du n-butane.

CHAPITRE III
CARACTÉRISATION DES
CATALYSEURS
PYROPHOSPHATES DE
MÉTAUX MPO

III.1. Introduction.

Ce chapitre sera consacré aux caractérisations physico-chimiques des deux séries de matériaux catalytiques de type pyrophosphates synthétisés par différentes méthodes. L'objectif principal de ce chapitre est de déterminer :

- Les phases cristallines formées, leurs structures ainsi que les groupements vibrationnels prédominants dans ces phases.
- Les propriétés acido-basiques de surface et la nature des sites acides et/ou basiques (forts, moyens ou faibles) capables d'activer la molécule du n-butane et orienter la réaction vers la formation des produits de déshydrogénation.

Rappelons que les catalyseurs, décrits au chapitre II, sont : (i) TiPO-2-Y (rapport Ti/P=2) et (ii) MPO-1-Y (M= Mg, Mn, Ni, Ba et rapport P/M=1) où Y est la méthode de synthèse utilisée. Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées :

1. Mesure de la surface spécifique par la technique BET ;
2. Diffraction des rayons X (DRX) ;
3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) ;
4. Analyse thermogravimétrique différentielle DSC couplée à l'ATG ;
5. Analyse élémentaire spectrométrie plasma à couplage inductif (ICP) ;
6. Thermodésorption de l'ammoniac à température programmée (DTP-NH₃) ;
7. Thermodésorption du dioxyde de carbone à température programmée (DTP-CO₂) ;

Le plan de ce chapitre se divise en deux principales parties :

- a) Caractérisations physicochimiques des catalyseurs TiPO préparés par les trois méthodes (liquide-solide, coprécipitation et à l'état solide)
- b) Caractérisations des catalyseurs MPO (M= Mg, Mn, Ni, Ba) préparés par coprécipitation.

III.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs TiPO

Cette série comporte trois catalyseurs :

1. (TiPO-2- A) synthétisé par la méthode A (liquide-solide),
2. (TiPO-2- B) préparé par la méthode B (coprécipitation)
3. (TiPO-2- S) préparé par la méthode S (l'état solide)

III.2.1. Mesure de surface spécifique et porosité des catalyseurs TiPO

Les surfaces spécifiques (BET) ont été déterminées par adsorption de l'azote à 77 K, selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (dites BET) (*Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938*) (*Mark, E., 2015*) (*Langmuir, I., 1916*) grâce à l'instrument Micromeritics Tristar. Le mode opératoire est décrit brièvement comme suit : 50 mg de chaque échantillon est dégazé sous vide primaire à la température de 363K pendant 01 heure, puis sous vide secondaire à 523K pendant 04 heures. L'équation BET est utilisée pour obtenir la surface dans la plage de pression relative $P/P_0=0,1-1,0$. Le volume total des pores (V_p) est estimé à partir de la quantité d'azote adsorbée à une pression relative de $P/P_0=0,978$ en utilisant la méthode Barrett, Jayne & Halenda (BJH) (*Dubin, M.M., 1975*). Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons TiPO sont regroupées sur la Figure.III.1 et les surfaces spécifiques et volumes poreux de ces échantillons sont résumés dans le Tableau.III.1.

L'étude a montré que les matériaux TiPO-2-A et TiPO-2-S présentent des isothermes de forme similaire (Figure.III.1) avec des boucles d'hystérésis quasi-semblables. A partir de ces deux isothermes, on peut déduire que la distribution de la taille de pores est assez homogène. En revanche, pour les deux solides TiPO-2-B (B1 et B2), synthétisés par co-précipitation, la branche d'adsorption se superpose à celle de la désorption et donc absence de boucle d'hystérésis. Cette absence de boucle d'hystérésis montre que ces deux échantillons peuvent être reliés à un type d'isotherme d'adsorption de type III de la classification de Brunauer, Emmet et Teller, ceci pourrait indiquer la présence de pores de différentes tailles. Il est également supposé pour le catalyseur TiPO-2-B1, que l'augmentation rapide du volume d'azote adsorbé à faibles pressions relatives P/P_0 et à fortes pressions relatives P/P_0 (pour atteindre un maximum de $23 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) montre que les matériaux non-mésoporeux sont à la fois micro et macroporeux et pourrait donc présenter une porosité interparticulaire.

Les isothermes de l'ensemble des solides TiPO, à l'exception des deux catalyseurs TiPO-2-B, sont caractéristiques de type IV des matériaux mésoporeux (avec diamètre $2 < d < 50$ nm) en accord avec les travaux de (Marcu, I.C., et al., 2003). Les deux solides TiPO-2-A et TiPO-2-S présentent une boucle d'hystérésis type H3 selon la classification IUPAC. Les boucles de type H3 ne sont pas bien définies par la littérature, les volumes de certains pores dépendent de l'état des pores voisins indiquant un matériau à porosité mixtes correspondant à un micro-mésoporeux en accord avec les travaux antérieurs (Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938) (Mark, E., 2015).

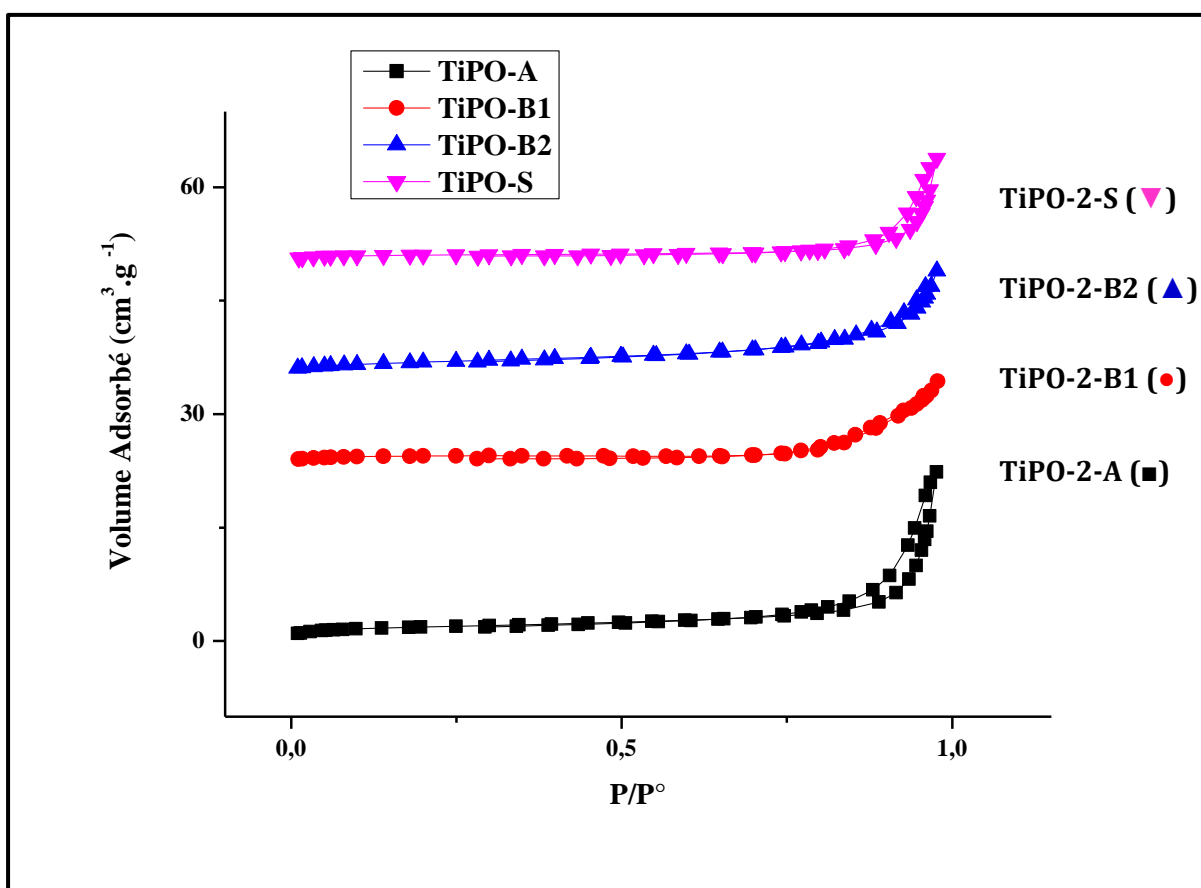


Figure.III.1. Isothermes d'adsorption /désorption de N₂ sur les catalyseurs TiPO :

TiPO-2-A (■), TiPO-2-B1 (●), TiPO-2-B2 (▲), TiPO-2-S (▼).

TiPO-2-B1 : préparé en utilisant l'acide lactique ; et TiPO-2-B2 : l'acide chlorhydrique.

D'après les résultats du Tableau.III.1, tous les échantillons présentent de faibles surfaces spécifiques (ne dépassant pas $8,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Des valeurs similaires sont rapportées dans la littérature pour ce type de solides (*Marcu, I.C., et al., 2003*). De plus, des volumes de pores très faibles sont observés (entre $0,017$ et $0,034 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) par rapport à ceux trouvés dans la littérature ($0.3347 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) (*Marcu, I.C., et al., 2002*). Pour le diamètre moyen des pores, on note une diminution dans l'ordre :

$$D_p (\text{TiPO-2-S}) > D_p (\text{TiPO-2-A}) > D_p (\text{TiPO-2-B1}) > D_p (\text{TiPO-2-B2})$$

Cette évolution montre que les diamètres des pores les plus petits sont observés pour les catalyseurs TiPO-2-B1 et TiPO-2-B2 présentant un caractère amorphe et semi-amorphe (voir analyse DRX ci-dessous) tandis que les catalyseurs mésoporeux TiPO-2-S et TiPO-2-A présentent des diamètres deux fois plus élevés ; cet élargissement de la taille des pores (observé avec les méthodes de synthèse **A** et **S**) peut s'expliquer par la cristallisation au niveau des parois des mésopores. Toutes ces différences seront discutées dans les résultats de réactivité.

Tableau.III.1. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs TiPO.

Catalyseur	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	$V_{pore\ Total}$ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diamètre moyen D_p (Å)
TiPO-2-A	7	0.0345	213.04
TiPO-2-B1	7	0.0179	157.52
TiPO-2-B2	7	0.0219	117.37
TiPO-2-S	3	0.0212	238.53

III.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) et analyse chimique (ICP-AES)

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été enregistrés sur nos poudres grâce à l'appareil Shimadzu XRD-6000 (équipé d'un détecteur LynxEye 1D) en utilisant la raie $K\alpha_{Cu}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ Å}$) de la cathode en mode θ - θ ($2\theta^\circ$). Le détecteur LynxEye fonctionne

dans une plage de balayage de 10-80° par pas de 0,02°. La tailles des cristallites est estimée par l'équation de Debye-Scherrer (*Alhassan, F. H., et al., 2015*) en utilisant la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie la plus intense. L'analyse élémentaire des échantillons est déterminée quantitativement par spectroscopie d'émission atomique couplée au plasma inductif (ICP-AES), en utilisant un spectromètre Perkin Elmer Optima 2000DV. L'échantillon est dissous dans une solution (HNO₃+HCl) avant la procédure d'analyse et l'excitation se produit dans un plasma d'argon à la température de 7727°C.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons TiPO après calcination à 600°C sont regroupés sur la Figure.III.2. Les paramètres de maille sont donnés dans le Tableau.III.2. Comme la taille des cristallites, les paramètres de maille des échantillons sont estimés par la formule de Debye-Scherrer (*Al-hassan, F. H., et al., 2015*) en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense et les deux équations ci-dessous :

$$d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

Avec :

d_{hkl} : est l'espaceur interplanaire entre deux plans cristallographiques,

2θ : est l'angle cristallographique de diffraction, et en même temps la position du pic

(h, k, l) : sont les indices de Miller correspondant au plan.

a : paramètre de maille

Sur la Figure.III.2, le diagramme DRX de l'échantillon TiPO-2-B2, préparé via la méthode de synthèse B, ne présente aucune raie de diffraction et correspond donc à un matériau totalement amorphe. Nous expliquons l'état amorphe de cet échantillon par le choix du précurseur TiCl₄ (composé dense amorphe) employé en réaction de synthèse décrite en chapitre.II (TiCl₄+Na₄P₂O₇.10H₂O→TiP₂O₇(TiPO-2-B2)+4NaCl+10H₂O). Pour le profil DRX de l'échantillon TiPO-2-B1, l'analyse révèle des raies de diffraction faiblement intenses indiquant probablement que ce solide posséderait une très faible cristallinité. Grâce au logiciel, DIFFRACT-AT, qui permet une indexation minutieuse, ces faibles raies ont pu être identifiées à celles de la phase TiO₂ rutile (ICDD#086-0147) avec les deux plans de diffraction les plus

intenses (110) et (101). Par ailleurs, dans cet échantillon TiPO-2-B1, considéré comme étant semi-amorphe, on n'observe aucune raie de diffraction (dans le domaine $2\theta=20^\circ-30^\circ$) correspondant aux plans les plus intenses (600) (630) et (720) de la phase pyrophosphate de TiP_2O_7 indiquant par conséquent l'absence totale de cette phase cristalline dans TiPO-2-B1.

En revanche, pour l'échantillon semi-amorphe TiPO-2-B1, l'absence de la phase TiP_2O_7 a été notée mais la présence de TiO_2 rutile mal-cristallisé a été observée, suggérant ainsi la formation tout d'abord de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ puis la formation de TiO_2 rutile après étape de calcination ($2\text{Ti}(\text{NO}_3)_4 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{TiPO-2-B1}) + 4\text{NaNO}_3 + 10\text{H}_2$), ainsi la phase $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$ supposée formée, serait probablement amorphe et/ou non-stœchiométrique.

Les diffractogrammes des solides préparés par les méthodes de synthèse « A » et « S » mettent en évidence seulement les pics de diffraction de la phase cubique TiP_2O_7 pure qui concordent parfaitement avec les raies de la matrice cubique de la référence ICDD#038-1468 (phase TiP_2O_7). La structure, (TiP_2O_7) de nos échantillons TiPO-2-A et TiPO-2-S, est donc une superstructure cubique « $3 \times 3 \times 3$ » avec un groupe spatial Pa-3 et des paramètres $a=b=c \approx 23 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. C'est une structure très stable à température ambiante en accord avec certains travaux de la littérature (*Sanz, J., et al., 1997*) et reste stable jusqu'à 800°C en accord avec les transitions de températures (à 825 , 850 et 1100°C) indiquées dans la littérature (*Marcu, I.C. et al., 2002*) (*Marcu, I.C. et al., 2002*) (*Marcu, I. C. et al., 2003*) (*Loridant, et al., 2003*) (*Urlan, F, et al., 2008*) (*Marcu, Sandulescu, et al., 2008*).

La comparaison des paramètres de maille calculés pour les deux échantillons TiPO-2-A et TiPO-2-S montre qu'ils sont identiques (voir Tableau.III.2) ; par ailleurs, la littérature (*Sanz, J., et al., 1997*) confirme l'existence de 11 sites cristallographiques pour le phosphore, 6 sites pour le titane et 33 sites pour les atomes d'oxygène dans la cellule unitaire TiP_2O_7 et une distorsion locale des tétraèdres PO_4 , avec un angle coudé POP entre 139° et 145° .

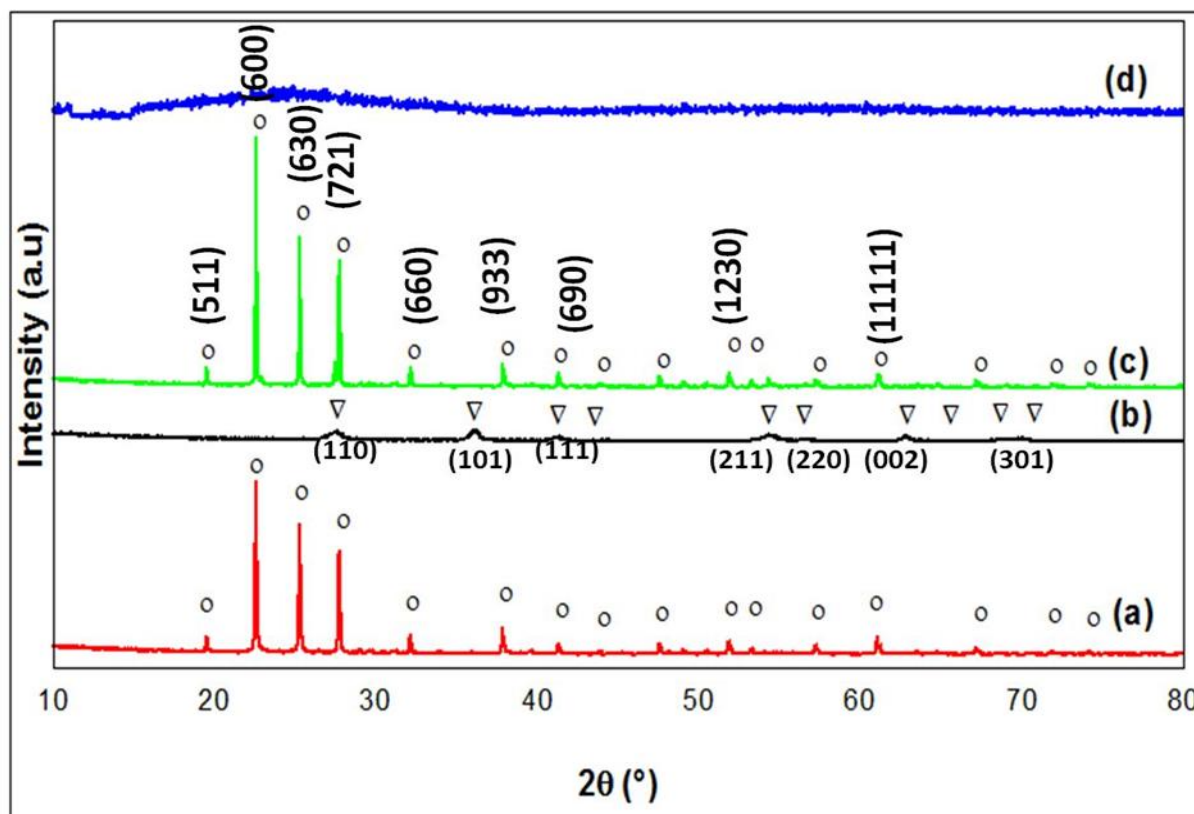


Figure. III.2. Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons TiPO :

a) TiPO-2-A, b) TiPO-2-B1, c) TiPO-2-S, d) TiPO-2-B2.

Indexation (o) phase TiP_2O_7 and (∇) phase TiO_2 .

Tableau.III.2. Paramètres cristallographiques structuraux (DRX) et rapport molaire P/Ti (ICP-AES) des échantillons TiPO.

Catalyseur	$a(\text{Å})$ *	Taille des cristallites ** (nm)	Structure cristalline	Rapport molaire P/Ti ***
(a) TiPO-2-A	23,637	115,68	TiP_2O_7 (cubique)	1,91
(b) TiPO-2-B1	-	66,31	TiO_2 /Rutile (semi-amorphe)	1,58
(c) TiPO-2-S	23,627	144,6	TiP_2O_7 (cubique)	1,97
(d) TiPO-2-B2	-	-	(amorphe)	-

* Paramètres de cellule de la structure cubique ($a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

** Taille de cristallite calculée par la formule de Debye-Scherrer.

*** Rapport molaire (ICP-AES)

Les rapports molaires P/Ti (Tableau.III.2) sont calculés à partir des pourcentages molaires obtenus via l'analyse ICP-AES et reportés sur le Tableau.III.2. La composition des catalyseurs TiPO montre que les rapports expérimentaux P/Ti de TiPO-2-A (1,91) et TiPO-2-S (1,97) sont proches du rapport théorique (P/Ti=2). Cependant, pour TiPO-2-B-1, on note un rapport P/Ti plus faible (1,58). Ce résultat pourrait probablement indiquer que le catalyseur TiPO-2-B1 est plus riche en éléments Ti et peut s'expliquer par une perte d'espèces phosphore au cours de la coprécipitation. Dans la suite de ce travail, seul l'échantillon TiPO-2-B1 (coprécipitation/calcination) sera étudié, car le diagramme DRX de TiPO-2-B2 n'est pas exploitable et donc ce catalyseur n'est pas un bon candidat pour établir des corrélations avec d'autres caractérisations.

III.2.3. Caractérisation des catalyseurs TiPO par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) sont enregistrés en utilisant l'instrument spectromètre Perkin Elmer (série 100) avec une plage de balayage de 280 à 4000 cm^{-1} . Avant l'analyse FTIR, les échantillons sont préparés par la méthode universelle de réflexion totale atténuée (UATR) ainsi que la méthode ATR pour déterminer les spectres FTIR des échantillons solides. Les spectres FTIR des échantillons de TiPO calcinés à 600°C sont rassemblés sur la Figure.III.3. et attribués sur le Tableau.III.3. Les spectres de TiPO-2-A et TiPO-2-S sont assez similaires excepté l'intensité et la largeur des bandes ; en revanche, le spectre de TiPO-2-B1 semble légèrement différent conformément aux différences également trouvées en DRX.

Pour le solide TiPO-2-A (Figure.III.3.a), des bandes distinctes sont observées à 943 et 753 cm^{-1} et sont attribuées aux vibrations des liaisons P-O-P présentes dans TiP_2O_7 , alors que les bandes localisées aux maximums 618 et 561 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons O-P-O et P-O-P ; tandis que la large bande centrée approximativement à 1041 cm^{-1} (domaine 1000-1200 cm^{-1}) est caractéristique des vibrations de la liaison P-O présente dans le groupe $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. Ces mêmes indexations ont été confirmées par Marcu et. al. (*Marcu, I.C., et al.,2003*) et (*Shi, Z., et al.,2006*) sur un composé phosphaté similaire. La bande observée à 329 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation $\nu_6(\text{TiO}_6)$. Le titane étant tétravalent dans le

composé TiP_2O_7 [$\text{Ti}^{4+}(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$], présente des bandes autour de 327 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à des mouvements de translation des cations Ti^{4+} , ce qui correspond le plus probablement à un mode de déformation de l'octaèdre TiO_6 ; comme il a été rapporté par des auteurs (Shi, Z., et al., 2006) (Hubin, R. et al., 1967).

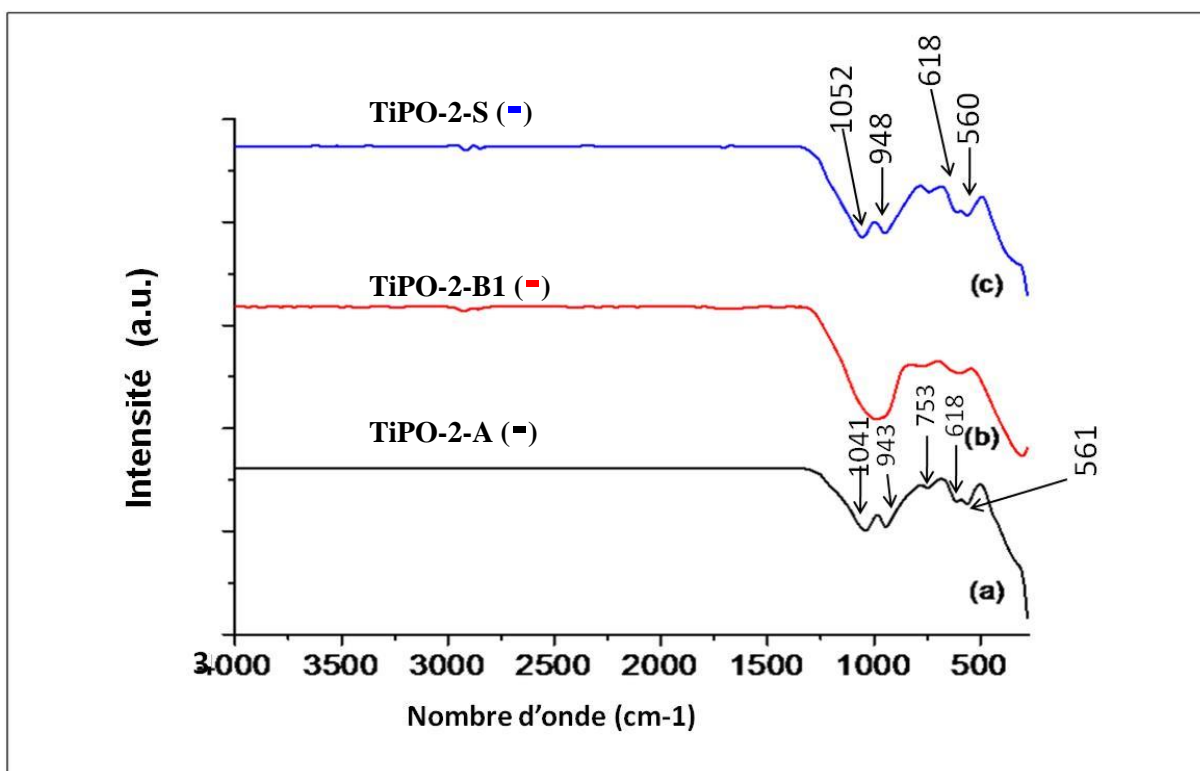


Figure.III.3. Spectre FTIR des catalyseurs TiPO : a) TiPO-2-A, b) TiPO-2-B1, c) TiPO-2-S.

Dans le spectre de TiPO-2-S (Figure.III.3.c), similairement à celui de TiPO-2-A, les bandes sont observées à 1052, 948, 740, 618 et 560 cm^{-1} . Cependant, les bandes principales situées dans le domaine $1040\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la vibration asymétrique du mode d'élongation des groupes terminaux PO_3 (noté vas-PO_3) du pyrophosphate en accord avec (Marcu, I. C. et al., 2003) (Shi, Z., et al., 2006). Les bandes caractéristiques de pyrophosphate observées à environ 945 et 745 cm^{-1} sont liées respectivement à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons du pont P-O-P. De plus, les deux bandes à 618 et 560 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation (flexion) respectivement des liaisons O-P-O et P-O-P considérées comme modes de déformation de (PO_3) dans le groupe pyrophosphate.

Dans les deux spectres de TiPO-2-A et TiPO-2-S (Figure.III.3), plusieurs larges bandes, dans la gamme de fréquences de 560 à 1052 cm^{-1} , sont caractéristiques des pyrophosphates en accord avec les résultats de la littérature (Marcu, I. C. et al., 2003) (Huang, C.H et al.,1975) (Gabelica-Robert., et al.,1982) (Lemaanni, A. et al., 2012) (Hirai, H., et al.,2004).

Tableau.III.3. Table des attributions des bandes d'adsorption FTIR des solides TiPO.

TiPO-2-A	TiPO-2-B1	TiPO-2-S	Attributions*
1200-1000 Large bande	-	1040-1050 Large bande	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$
1041	1058	1052	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$
943	952	948	$\nu_{\text{as}}(\text{POP})$
753	754	740	$\nu_{\text{s}}(\text{POP})$
618	-	618	$\delta(\text{OPO})$
561	597	560	$\delta(\text{PO}_3)$
-	-	355	$\delta(\text{POP})$
329	304	-	$\nu_6(\text{TiO}_6)$

* Identification selon la littérature : (Marcu, I.C., et al.,2003) et (Shi, Z., et al.,2006). (Huang, C.H et al.,1975) (Gabelica-Robert., et al.,1982) (Lemaanni, A. et al., 2012) (Hirai, H., et al.,2004). (Hubin, R., et al., 1967). (Al-Zahrani, S. M., et al., 2000)

Pour le spectre de TiPO-2-B1 (Figure.III.3.b), des bandes un peu similaires sont observées avec approximativement les mêmes maximums (à 597, 754 et 952 cm^{-1}), cependant, on remarque que ces bandes ne présentent aucun épaulement dans les domaines 500-750 et 900-1200 cm^{-1} indiquant respectivement l'absence de la vibration de déformation des liaisons O-P-O ($\approx 618 \text{ cm}^{-1}$) et l'absence de la vibration $\nu_{\text{as}}\text{-PO}_3$ ($\approx 1058 \text{ cm}^{-1}$). Les bandes à 940 et 740 cm^{-1} sont attribuées à l'anion $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ en accord avec la littérature (Shi, Z., et al., 2006) (Huang, C.H et al., 1975) (Gabelica-Robert., et al.,1982) (Lemaanni, A. et al., 2012) (Hirai, H., et al.,2004).(Hubin, R. et al.,1967) (G. Xu, et al., 2008). Nous avons également remarqué un

décalage de la large bande située dans la région 900-1200 cm^{-1} (décalage vers des fréquences plus basses), ceci indique une augmentation des distances P-O dans l'échantillon TiPO-2-B1, selon les explications de (Marcu, I. C. *et al.*, 2003).

L'absence de larges bandes dans la gamme 1500 à 3600 cm^{-1} , associée au mode de vibration de déformation P-OH, O-H et la vibration d'élongation O-H ; lié à l'hydrogène H, du groupement phosphate indique clairement l'absence de la phase $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ par exemple. Ces derniers résultats FTIR concordent avec nos résultats de DRX qui n'ont pas révélé la présence de cette phase.

III.2.4. Analyse des TiPO par calorimétrie différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG)

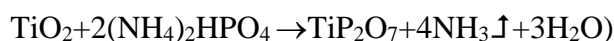
L'Analyse Thermique Gravimétrique (ATG) couplée à l'Analyse Calorimétrique Différentiel à Balayage (DSC) sur des échantillons non-calcinés frais (avant calcination), a été effectuée sur un appareil Perkin Elmer Thermal Analyzer (P.E.T.A) de la marque Pyris-Diamond. Environ 10 mg de masse d'échantillon sont chauffés de 25 à 600°C sous air, dans un creuset en platine (Pt), le deuxième creuset est pris comme référence. L'appareil est muni d'un thermocouple Pt/(Pt-Rh). Au préalable, les échantillons placés dans le creuset subissent un dégazage sous azote (N_2 : gaz de purge) avec un débit de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une vitesse de chauffage 10°C. min^{-1} pendant une durée de 30 minutes avant de lancer le traitement sous atmosphère oxydant (air) avec un débit de 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'évolution thermique des échantillons non calcinés par TGA/DTG couplés à la DSC est représentée sur la Figure.III.4.

III.2.4.1. Analyse DSC :

La courbe DSC de TiPO-2-A (Figure.III.4.A) présente quatre pics endothermiques ; les premiers courbes convexes endothermiques sont centrées dans un domaine de 78,7-180,5°C et peuvent être attribués à la perte d'eau physisorbée. Tandis que le pic endothermique le plus intense centré à 228,3°C est attribué à l'étape de déshydroxylation (départ des OH-) du précurseur phosphate. Enfin, le dernier pic apparu à 365,4°C peut être attribué à cristallisation de la phase TiP_2O_7 en accord avec (Shi, Z., *et al.*, 2006).

La courbe DSC de TiPO-2-B1 (Figure.III.4.B), présente un seul pic endothermique à une température inférieure à 124,4°C qui correspond à la désorption de l'eau d'hydratation externe, adsorbée en surface du composé. Vers 400°C, aucun pic exothermique, correspondant à la formation de pyrophosphate, n'est observé ; ce résultat va dans le sens des analyses DRX qui ont révélé un état semi-amorphe ou mal cristallisé de cet échantillon.

La courbe DSC de TiPO-2-S (Figure.III.4.C) montre deux pics exothermiques à 208,5 et 304,3°C, le premier pic peut être attribué à la formation du composé intermédiaire de synthèse $Ti(HPO_4)_2$ alors que le second pic peut correspondre à la formation du pyrophosphate de titane cubique (selon la réaction citée en chapitre-2 :



L'absence de pic endothermique inférieur à 200°C est due au fait que le catalyseur TiPO-2-S est obtenu par "la voie sèche".

III.2.4.2. Analyse ATG :

Pour la courbe TG de TiPO-2-A (Figure.III.4.A), trois étapes de perte de masse sont observées dans la région 70-200°C avec une perte de masse totale de 9,3% qui est attribuée à la perte d'eau total (adsorbée et structurelle). La seconde perte de masse (2,78%) est observée dans le domaine 200-250°C tandis que la troisième plus faible (0,67%) a eu lieu entre 250 et 500°C, nous avons associé cette dernière à une déshydroxylation ou une condensation des groupes OH- du précurseur de synthèse ou probablement à un processus de cristallisation de TiP_2O_7 .

Le thermogramme TG de TiPO-2-B1 (Figure.III.4.B) présente une perte de masse (13,02%) entre 100 et 200°C, qui est due à l'élimination de l'eau physisorbée comme observé par le profil DSC.

Pour le diagramme TG de TiPO-2-S (Figure.III.4.C), environ 26,7% de perte de masse dans une gamme de température de 200-500°C est attribuée à la perte d'eau du composé non-calciné. Cependant, lorsque le produit intermédiaire de synthèse $Ti(HPO_4)_2$ est transformé en pyrophosphate par traitement thermique, un processus de condensation des groupements P-OH, dérivant de deux couches adjacentes, se produit dans la région inter-couche.

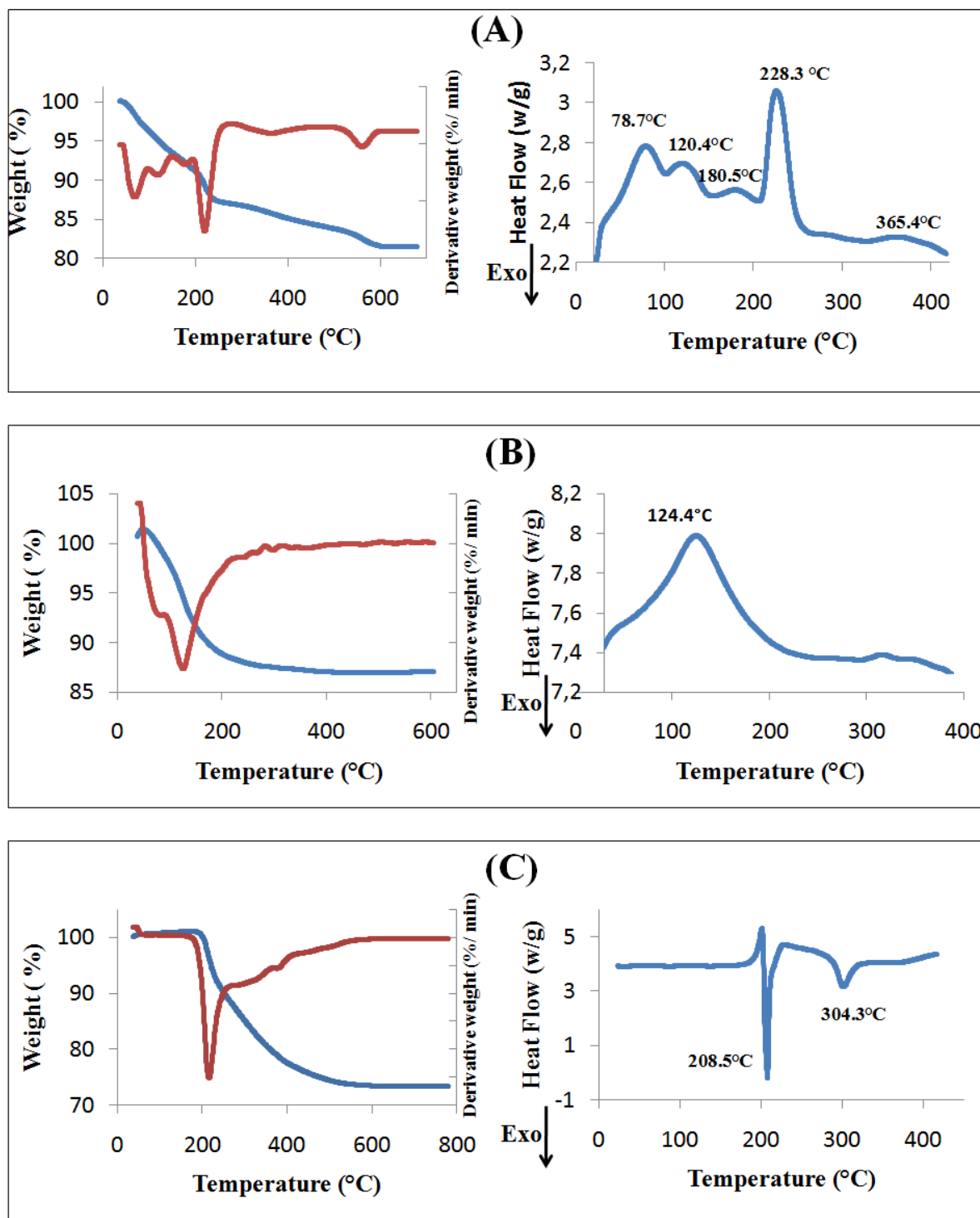


Figure.III.4. Analyses TG, DTG et profils DSC des échantillons non-calcinés :

(A) TiPO-2-A, (B) TiPO-2-B1, (C) TiPO-2-S.

En conséquence, les ponts P-O-P (observés dans le spectre IR Figure.III.3) sont formés avec une structure de couche et provoquent une diminution de la distance entre les couches (*Hubin, R. et al., 1967*) (*Costantino, U., et al., 1982*). Ceci est en accord avec la micrographie MEB (Figure.III.5.c) et révèle un processus de cristallisation de TiP_2O_7 , qui prouve sa meilleure cristallinité par rapport au catalyseur TiPO-2-B1 comme montré par les données de DRX (Figure.III.2).

III.2.5. Microscopie électronique à balayage et à émission de champ (FE-MEB)

La micrographie et nanostructures des catalyseurs TiPO ont été réalisées par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM), utilisant un système JSM-7400F (JEOL) fonctionnant à 15 kV sur un instrument JEOL JSM-6400. Les grains des échantillons ont été dispersés sur un papier carbone adhésif fixé à un support en laiton puis ont été analysés. La morphologie de surface et la taille des particules, examinées par MEB sur des catalyseurs TiPO, sont représentées sur la Figure.III.5.

Comme on peut le voir sur la Figure.III.5.a, l'image FE-MEB du catalyseur TiPO-2-A présente une forme homogène de particules nano-sphériques, dans un amas poreux de minuscules particules agrégées, avec un contraste similaire, ce qui confirme la structure pure du catalyseur révélée par l'analyse DRX. La taille des particules est uniformément répartie avec un diamètre moyen d'environ 47,3 nm.

L'image FE-MEB de TiPO-2-B1 (Figure.III.5.b) montre une morphologie similaire à celle de TiPO-2-A avec une distribution uniforme de la taille de particule de diamètre Moyen $DM=54,5$ nm.

Il est à noter que la morphologie TiPO-2-S est totalement différente de celle de TiPO-2-A et TiPO-2-B1. En effet, l'image MEB de cet échantillon (Figure.III.5.c) indique une morphologie à microstructure en multicouche, semblable aux pétales de roses, appelée "micro-rosettes" avec une distribution de taille uniforme (comprise entre 2 et 3 μm). Cette morphologie en forme de rosette a été déjà observée pour des catalyseurs de type pyrophosphate de vanadium rapportée par Taufiq-Yap et al. (*Taufiq-yap, et al., 2003*) (*Taufiq-Yap, et al., 2008*) et Rownaghi et al. (*Rownaghi, A. A. et al., 2009*) (*Rownaghi, A. A. et al., 2010*).

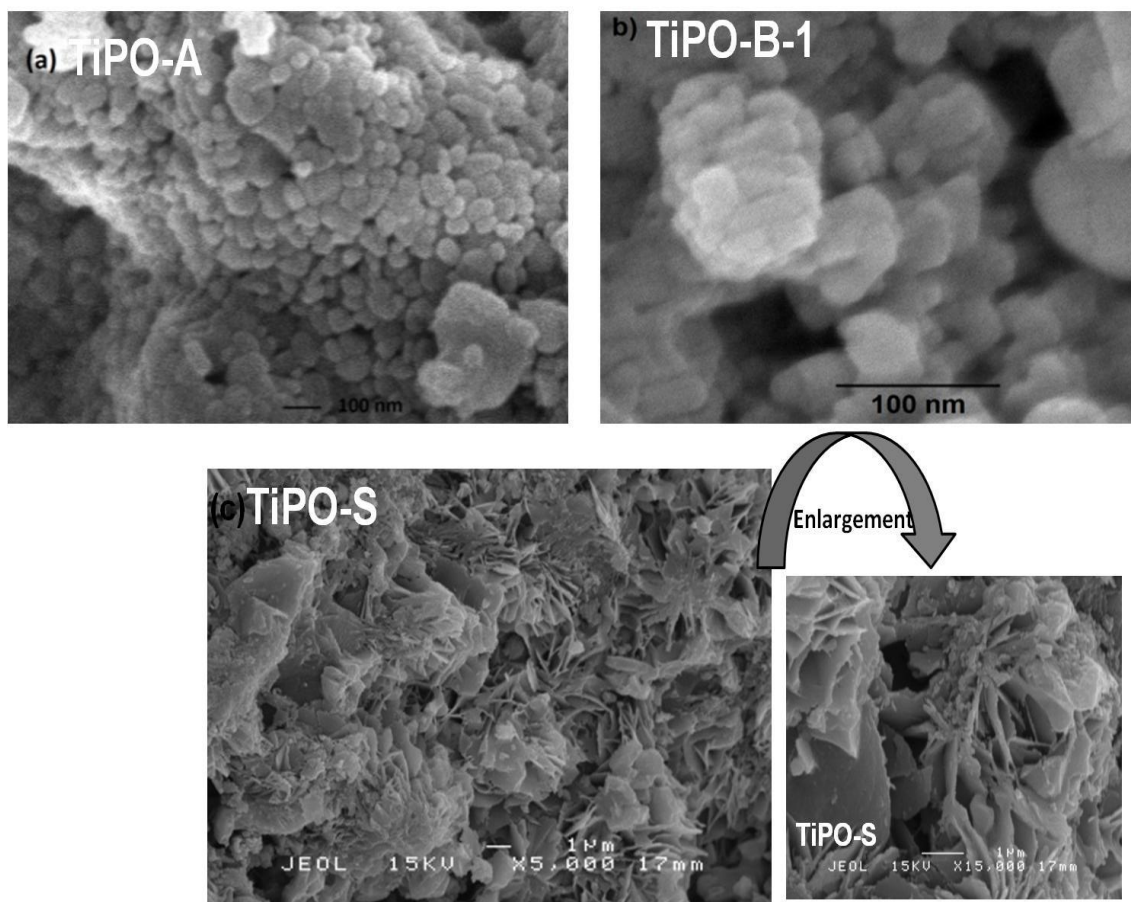


Figure.III.5. Images MEB de catalyseurs: a) TIPO-2-A, b) TIPO-2-B1, c) TIPO-2-S.

III.2.6. Désorption thermo-programmée de l'ammoniac (DTP- NH₃)

L'acidité de surface de nos échantillons TiPO-2-Y a été évaluée par adsorption-désorption d'ammoniac (NH₃-TPD). La thermodésorption de l'ammoniac à température programmée (DTP-NH₃) est réalisée en utilisant 50 mg de chaque catalyseur dans un réacteur en quartz. Les échantillons sont traités sous azote N₂ (20 ml.min⁻¹) à 150°C pendant 45 minutes. Puis l'ammoniac est ajouté au flux gazeux de l'hélium à 1°C.min⁻¹ pendant 60 minutes. La purge par N₂ est réalisée à température ambiante pendant 55 min pour éliminer les molécules NH₃ dans la phase gazeuse. L'analyse de la désorption de NH₃ est ensuite étudiée entre 50 et 950°C sous un flux d'hélium (15°C.min⁻¹, 20ml.min⁻¹) les molécules NH₃ désorbées sont analysées par un

détecteur à conductivité thermique (DCT). A partir de la méthode d'intégration du pic gaussien, on calcule les quantités d'ammoniac désorbées. Les résultats sont portés dans le Tableau.III.4.

Selon la température, trois types de pics d'acidité : faible (W), moyen (M) et fort (S) peuvent être observés. L'acidité totale varie dans l'ordre suivant : TiPO-2-S <TiPO-2-A <TiPO-2-B1 comme indiqué dans le Tableau.III.4. La même tendance est observée pour la densité des sites acides : TiPO-2-S <TiPO-2-A <TiPO-2-B1. Pour le catalyseur TiPO-2-A (Tableau.III.4), il y a deux petits pics de désorption de NH₃ enregistrés aux alentours de 400 et 800°C, qui sont respectivement attribués aux sites acides moyens (M) et fort (S). Un comportement différent est observé pour TiPO-2-B1, qui montre trois grands pics de désorption d'ammoniac à 200°C, 375°C et 725°C, indiquant respectivement trois types de sites acides faibles, moyens et forts.

En revanche, le catalyseur préparé par la méthode S n'a que des sites acides de force moyenne, ils sont détectés autour de 320°C. En conséquence, TiPO-2-B1 donne une densité de sites acides plus élevée. Les différences dans les résultats d'acidité peuvent être attribuées aux structures et aux caractéristiques de surface des catalyseurs en raison de la méthode de préparation. Ces résultats indiquent que les catalyseurs préparés par coprécipitation améliorent l'acidité de surface, qui diminue à mesure que le degré de cristallinité augmente comme le révèlent les résultats d'acidité des catalyseurs et les données DRX.

Tableau.III.4. Résultats de DTP-NH₃ et la répartition des sites acides en fonction de leur force des échantillons TiPO-2-A, TiPO-2-B1 et TiPO-2-S.

Catalyseur	NH ₃ - désorbé (μmol NH ₃ /g)	Densité des sites AT* (μmol /m ²)	Densité Acid-f* (μmol /m ²)	Densité Acid-M* (μmol /m ²)	Densité Acid-F* (μmol /m ²)
TiPO-2-A	375.42	57.67	-	42.26	15.41
TiPO-2-B1	2408.74	372.87	40.87	264.00	68.00
TiPO-2-S	148.05	46.27	-	46.27	-

* *AT* acidité totale ; *Acid-f* (sites acides faibles) ; *Acid-M* (sites acides moyens) ; *Acid-F* (sites acides fort).

III.2.7. Désorption thermo-programmée de CO₂ (DTP-CO₂)

Pour évaluer les propriétés acido-basiques de surface de nos échantillons, nous avons eu recours à la désorption thermo-programmée du dioxyde de carbone (CO₂-DTP)

La désorption thermo-programmée du dioxyde de carbone (CO₂-DTP) est réalisée en utilisant 50 mg de catalyseurs prétraités sous un courant d'hélium à 120°C pendant 5 minutes (10°C.min⁻¹, 20 ml.min⁻¹). Ensuite, la température est diminuée à 50°C et un flux de CO₂ pur (20 ml.min⁻¹) est introduit dans le réacteur pendant 1 heure. L'échantillon est balayé avec de l'hélium à 30°C pendant 30 minutes avant l'analyse (CO₂-DTP). La DTP de CO₂ est réalisée entre 50 et 950°C sous un flux d'hélium (10°C.min⁻¹, 20 ml.min⁻¹), et les quantités de molécules CO₂ désorbées sont analysées par un détecteur de conductivité thermique (TCD). Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau.III.5.

La quantité totale de dioxyde de carbone désorbé varie dans l'ordre suivant: TiPO-2-A <TiPO-2-S <TiPO-2-B1. Comme indiqué dans le Tableau.III.5, l'échantillon TiPO-2-B1 montre le caractère basique le plus élevé confirmé par l'apparition de deux pics de désorption vers les hautes températures à 720 et 920°C. Ce catalyseur, ayant également l'acidité la plus élevée, devrait donc jouer le rôle de catalyseur bifonctionnel dans cette réaction (ODH du n-butane).

Tableau.III.5. Résultats de la DTP-CO₂ obtenus avec les échantillons TiPO-2-A, TiPO-2-B1 et TiPO-2-S

Catalyseur	CO ₂ -désorbé (μmol CO ₂ /g)	Densité des sites basiques (μmol /m ²)
TiPO-2-A	257.65	39.58
TiPO-2-B1	657.98	101.85
TiPO-2-S	289.56	90.49

III.3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs $M_2P_2O_7$ (M = Mg, Mn, Ni, Ba), P/M=1.

Dans cette partie, nous avons caractérisé la deuxième série de catalyseurs qui a été élaborée en gardant la même formulation catalytique des catalyseurs TiPO mais en remplaçant l'élément titane par d'autres éléments de transition et métaux alcalino-terreux très actifs en catalyse hétérogène et en particulier dans notre réaction (ODH du n-butane). Les nouveaux catalyseurs à base de pyrophosphates de métaux divalents M (M=Mg, Mn, Ni, Ba) notés MPO-1-B ont été préparés par coprécipitation (méthode B) et avec un rapport atomique P/M=1 en utilisant le précurseur $Na_4P_2O_7$. Ces catalyseurs ont été calcinés à 600°C puis caractérisés par leur surface spécifique, DRX, IR, MEB et par leurs propriétés acido-basiques de surface (DTP- NH_3 et DTP- CO_2). Le choix de la méthode de préparation B pour la synthèse des pyrophosphates de métaux divalents M(II), a été envisagé après examen des résultats de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs TiPO. En effet le solide TiPO-2-B1, préparé par la méthode B, bien que n'ayant pas donnée des résultats satisfaisants en DRX et FTIR (état amorphe, bandes de vibrations-FTIR mal-résolues), a conduit aux meilleures propriétés acido-basiques (rappelons qu'une bonne activité catalytique requière d'excellentes propriétés acido-basiques)

III.3.1. Mesure de surface spécifique et porosité des M(II)PO-1-B

Les surfaces ont été calculées par adsorption d'azote à 77 K, selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) (**Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309**), en utilisant un instrument Micromeritics Tristar. Le protocole expérimental est similaire à celui décrit précédemment pour les solides TiPO (§ III.2.1) que nous rappelons ici brièvement : l'échantillon (50 mg) est dégazé sous vide primaire à 363K pendant 1 heure, puis sous vide secondaire à 523K pendant 4 h. La formule BET est utilisée pour obtenir la surface dans la plage de pression relative 0,1-1.0. Le volume total des pores (V_p) est estimé à partir de la quantité d'azote adsorbée à une pression relative de 0,978 en utilisant la méthode Barrett, Jayne & Halenda (BJH). Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons MPO-1-B sont présentées sur la Figure.III.6. Les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux des échantillons sont résumées dans le Tableau.III.6. A titre de comparaison, nous avons porté les résultats obtenus sur TiPO préparé par la méthode de coprécipitation.

Les matériaux présentent des isothermes similaires avec des boucles d'hystérésis semblables. Ces isothermes sont toutes de type IV et sont caractéristiques de matériaux mésoporeux ($2 < d < 50$ nm) (Sing, K.S.W., et al., 1985) (Griesiute, D., et al., 2021). Toutes les boucles d'hystérésis sont de type H3, selon la classification IUPAC. Ces boucles ne sont pas bien définies dans la littérature car les volumes de certains pores dépendent de l'état des pores voisins pour un matériau micro-mésoporeux en accord avec (Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309). Nous remarquons aussi, une augmentation relativement importante du volume adsorbé de N₂ aux pressions relativement proches de P₀/P=1.0 pour le catalyseur MnPO-1-B en comparaison avec les catalyseurs NiPO-1-B, MgPO-1-B et BaPO-1-B. Ce résultat confirme la présence de porosité interparticulaire dans cet échantillon. En effet, la porosité interparticulaire représente la contribution de la porosité interne qui se traduit par les espaces interparticulaires qui seraient responsables de cette forte augmentation du volume adsorbé de N₂.

Pour tous les catalyseurs on observe une faible surface spécifique ne dépassant pas 23,2 m².g⁻¹ (le Tableau.III.6.); elle varie dans l'ordre suivant:

$$S_{BET}(\text{BaPO-1-B}) \approx 3.8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} < S_{BET}(\text{TiPO}) \approx 6.5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} < S_{BET}(\text{MnPO-1-B}) \approx 7,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} < S_{BET}(\text{MgPO-1-B}) \approx 12.7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} < S_{BET}(\text{NiPO-1-B}) \approx 23.2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$$

Nous remarquons d'après l'évolution de S_{BET}, que les catalyseurs présentent tous de faibles surfaces BET et ce quelle que soit la nature de l'élément métallique. L'aire spécifique la plus élevée est observée pour l'échantillon au nickel NiPO-1-B et la plus faible pour le solide à base de baryum.

L'évolution du volume poreux (Tableau.III.6) révèle que parmi les quatre solides étudiés, l'échantillon contenant le nickel NiPO-1-B, présente le volume poreux (0,081 cm³/g) et le diamètre moyen des pores les plus élevés (194,54 Å); ces résultats sont sensiblement différents de ceux rapportés dans littérature (11,5 m².g⁻¹, 0.01 cm³/g, 108.98 Å) par (Al-Zahrani et al., 2000) sur des catalyseurs similaires. En général, le lien entre le volume total des pores et la surface spécifique d'un échantillon est complexe, mais dans le cas de cette série de catalyseurs, le volume des pores (calculé par méthode BJH) et la surface spécifique (calculée par méthode BET) suivent la même tendance pour les quatre échantillons MPO-1-B étudiés, ils varient dans le même sens: V_p(BaPO-1-B) < V_p(MnPO-1-B) < V_p(MgPO-1-B) < V_p(NiPO-1-B)

Par ailleurs, nous avons constaté dans le Tableau.III.6, que le volume microporeux varie dans l'ordre : $V_{\mu p}(\text{BaPO-1-B}) < V_{\mu p}(\text{MgPO-1-B}) < V_{\mu p}(\text{MnPO-1-B}) < V_{\mu p}(\text{NiPO-1-B})$. Il semble que les deux catalyseurs NiPO-1-B et MnPO-1-B contenant les métaux de transition se distinguent par des volumes microporeux plus élevés que ceux contenant les deux alcalino-terreux (BaPO-1-B et MgPO-1-B). Nous supposons donc que la nature de l'élément métallique a probablement une influence sur la cristallisation du pyrophosphate et sur la nature des pores formés.

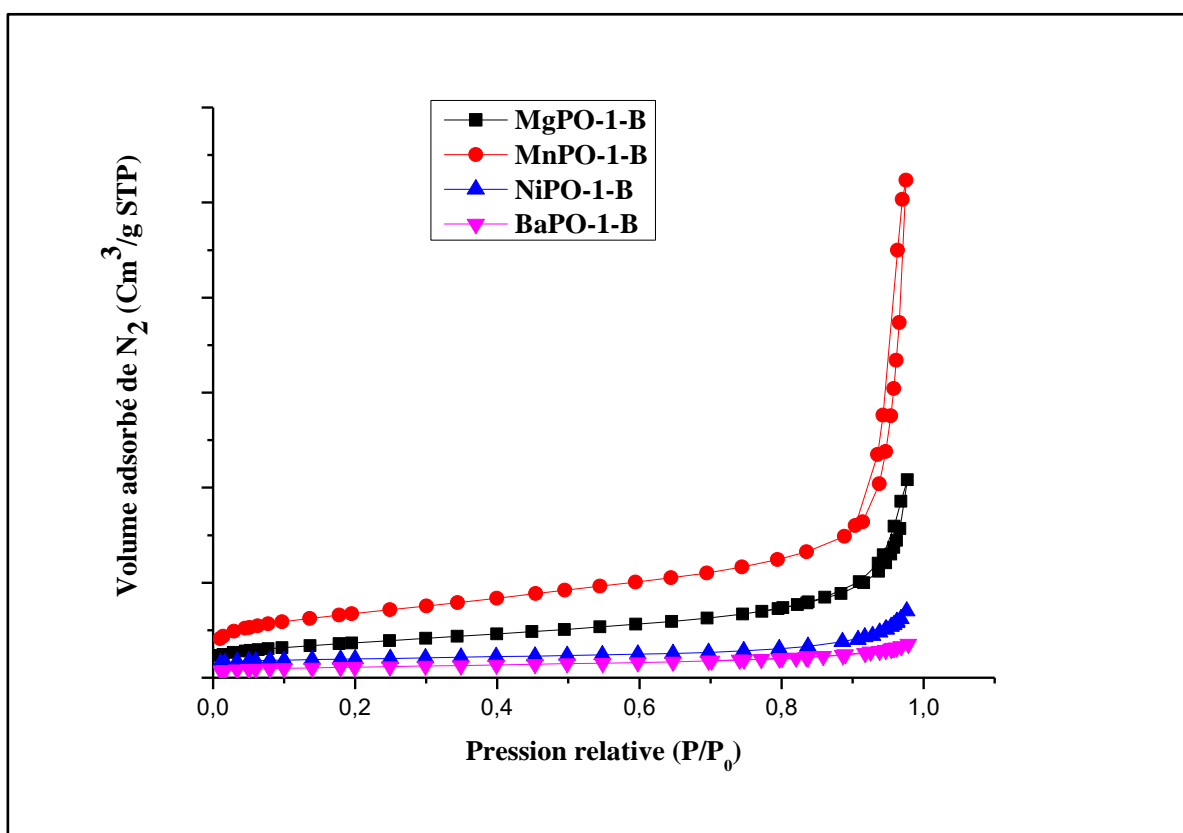


Figure.III.6. Isothermes d'adsorption /désorption de N₂ sur les catalyseurs M(II)PO-1-B, MgPO-1-B (■), MnPO-1-B (●), NiPO-1-B (▲), BaPO-1-B (▼).

Tableau. III.6. Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs MPO (M = Mg, Mn, Ni, Ba),
P/M=1

Catalyseur	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{pore\ Total}$ ($10^{-4} cm^3/g$)	Volume des micropores ($10^{-4} cm^3/g$)	Diamètre moyen $D_p(\text{Å})$
MgPO-1-B	12,74	322,25	11,39	113,56
MnPO-1-B	7,25	108,57	19,26	135,04
NiPO-1-B	23,15	809,49	24,73	194,54
BaPO-1-B	3,83	54,67	5,52	76,13

III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) et analyse chimique (ICP-AES)

L'analyse élémentaire des échantillons a été déterminée quantitativement par spectroscopie d'émission atomique couplée au plasma inductif (ICP-AES), en utilisant un spectromètre Perkin Elmer Optima 2000DV. L'échantillon est dissous dans une solution mélange de HNO₃/HCl, puis l'excitation se produit dans un plasma d'argon à la température de 7727°C (suivant la même procédure utilisée pour l'analyse élémentaire des échantillons TiPO (§ III.2.2)). Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons MPO-1-B calcinés à 600°C sont enregistrés grâce au diffractomètre Shimadzu XRD-6000, équipé d'un control automatique et d'un système d'acquisition des données. Les conditions opératoires sont : (i) une longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{Å}$ (raie $K\alpha_{Cu}$) (ii) une analyse en mode thêta-thêta ($2\theta^\circ$) avec un détecteur LynxEye-1D fonctionnant dans une plage de balayage de 10-80° par pas de 0,02°. Ce protocole est similaire à celui décrit précédemment pour les échantillons TiPO. Les diffractogrammes obtenus pour tous les échantillons MPO-1-B, sont illustrés sur la Figure.III.7. L'identification des phases est réalisée grâce au logiciel « X'Pert HighScore » qui contient une base de données complète des fiches ASTM, ICDD et JCPDS qui englobe environ 1076439 datas de phases cristallines.

III.3.2.1. Indexation des mailles et identification des phases

A partir des spectres de la Figure.III.7, on peut noter que tous les échantillons sont assez bien cristallisés excepté le solide à base de nickel (NiPO-1-B) qui est complètement amorphe (aucune diffraction de plans n'a été enregistrée). Ce résultat est similaire à celui obtenu en DRX de TiPO-2-B1 (préparé par la même méthode) qui avait montré un caractère semi-amorphe avec l'absence totale des raies de la phase principale pyrophosphate.

Pour l'échantillon MgPO-1-B, le diagramme des RX est identique à celui de la phase pyrophosphate de magnésium $Mg_2P_2O_7$ (JCPDS#71-2123) ou (ICDD#00-032-0626). La phase pyrophosphate de magnésium appartient au groupe spatial P21/n et cristallise dans une maille monoclinique ($a=7,189$, $b=18,309$ et $c=7,665$ Å) à des températures de calcination dépassant $500^\circ C$ selon (Aramendia, M.A., et al., 1999), en accord avec la température ($600^\circ C$) que nous avons choisi.

Le profil DRX de l'échantillon MnPO-1-B est caractéristique de la phase pure de pyrophosphate de manganèse $Mn_2P_2O_7$ (JCPDS#75-1490) ou (ICDD#98-004-7137) de structure monoclinique appartenant au groupe spatial C^2/m . Il est également admis que la présence des cations Mn^{2+} stables puisse favoriser la cinétique rapide de formation du pyrophosphate de manganèse au palier de température de calcination de $600^\circ C$.

De même pour le solide BaPO-1-B calciné à $600^\circ C$, l'analyse DRX montre seulement les pics de diffraction de la phase pyrophosphate de baryum $Ba_2P_2O_7$ (JCPDS#83-990) ou (ICDD#01-083-0990) de structure hexagonale et de groupe spatial P62m. Certains auteurs (ElBelghitti, A., et al., 1995) ont observé les mêmes raies.

Comme conclusion de cette analyse, excepté le nickel, tous les autres éléments favorisent la formation de la phase de type pyrophosphate de structure $M_2P_2O_7$ pure. Ces résultats témoignent des bonnes conditions de synthèse et de prétraitement utilisées dans ce travail. L'état amorphe de NiPO-1-B est en accord avec ses propriétés texturales plus développées comparées à celles des autres catalyseurs bien cristallisés. Il semble que l'utilisation de différents précurseurs métalliques de Ba, Mn et Mg peuvent influencer le type de la maille cristalline formée.

III.3.2.2. Comparaison des raies et plans cristallographiques

La comparaison des diffractogrammes de BaPO-1-B, MnPO-1-B et MgPO-1-B a montré quelques différences. Ainsi :

1. Dans les solides MnPO-1-B et MgPO-1-B, comparé à BaPO-1-B, la raie la plus intense, correspondant aux plans (006), subit un décalage vers les angles 2θ les plus élevées et un léger élargissement. Ce décalage est lié probablement au fait que le manganèse (dans MnPO-1-B) et le magnésium (dans MgPO-1-B) occupent des sites de deux mailles monocliniques, alors que le baryum (dans BaPO-1-B) occupe des sites d'une maille hexagonale. Il est connu qu'en comparaison aux mailles monocliniques, les mailles hexagonales compactes assurent mieux les connexions entre ses différents éléments constituant par l'intervention de liaisons de Van der Waals.
2. Dans le profil DRX de BaPO-1-B, tous les plans cristallographiques correspondants à la structure pyrophosphate sont observés et les raies correspondantes coïncident parfaitement avec les positions de diffraction 2θ dans les deux échantillons TiPO bien cristallisés (voir la première partie de ce travail § III.2.2). En revanche, sur les diffractogrammes de MnPO-1-B et MgPO-1-B, seule la raie principale (006) est observée. L'absence des deux raies secondaires (630) et (721) peut être attribuée à une plus faible cristallinité de MnPO-1-B et MgPO-1-B ou encore à une faible distorsion du réseau monoclinique.

Les plans (006) les plus intenses de la structure pyrophosphate ont une importance majeure pour la suite de ce travail ; en effet, les avancées cristallographiques les plus récentes montrent que la réactivité catalytique peut se faire sur un plan cristallographique identifié comme étant le plus intense par technique DRX.

III.3.2.3. Comparaison des tailles de cristallites :

Comme pour les solides TiPO, la taille des cristallites et le paramètre de maille des échantillons sont estimés par la formule de Debye-Scherrer (*B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, Addison-Wesley, New York, 1956*). Ces calculs utilisent la largeur à mi-hauteur du pic (006) le plus intense avec les équations : $d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$ et $d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ (d_{hkl} est l'espacement inter planaire, 2θ est la position du pic et (h, k, l) sont les indices de Miller). Les résultats obtenus pour les échantillons analysés (structure cristalline et taille des cristallites, rapport P/M) sont résumés dans le Tableau.III.7.

L'examen de nos résultats montrent que : la taille des cristallites du solide BaPO-1-B (270,240 nm) est la plus large suivit de celle du catalyseur MnPO-1-B (118,862 nm), et enfin la plus petite taille des cristallites est celle du solide MgPO-1-B (87,396 nm) cela peut avoir un rapport avec la taille du cation $Ba^{+2} > Mn^{+2} > Mg^{+2}$. Les valeurs des paramètres de la maille rapportées dans la littérature par (Peng, M., et al., 2010) $a=9,423\text{\AA}$; $c=7,081\text{\AA}$ et le volume de la cellule unitaire $V=544\text{\AA}^3$ avec une précision $RB= \pm 0,086$ et $RF= \pm 0,053$; sont rapportées aussi pour cette phase par (ElBelghitti, A., et al., 1995), c'est-à-dire, $a=9,415\text{\AA}$, $c=7,078\text{\AA}$ et un volume de maille de $V=543\text{\AA}^3$. Selon les données de la littérature (Peng, M., et al., 2010), l'utilisation de l'affinement Rietveld donne les caractéristiques de la phase $Ba_2P_2O_7$ où il existe deux types de sites baryum, notés Ba(1) et Ba(2), deux types de sites phosphorés, notés P(1) et P(2), et quatre types de sites oxygénés, notés O(12), O(22), O(11) et O(21) (sachant que le Ba(1) est entouré de deux O(12) et huit O(22)).

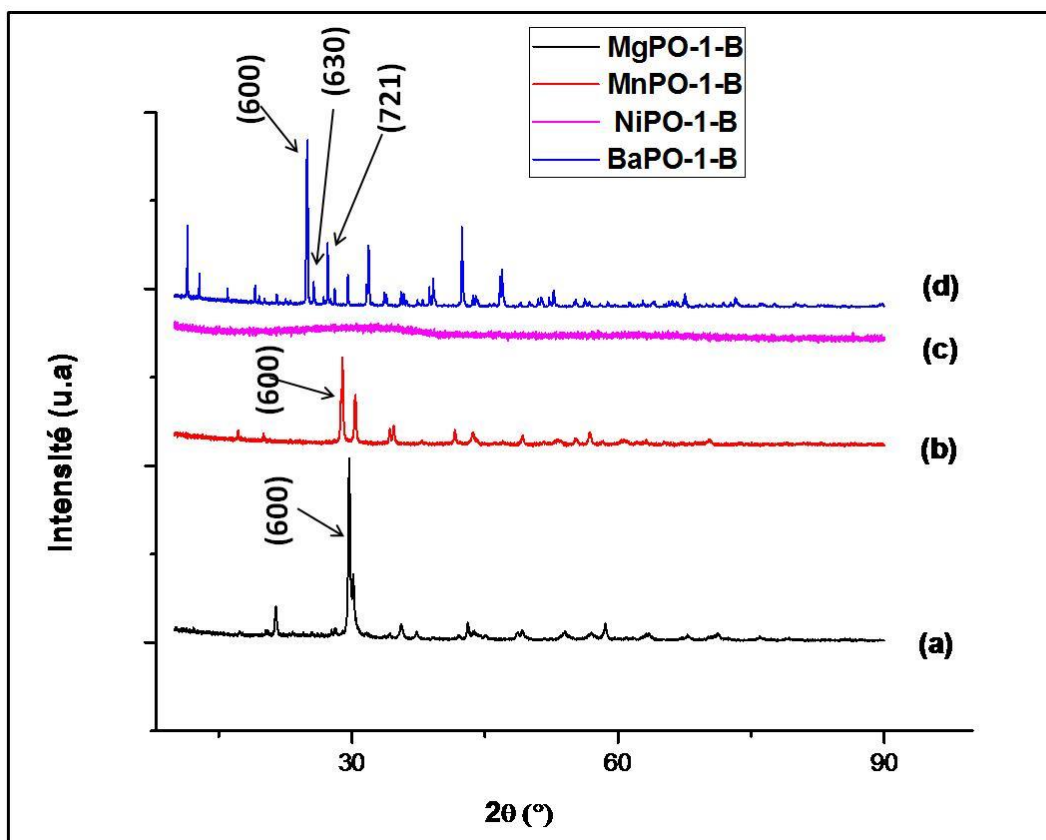


Figure.III.7. Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons M(II)PO-1-B :

a) MgPO-1-B, b) MnPO-1-B, c) NiPO-1-B, d) BaPO-1-B.

Tableau.III.7. Paramètres structuraux des échantillons MPO-1-B.

Catalyseur	Taille des cristallites*		Rapport atomique
	(nm)	Structure Cristalline	P/M(II) (ICP-AES)
MgPO-1-B	87,39580355	Mg ₂ P ₂ O ₇ monoclinique	1,02
MnPO-1-B	118,8615327	Mn ₂ P ₂ O ₇ monoclinique	0,98
NiPO-1-B	-	amorphe	0,97
BaPO-1-B	270,2400972	Ba ₂ P ₂ O ₇ hexagonal	0,98

* Taille de cristallite calculée par la formule de Debye-Scherrer.

D'après le Tableau.III.7, les rapports atomiques P/M obtenus par analyse chimique ICP-AES sont quasi-égaux au rapport nominal théorique (P/M=1) indiquant les bonnes conditions utilisées pour la synthèse et le traitement thermique de ces matériaux.

III.3.3. Caractérisation des échantillons MPO-1-B par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

Les catalyseurs MPO-1-B ont également été analysés par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres FTIR enregistrés en transmission sont enregistrés en utilisant l'instrument spectromètre Perkin Elmer de série 100 avec une plage de balayage de 280 à 4000 cm⁻¹. Les conditions de l'analyse des solides sont similaires à celles utilisées pour les échantillons TiPO décrites dans le paragraphe § III.2.3.

La Figure.III.8 représente les spectres FTIR des quatre échantillons MPO-1-B calcinés à 600°C. Le Tableau III.8 regroupe les attributions des bandes de vibration caractéristiques des différents groupements de structure présents dans ces échantillons.

Sur les spectres de l'ensemble de nos échantillons (Figure.III.8), on note, dans la région spectrale 450-1200 cm⁻¹, la présence de bandes de vibrations dues principalement au groupe (P₂O₇)⁴⁻ rapportées par (*Hubin, R., et al., 1966*) (*Al-Zahrani, S. M., et al., 2000*) (*Xu, G., et al., 2008*).

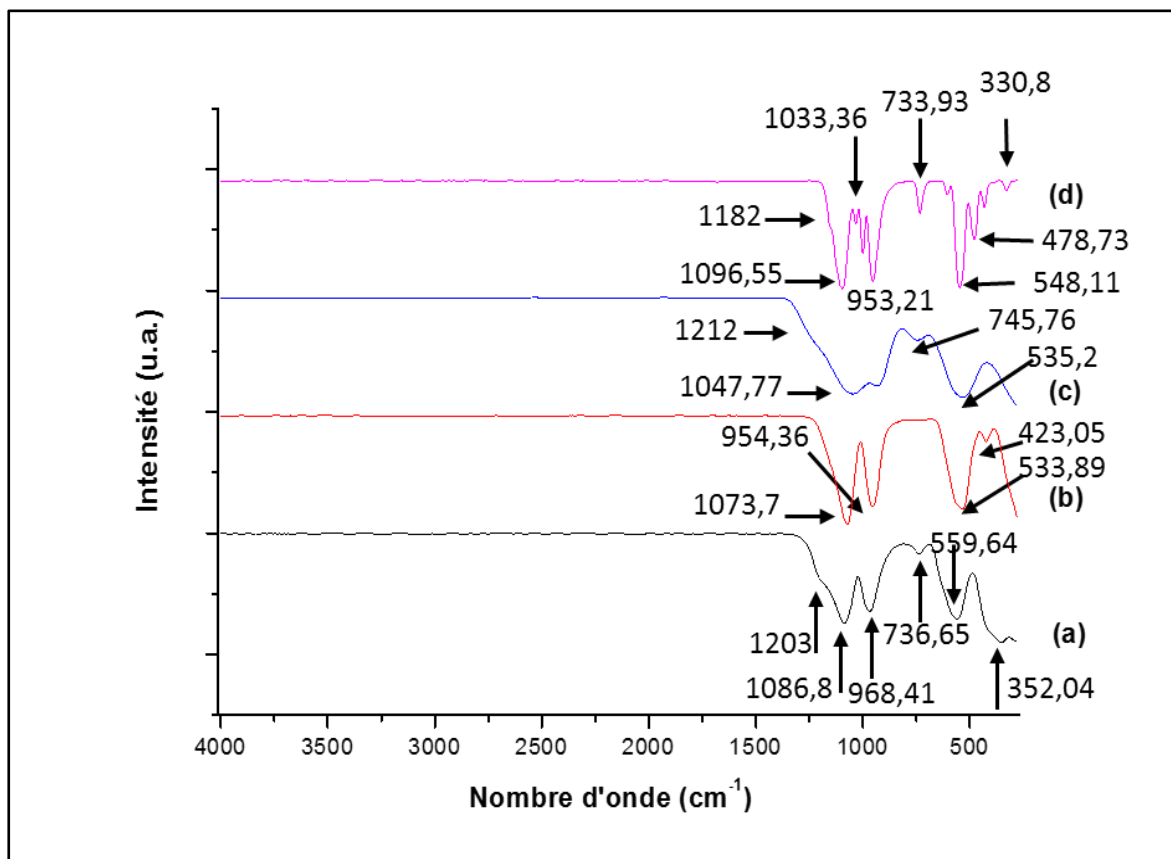


Figure.III.8. Spectre FTIR des catalyseurs a) MgPO-1-B, b) MnPO-1-B, c) NiPO-1-B, d) BaPO-1-B.

Des résultats similaires ont été rapportés par (*Huang, C., et al.,1975*) (*Gabelica-Robert, M., et al.,1982*) (*Hirai, H., et al., 2004*) (*Lemaanni, A., et al., 2012*) qui ont observé de fortes bandes de vibration dues aux groupements $(P_2O_7)^{4-}$ dans la gamme spectrale 400-1245 cm^{-1} . En accord avec les données de la littérature, les bandes d'absorption fortes et larges, observées vers 1250-1100 cm^{-1} (Figure.III.8), sont liées à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison O-P-O dans le groupe PO_3 (Tableau.III.8). Les atomes de phosphores sont bien entourés par des tétraèdres d'oxygènes ; la bande principale due à de multiples dégénération de la vibration d'élongation de la liaison P-O est observée vers 1050 cm^{-1} avec le mode de vibration ν_3 du

double tétraèdre (P₂O₇)⁴⁻. Les bandes principales à environ ≈1040 cm⁻¹ et ≈1050 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration de valence asymétrique du mode d'élongation des groupes terminaux PO₃ : ν₄(PO₃) du groupement pyrophosphate (*Hubin, R., et al., 1966*). Compte tenu qu'en général, les composés M_x(P₂O₇)_y donnent une large et forte bande dans la région spectrale 1050-980 cm⁻¹, la bande d'absorption située vers 1055 cm⁻¹ peut être alors attribuée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison O-P-O. Les bandes observées, dans les régions 931 cm⁻¹ et 760 cm⁻¹, sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des liaisons du pont P-O-P. Outre les bandes de vibration d'élongation, on retrouve également les bandes correspondant aux vibrations de déformation des liaisons O-P-O et P-O-P, centrées à 593 cm⁻¹ et 555 cm⁻¹ respectivement.

Tableau.III.8. Bandes d'adsorption FTIR des solides MPO-1-B et leur attribution selon (*Hubin, R., et al., 1967*) (*Gabelica-Robert, M., et al.,1982*)(*Al-Zahrani, S. M., et al., 2000*).

MgPO-1-B	MnPO-1-B	NiPO-1-B	BaPO-1-B	Attribution
1203		1212	1182 1096,55	ν _{as} (PO ₃)
1086,8	1073,7	1047,77	1033,36	ν _s (PO ₃)
968,41	954,36	934,81	953,21	ν _{as} (POP)
736,65	737,65	745,76	733,93	ν _s (POP)
			605,32	ν ₁ (M ₂ O ₆)
559,64	533,89 423,05	535,2	548,11 478,73	δ(PO ₃)
352,04	-	-	330,8	δ(POP)

Tous les spectres des MPO contiennent des bandes caractéristiques de pyrophosphate observées à environ 940 cm⁻¹ et 740 cm⁻¹, ces bandes sont liées à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons du pont P-O-P respectivement. Les bandes d'absorption

vers de 611 cm^{-1} et 557 cm^{-1} correspondent à la vibration de déformation des liaisons O-P-O et P-O-P, respectivement.

L'absence de bandes dans la gamme $1500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques des groupements O-H (groupements de surfaces M-OH et P-OH) liés à la présence de l'eau, est une indication que la température de calcination de 600°C est suffisante pour l'élimination totale de l'eau physisorbée.

III.3.4. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG) effectuées sur les MPO-1-B.

L'Analyse Thermique Gravimétrique Couplée à l'Analyse Calorimétrique Différentiel à Balayage (TG/DSC), des solides MPO-1-B non-calcinés, est effectuée sur un appareil Perkin Elmer Thermal Analyzer (P.E.T.A) de la marque Pyris Diamond dans les conditions décrites dans le paragraphe § III.2.4 pour les matériaux TiPO-2-Y. La Figure.III.9 représente l'évolution thermique des échantillons MPO-1-B non-calcinés, observée par TGA /DTG couplés à la DSC.

III.3.4.1. Analyse DSC :

La courbe DSC du solide MgPO-1-B (Figure.III.9.1.b) présente trois pics endothermiques; le premier, situé à $100,2^\circ\text{C}$, est attribué à la perte d'eau physisorbée, tandis que le pic le plus intense, centré à $188,8^\circ\text{C}$, est attribué à la perte d'eau chimisorbée ou l'eau structurale du précurseur. Le troisième pic, observé, compris entre $298,3$ et $392,2^\circ\text{C}$, est associé à l'étape de déshydroxylation du précurseur et la formation de la phase cristalline $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Pour le solide MnPO-B1, la courbe DSC (Figure.III.9.2.b), présente deux pics. Le premier pic endothermique tranchant, entre $95,4$ et $115,3^\circ\text{C}$, correspond à la désorption en deux étapes de l'eau physisorbée à la surface de MnPO-1-B pendant la précipitation et le lavage du catalyseur. Vers $304,1^\circ\text{C}$, on observe un deuxième pic qu'on attribue à la formation de la phase pyrophosphate en accord avec les analyses DRX (Figure.III.7.b). Cette étape est accompagnée par une perte de masse attribuée à la déshydroxylation du précurseur.

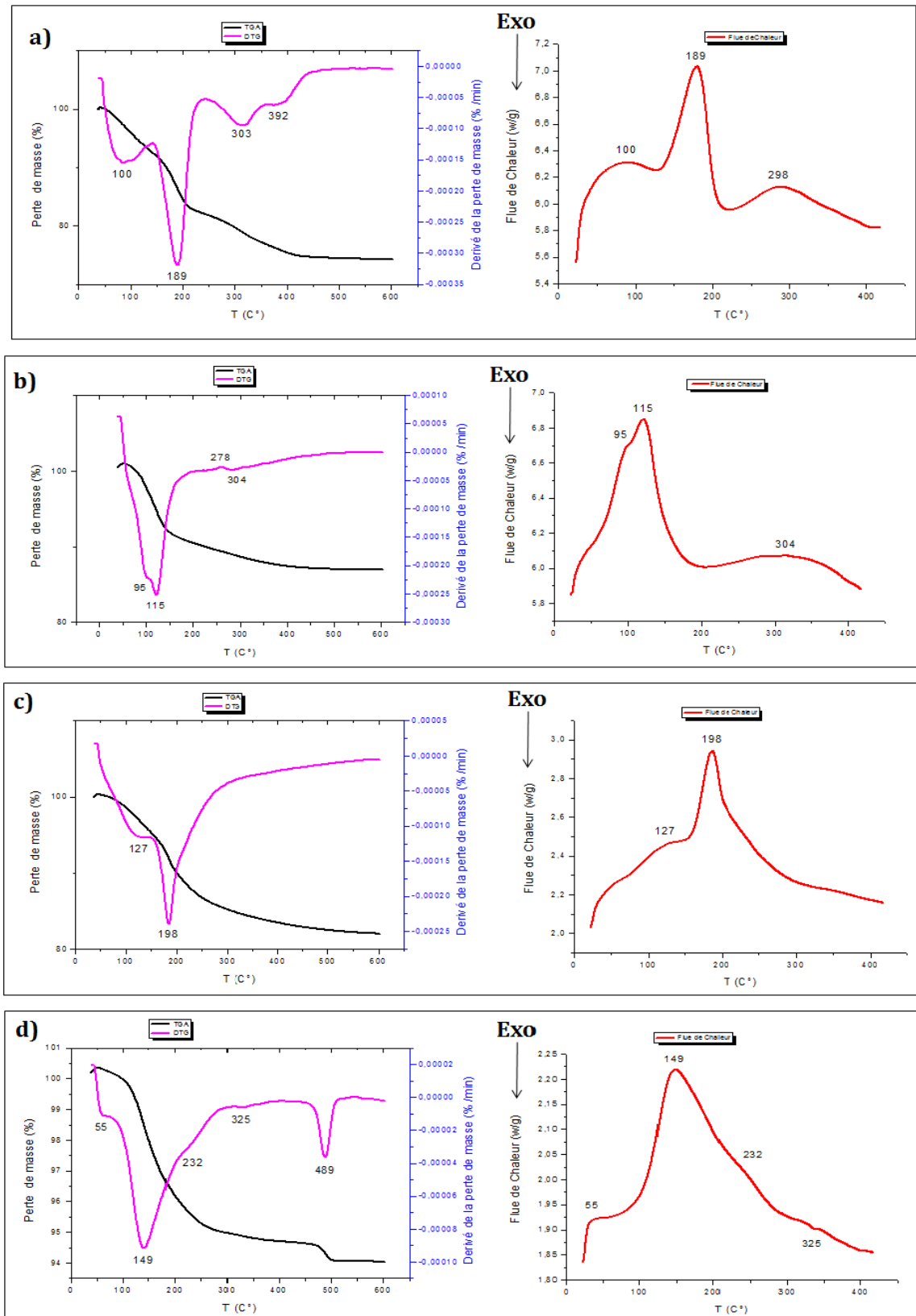


Figure.III.9. L'analyse TG, la dérivés TG (DTG) et profils DSC des échantillons non-calcinés :

a) MgPO-1-B, (b) MnPO-1-B, (c) NiPO-1-B, (d) BaPO-1-B.

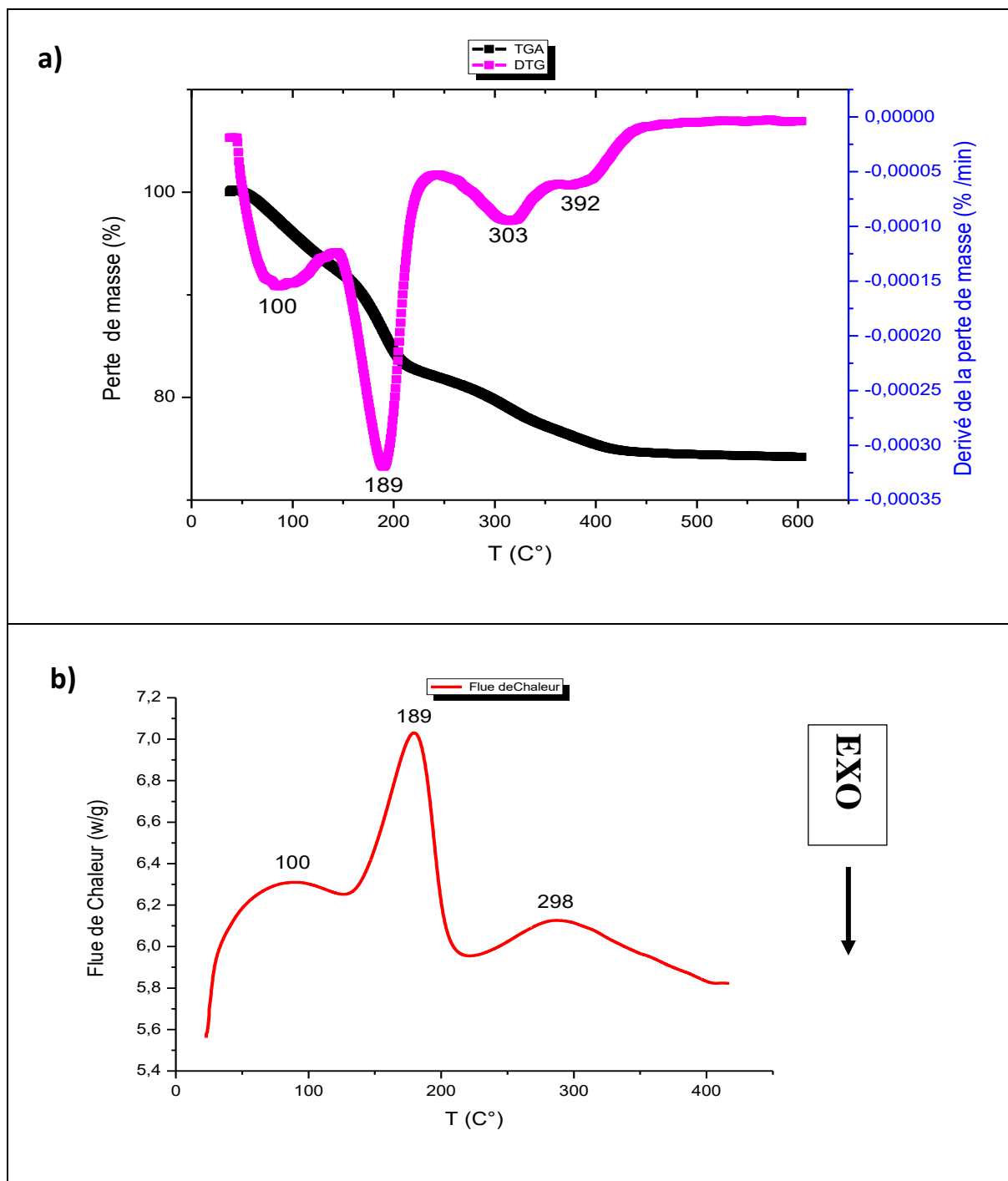


Figure.III.9.1. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG) effectuées sur l'échantillon MgPO-1-B.

a) L'analyse TG, la dérivés TG (DTG) et b) profils DSC

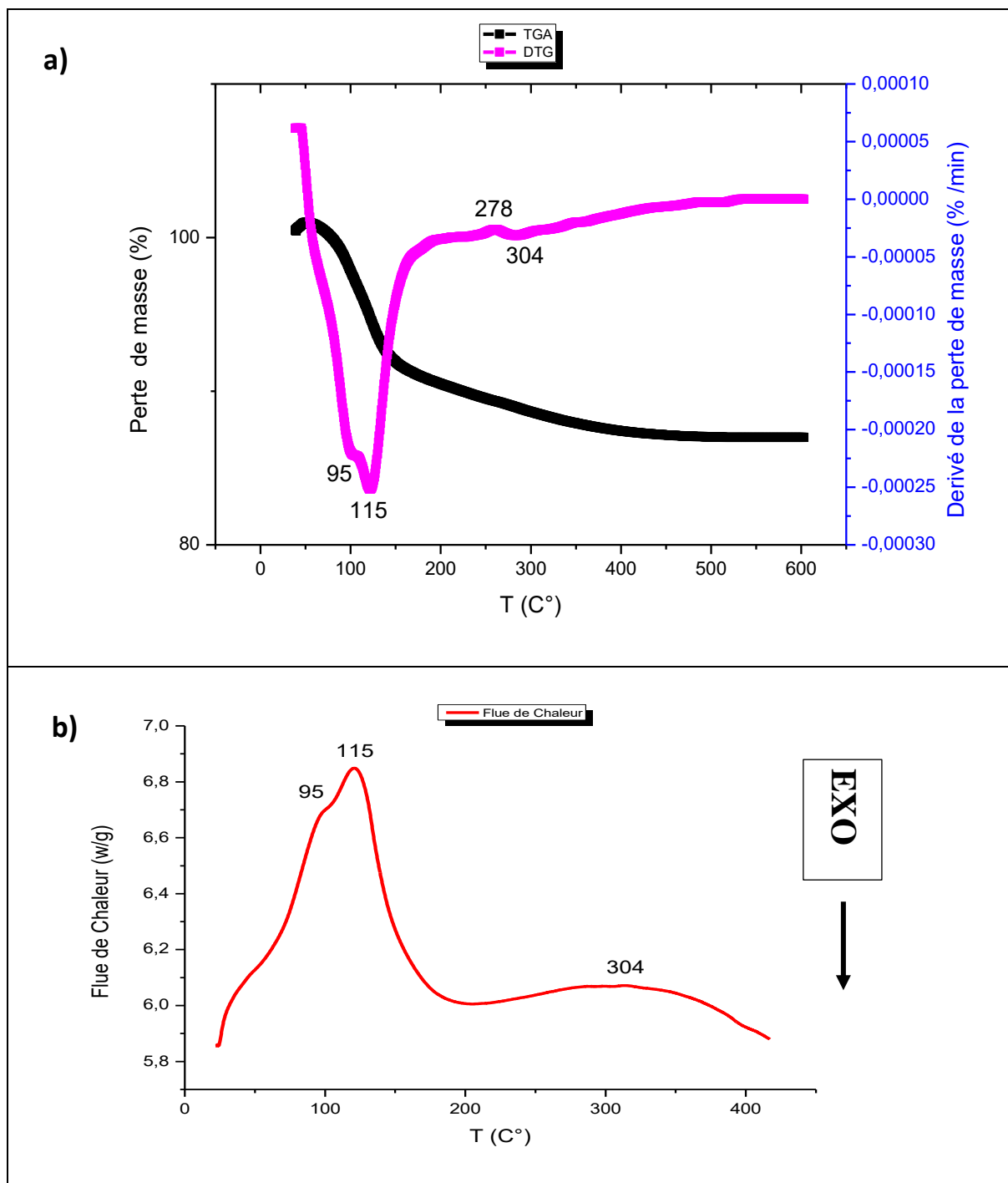


Figure.III.9.2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG) effectuées sur l'échantillon MnPO-1-B.

a) L'analyse TG, la dérivés TG (DTG) et **b)** profils DSC de MnPO-1-B

La courbe DSC de NiPO-1-B (Figure.III.9.3.b) montre deux pics endothermiques dans la gamme de température 126,8-198,1°C, attribués à la perte d'eau d'hydratation (physisorbée à la surface de l'échantillon) et à de l'eau de constitution par déshydroxylation qui impliquerait le départ des groupements hydroxyles OH⁻ et la formation du groupement pyrophosphate dans l'échantillon en accord avec les résultats IR (Figure.III.8.c). Nous n'observons aucun pic à plus haute température (au-delà de 198°C) qui correspondrait à la formation de la structure pyrophosphate. Ce résultat concorde avec l'analyse DRX qui a mis en évidence un composé amorphe.

Les analyses thermiques suivies par DSC de l'échantillon BaPO-1-B (Figure.III.9.4.b) montre quatre pics endothermiques. Les deux premiers pics, situés entre 55,4 et 148,7°C, correspondent la perte d'eau totale de surface et de structure. Les deux autres pics, observés vers 232,3 et 325,0°C, pourraient être dus à la déshydroxylation et la formation de la phase pyrophosphate de Baryum Ba₂P₂O₇.

III.3.4.2. Analyse TG :

Le processus de perte de masse est plus complexe dans les échantillons MPO-1-B que dans le cas des échantillons TiPO vus précédemment. Pour l'ensemble des MPO-1-B, on peut distinguer trois à cinq étapes en fonction du catalyseur analysé.

Pour la courbe TG de MgPO-1-B (Figure.III.9.1.a), on observe deux étapes de perte de masse dans la région 100,2-188,8°C correspondant à une perte de masse de 17,3% qu'on pourrait associer à la perte d'eau (eau physisorbée et structurale). Ce résultat indique des variations sensibles de la cristallinité de l'échantillon de MgPO-1-B pendant la préparation et la calcination. Une seconde perte de masse plus faible (5,8%) a lieu vers 303,1-392,2°C qu'on pourrait lier à une déshydroxylation et une condensation des groupes OH⁻ du précurseur de synthèse dans le processus de cristallisation de Mg₂P₂O₇ en accord avec les effets endothermiques de la courbe DSC.

Dans le cas du solide de MnPO-1-B (Figure.III.9.2.a), le thermogramme TG présente une perte de masse (9,2%) entre 95,4 et 115,3°C due à l'élimination de l'eau physisorbée suivie d'une perte de masse de (3,7%) entre 275 et 304°C attribuée à la déshydroxylation et la formation de la phase cristalline pyrophosphate en accord avec le profil de la courbe DSC.

La perte de masse totale (12,6%), enregistrée sur l'échantillon NiPO-1-B (Figure.III.9.3.a), dans une gamme de température de 126,8-198,1°C, peut être corrélée à l'eau physisorbée et

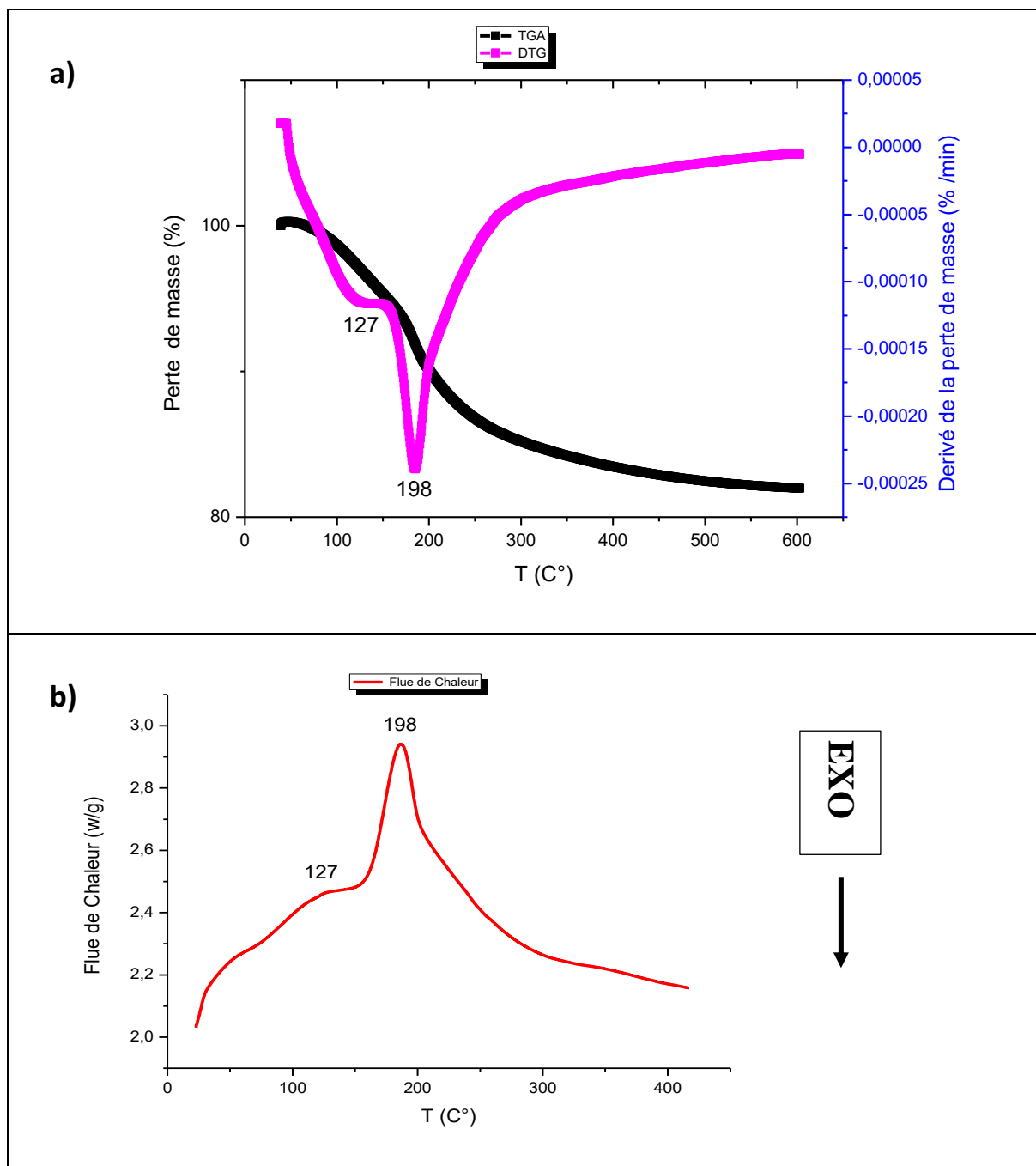


Figure.III.9.3. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG) effectuées sur l'échantillon NiPO-1-B.

a) L'analyse TG, la dérivés TG (DTG) et b) profils DSC

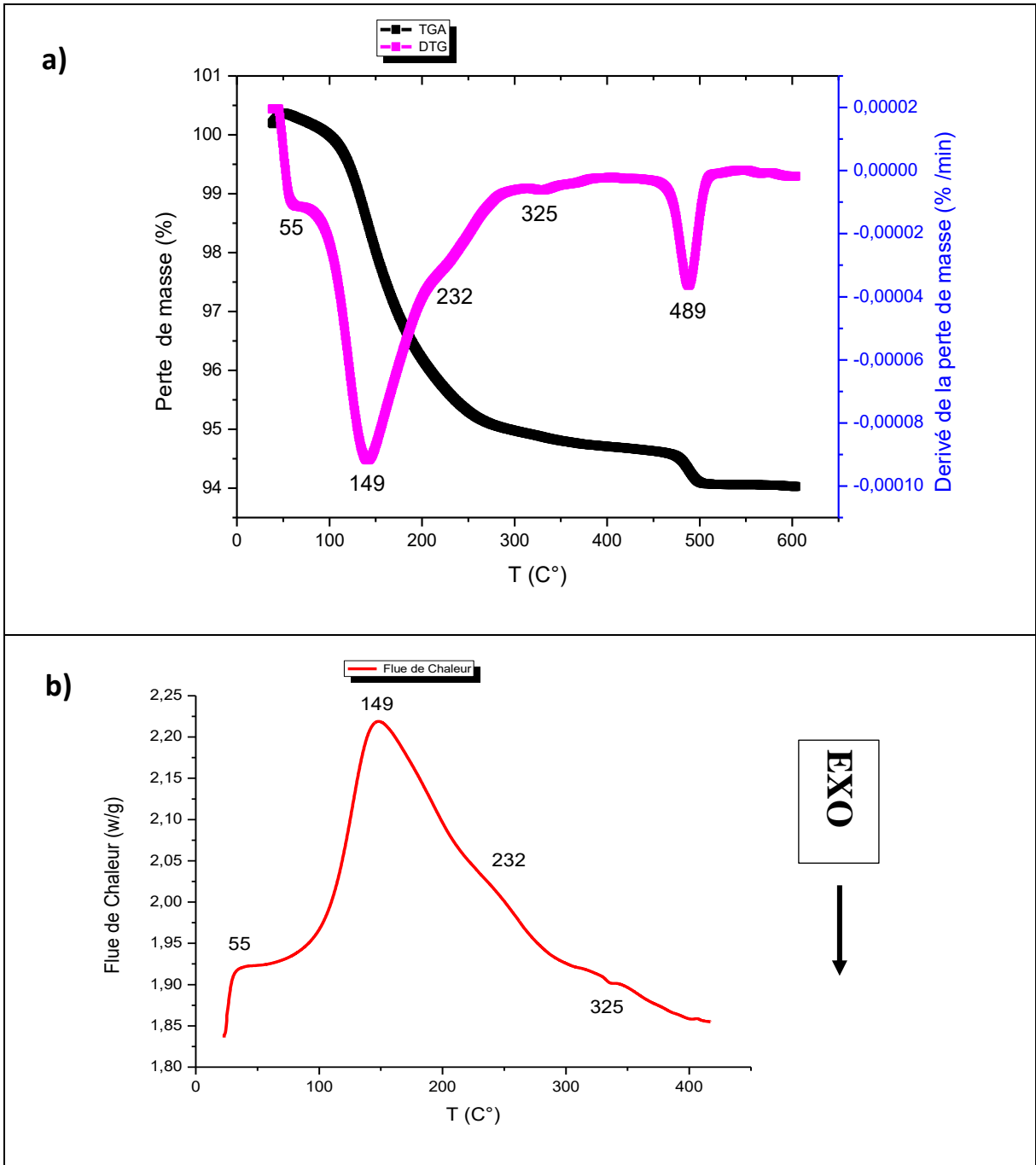


Figure.III.9.4. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique différentielle (DSC/ATG) effectuées sur l'échantillon BaPO-1-B.

a) L'analyse TG, la dérivés TG (DTG) et **b)** profils DSC

l'eau de constitution. En dehors de ce domaine de température, aucune autre perte de masse, indiquant une éventuelle formation de structure cristalline, n'est observée. Ceci va dans le sens des analyses DSC et conforte les analyses DRX (Figure.III.7.) qui ont montré un composé amorphe.

Dans le cas de l'échantillon BaPO-1-B, le thermogramme TG (Figure.III.9.4.a) montre plusieurs pertes de masse. Une perte de masse de 4,7% est attribuée à la perte d'eau d'hydratation entre 55,4 et 148,7°C. Une deuxième perte de masse moins importante (2,1%) se produit entre 232,3 et 325,0°C, nous l'avons attribué à la déshydroxylation. Enfin une troisième perte de masse non négligeable (0,7%) a lieu vers 489,1°C ; cette dernière pourrait aussi correspondre à la déshydroxylation et la formation de la phase pyrophosphate de Baryum $Ba_2P_2O_7$.

III.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) des catalyseurs MPO-1-B.

La morphologie des catalyseurs MPO-1-B a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB). Ce microscope électronique de marque JEOL-JSM-6400 opère à un voltage de 30kV. Dans la préparation de nos échantillons, les catalyseurs, sous forme de poudres, sont dispersés dans un porte échantillon en aluminium et collés à l'aide d'un ruban adhésif à double-face. Les échantillons sont ensuite, recouverts d'une fine couche d'or conductrice utilisant le pulvérisateur BIO-RAS. L'analyse a été réalisée sur les échantillons NiPO-1-B et MgPO-1-B seulement (en vue d'une comparaison de leur réactivité au chapitre IV). Les micrographies ont été enregistrées avec différents agrandissements. Les images MEB enregistrées sont représentées sur la Figure.III.10.

Les clichés MEB de NiPO-1-B et MgPO-1-B montrent des morphologies totalement différentes. Ainsi, le catalyseur NiPO-1-B (Figure.III.10.a) présente de fines particules sub-micrométriques moyennement dispersées et de formes non symétriques. Un agrandissement x15.000 (Figure.III.10.b) montre clairement une porosité développée de cet échantillon en accord avec les analyses BET qui ont mis en évidence le volume poreux le plus élevé par rapport aux autres échantillons de la série MPO-1-B.

En revanche l'image MEB de l'échantillon MgPO-1-B (Figure.III.10.c) révèle des particules denses avec une distribution hétérogène des tailles des particules. L'agrandissement x15.000 (Figure.III.10.d) montre clairement une structure granulaire de forme non symétrique

avec des particules de formes et de tailles différentes. Leur densité traduit une faible surface spécifique et un faible volume poreux comparés à ceux de l'échantillon précédent (NiPO-1-B).

Les images MEB des pyrophosphates de manganèse (que nous n'avons pas pu réaliser) ont été observées par (*Boonchom, B., et al., 2008*). Nous avons relevé de la littérature (*Boonchom, B., et al., 2008*) que le $Mn_2P_2O_7$ calciné présente une structure des particules en agglomération, poreuse (30 à 50 nm) à sa surface, due au processus de traitement thermique. Les amas de particules solidifiés présentent des micropores de tailles comprises entre (2 et 10 nm) et des macropores entre et (15 à 50 nm). Nous avons ainsi constaté qu'elles ressemblent globalement à l'image MEB de l'échantillon MgPO-1-B (Figure.III.10.c).

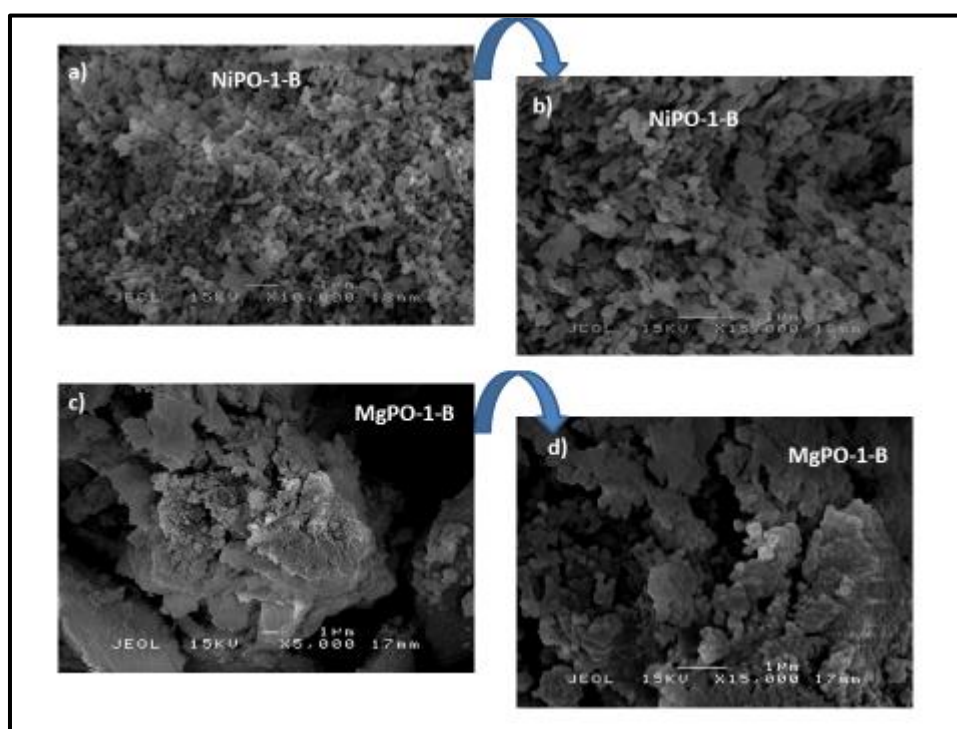


Figure.III.10. Images MEB des solides catalytiques. En haut **NiPO-1-A** : **a)** x10.000, **b)** x15.000 ; et **MgPO-1-B** en bas : **c)** x5.000, **d)** x15.000.

III.3.6. Caractérisation des MPO-1-B par désorption thermo-programmée d'ammoniac (DTP- NH_3)

La thermodésorption d'ammoniac à température programmée (TPD- NH_3) est réalisée afin d'étudier l'acidité totale de surface et la distribution des sites acides des catalyseurs. Elle permet aussi de déterminer la force des sites acides situés à la surface des catalyseurs. La

molécule NH_3 est choisie comme molécule sonde en raison de sa petite taille qui lui permet de pénétrer les pores les plus étroits des solides. L'analyse est réalisée sur un appareil Thermo-Finnigan (TPD/R/O 1100), équipé d'un détecteur à conductivité thermique TCD. Les conditions opératoires et le protocole utilisés, que nous rappelons ici, sont similaires à ceux utilisés pour les solides TiPO-2-Y décrits au paragraphe III.2.6 : 50 mg de catalyseur sont déposés dans un réacteur en quartz et traités à 250°C pendant une heure et 45 minutes sous un flux d'azote N_2 ($20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Avant l'absorption d'ammoniac, l'échantillon est purgé sous hélium ; puis l'ammoniac est ajouté au flux gazeux de l'hélium (à $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 60 minutes). Une deuxième purge par N_2 est réalisée à température ambiante pendant 55 min pour éliminer l'excès de molécules NH_3 non-adsorbées (en phase gazeuse). La désorption de NH_3 est ensuite étudiée entre 50°C et 950°C sous un flux d'hélium dans les conditions : $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau III.9. et sur Figures III.11. et III.12.

Tableau.III.9 Les Résultats de DTP- NH_3 et la répartition des sites acides des solides

M(II)PO-1-B		
Catalyseur	NH ₃ - désorbé ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) $Q_{\text{NH}_3\text{D}}$	Quantité des sites acide totale ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) Q_{SAT}
MgPO-1-B	20,22	1,59
MnPO-1-B	28,83	3,98
NiPO-1-B	272,56	11,77
BaPO-1-B	64,60	16,87

$Q_{\text{NH}_3\text{D}}$: Quantité désorbé en μmol d'ammoniaque par gramme de catalyseur.

Q_{SAT} : Quantité des sites acides totaux en μmol par m^2 de catalyseur.

La Figure.III.11 compare les catalyseurs MPO-1-B en termes de quantités d'ammoniac désorbé (en μmol de NH_3/g) et de densité en sites acides à la surface du solide (en μmol de NH_3/m^2). La Figure.III.12 représente les histogrammes des quantités de l'ammoniac désorbé (en μmol de NH_3/g) pour tous les catalyseurs MPO-1-B avec $M = \text{Mg, Mn, Ni, Ba}$ et $P/M = 1$.

La quantité d'ammoniac désorbé suit l'ordre: $Q_{\text{NH}_3\text{D}}\text{NiPO-1-B} > Q_{\text{NH}_3\text{D}}\text{BaPO-1-B} > Q_{\text{NH}_3\text{D}}\text{MnPO-1-B} > Q_{\text{NH}_3\text{D}}\text{MgPO-1-B}$. La densité des sites acides varie comme suit : $Q_{\text{SAT}}\text{BaPO-1-B} > Q_{\text{SAT}}\text{NiPO-1-B} > Q_{\text{SAT}}\text{MnPO-1-B} > Q_{\text{SAT}}\text{MgPO-1-B}$. Ces variations ne sont pas en adéquation avec les propriétés texturales des solides et ne suivent pas la variation de la

surface spécifique ni celle du volume poreux ni du diamètre des pores. Elles pourraient être en relation avec la nature des sites acides (forts, moyens ou faibles) et dépendraient de la nature du métal M (Mg, Ni, Mn, Ba) et la liaison métal-pyrophosphate.

L'ammoniac serait fortement retenu à la surface par des sites acides forts et faiblement retenu par des sites acides faibles). Un élément de réponse à cette question est l'adsorption-désorption de la pyridine qui permettrait à la fois de qualifier et quantifier la nature des sites acide-base (Brönsted et Lewis) et de déterminer leur force. On rappelle que la densité en sites acides à la surface du catalyseur ($\mu\text{mol de NH}_3/\text{m}^2$) est le rapport entre la quantité totale d'ammoniac NH_3 désorbé ($\mu\text{mol de NH}_3/\text{g}$) et la surface spécifique S_{BET} (M^2/g).

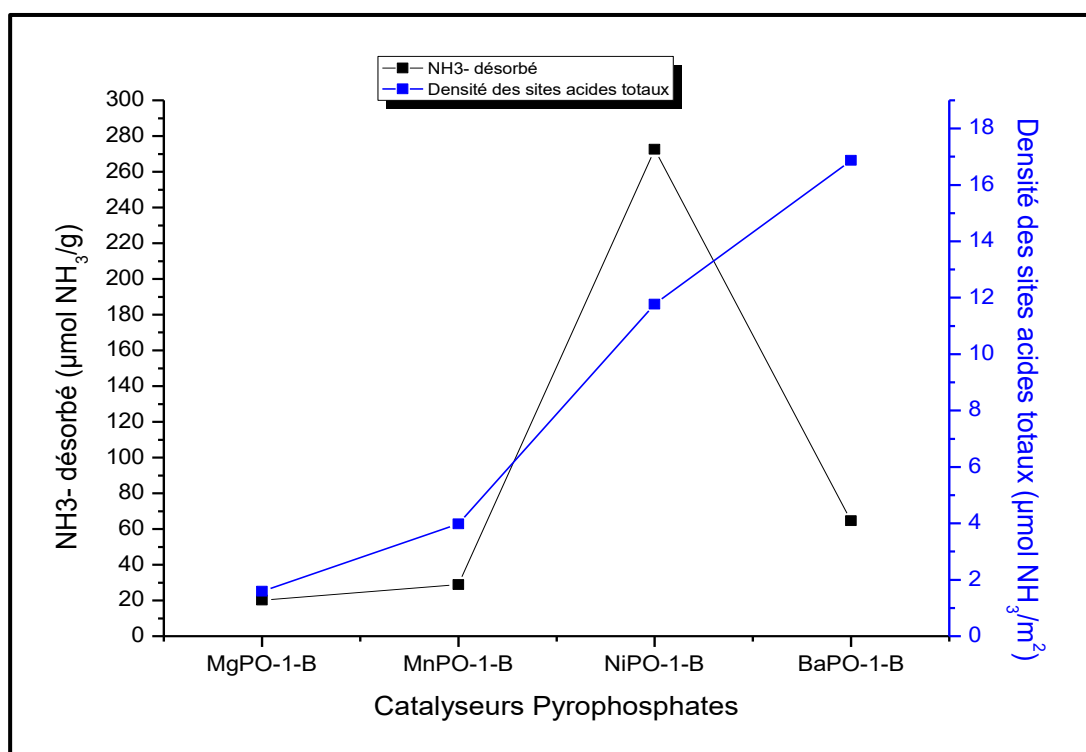


Figure.III.11. Variation de la quantité d'ammoniac désorbé ($\mu\text{mol de NH}_3/\text{g}$) et de la densité en sites acides ($\mu\text{mol de NH}_3/\text{m}^2$ de surface) en fonction de l'élément métallique M dans les catalyseurs MgPO-1-A, MnPO-1-A, NiPO-1-A, BaPO-1-A.

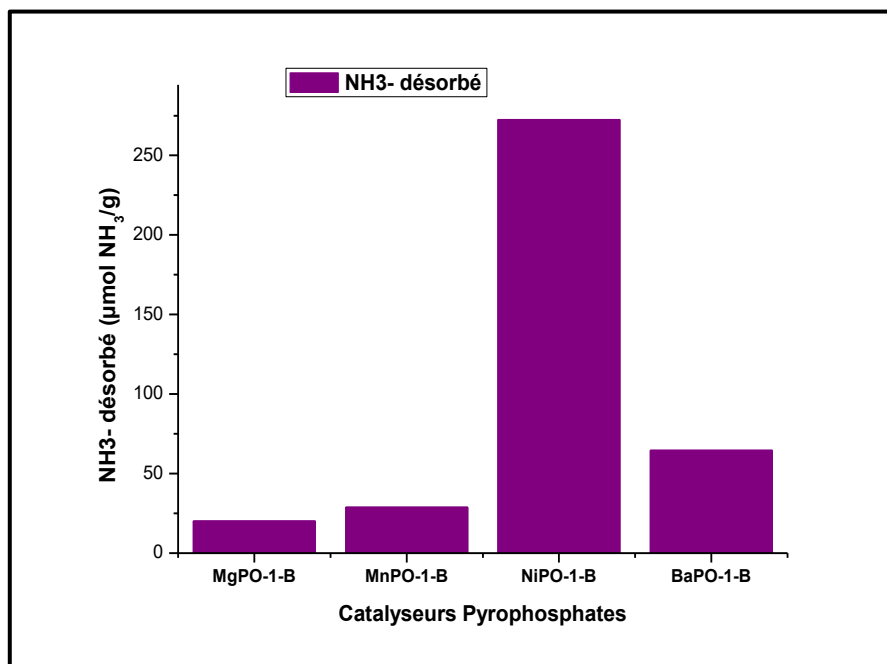


Figure.III.12. Quantité d'ammoniaque désorbé des surfaces des catalyseurs MPO-1-B ;

MgPO-1-A, MnPO-1-A, NiPO-1-A, BaPO-1-A.

III.3.7. Caractérisation des MPO-1-B par désorption thermo-programmée de CO₂ (DTP-CO₂).

La basicité de cette série de catalyseurs et la distribution des sites basiques ont été examinées par thermodésorption programmée du dioxyde de carbone (DTP-CO₂) comme molécule sonde. Une masse 50mg de catalyseur est prétraitée sous un flux d'hélium à 150°C pendant 5 minutes (10°C.min⁻¹, 20 ml.min⁻¹). La température est ensuite abaissée à 50°C, et un flux de CO₂ pure (30 ml.min⁻¹) est introduit dans le réacteur pendant une heure. L'analyse est conduite sur un appareil TPD/R/O-1100 entre 50 et 950°C sous un flux d'hélium (10°C.min⁻¹, 30 ml.min⁻¹) ; le CO₂ désorbé est détecté par un détecteur à conductivité thermique TCD. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.10 et illustrés sur les figures III.13 et III.14

L'examen de ces résultats montre que tous les catalyseurs présentent une basicité de surface vis-à-vis de la molécule de CO₂. La quantité totale de molécules CO₂ désorbées peut représenter une estimation des propriétés acido-basiques de surface ; elle varie dans l'ordre : $Q_{CO_2D}MgPO-1-B >> Q_{CO_2D}MnPO-1-B > Q_{CO_2D}BaPO-1-B > Q_{CO_2D}NiPO-1-B$.

Ce classement va dans le sens des résultats de TDP-NH₃ (évaluation des propriétés acides) qui ont conduit à un classement inverse : $Q_{NH_3D}NiPO-1-B > Q_{NH_3D}BaPO-1-B > Q_{NH_3D}MnPO-1-B > Q_{NH_3D}MgPO-1-B$

Tableau.III.10. Résultats de DTP-CO₂ et la répartition des sites basiques des solides M(II)PO-1-B

Catalyseur	CO ₂ - désorbé (μmol CO ₂ /g) <i>Q_{CO2D}</i>	Sites basiques- M (μmol CO ₂ /g)	Sites basiques- F (μmol CO ₂ /g)	Densité des sites basiques <i>D_{SBT}</i> (μmol /m ²)
MgPO-1-B	812.67111	293.90347	518.76765	63,79
MnPO-1-B	369,12015	157,94852	211,17163	50,91
NiPO-1-B	169.79731	85.86830	83.92902	7,33
BaPO-1-B	231.91317	37.69788	194.21529	60,55

D_{SBT} : Densité des sites basiques en μmol par m² de catalyseur.

f : Faible (Weak) <200 °C

M : Moyen (Moderate) (200-450 °C)

F : Fort (Strong) > 450 °C)

Le catalyseur contenant le magnésium présente des propriétés basiques les plus marquées. Ainsi, qu'il est bien connu les matériaux à base de magnésium (Mg²⁺, O²⁻ ; Mg²⁺, P₂O₇²⁻...) ont des propriétés basiques remarquables.

Ces solides présentent deux types de sites basiques : les sites moyennement forts (sites M) et les sites forts (sites F). Selon le type de site (M ou F) on obtient les classements suivants :

Q_{SBF}MgPO-1-B > Q_{SBF}MnPO-1-B > Q_{SBF}BaPO-1-B > Q_{SBF}NiPO-1-B. (Selon les sites basiques F)

Q_{SBM}MgPO-1-B > Q_{SBM}MnPO-1-B > Q_{SBM}NiPO-1-B > Q_{SBM}BaPO-1-B. (Selon les sites basiques M)

Nous avons également classé ces matériaux en fonction de la densité totale des sites basiques (*D_{SBT}*). Elle varie dans l'ordre :

D_{SBT}MgPO-1-B > D_{SBT}BaPO-1-B > D_{SBT}MnPO-1-B > D_{SBT}NiPO-1-B.

Nous remarquons que cet ordre concorde avec l'évolution des propriétés acido-basiques à travers le tableau périodique en termes de basicité des sels, oxydes etc... des cations bivalents Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ et Ba²⁺.

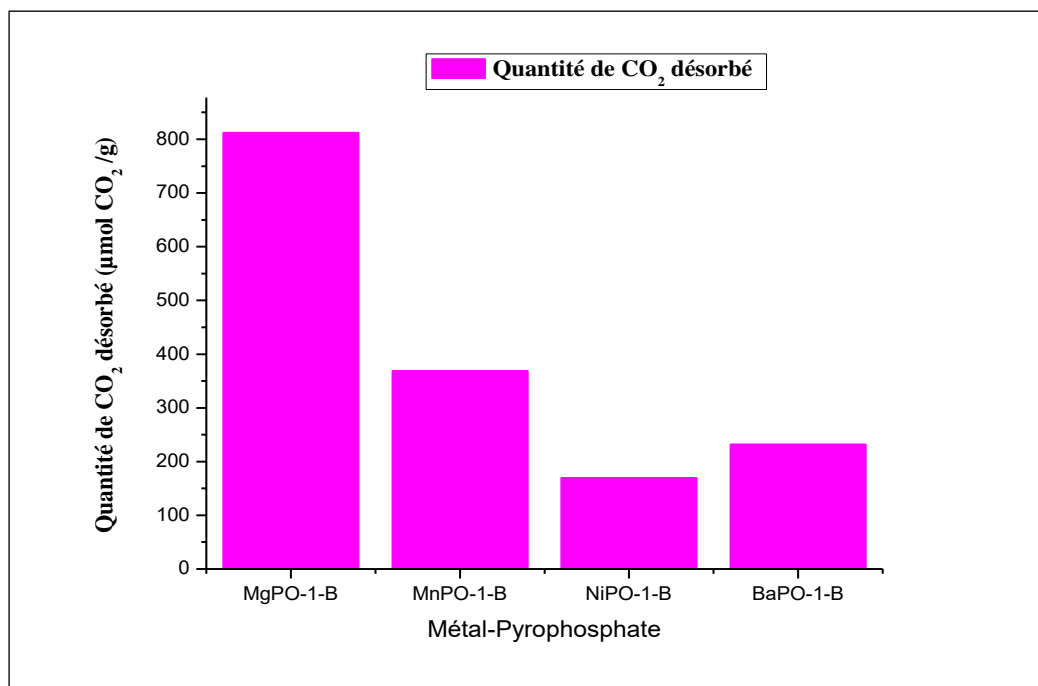


Figure.III.13. Quantité de molécules CO₂ désorbées sur les catalyseurs MPO-1-B

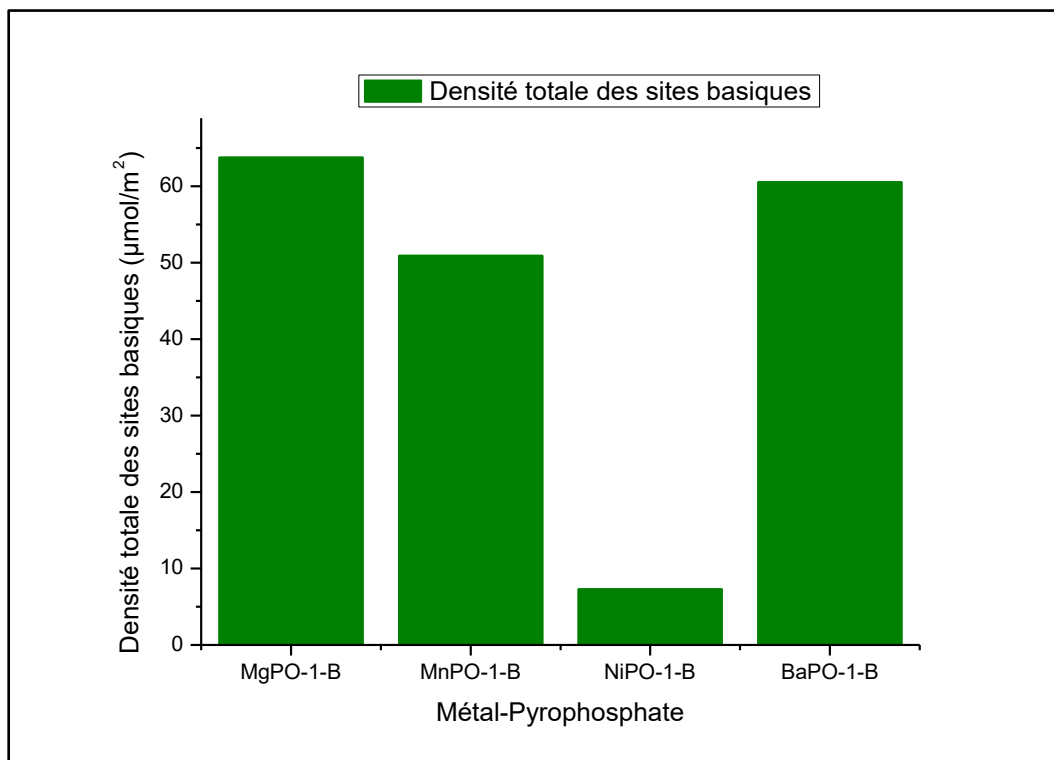


Figure.III.14. Densité totale en (µmol /m²) des sites basiques des catalyseurs MPO.

III.4. Conclusion

La mesure des surfaces spécifiques et porosités des solides MPO montre de faibles surfaces spécifiques. Les isothermes sont du type IV caractéristiques des matériaux à porosité mixtes et présentent pour la plus-part des boucles d'hystérésis du type H3.

La diffraction des rayons X a montré que les éléments Ti, Mg, Mn, Ba favorisent la formation de la phase pure de type pyrophosphate bien cristallisées de structure $M_xP_2O_7$; les solide TiPO-2-B et NiPO-1-B ont montré un caractère amorphe.

Les rapports atomiques P/M obtenus par analyse chimique ICP-AES se rapprochent du rapport nominal théorique (P/M=1 et 2) indiquant les bonnes conditions utilisées pour la synthèse et le traitement thermique de ces matériaux.

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier de tous les échantillons MPO, présentent des bandes caractéristiques de pyrophosphate $M_x(P_2O_7)_y$, dans les régions spectrales 450-1200 cm^{-1} et 1050-980 cm^{-1} .

Les courbes DSC des matériaux MPO présentent des pics endothermiques dans un domaine de 70 -180°C, accompagnés d'une perte de masse importante, qui correspondent à la perte d'eau totale de surface et de structure. Dans le domaine situé entre 200 et 400°C des pic endothermique plus intense accompagné d'une importante perte de masse sont attribués aux étapes de déshydroxylation et cristallisation de la phase pyrophosphate.

L'analyse FE-MEB des catalyseurs TiPO-2-A et TiPO-2-B1 montre une forme homogène de particules nano-sphériques de DM 47,3 et 54,5 nm. La morphologie du TiPO-2-S est totalement différente et indique une microstructure en multicouche, avec une distribution de taille uniforme de 2 à 3 μm .

Les images MEB du catalyseur NiPO-1-B présente de fines particules sub-micrométriques de formes non symétriques, et une porosité développée. L'échantillon MgPO-1-B révèle des particules denses avec une distribution hétérogène des tailles des particules et un faible volume poreux.

L'ordre de l'évolution des propriétés acido-basiques des échantillons MPO est donné ; la densité des sites acides : $Q_{SAT}TiPO-2-S < Q_{SAT}TiPO-2-A < Q_{SAT} TiPO-2-B1$. Et $Q_{SAT}MgPO-1-B < Q_{SAT}MnPO-1-B < Q_{SAT}BaPO-1-B < Q_{SAT}NiPO-1-B$.

CHAPITRE IV

RÉACTIVITÉ DES CATALYSEURS

PYROPHOSPHATES MPO

DANS LA DÉSHYDROGÉNATION

OXYDANTE DU N-BUTANE

IV.1. Introduction.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la réactivité dans la déshydrogénation oxydante du n-butane (ODH du butane) de l'ensemble de nos matériaux de type pyrophosphate préparés selon différentes méthodes (chapitre II) et caractérisés par plusieurs techniques d'analyse (chapitre III). Ce chapitre comporte deux parties :

- 1) Dans la première partie, seront exposés et discutés les résultats de la réactivité obtenue sur les catalyseurs pyrophosphates TiPO (P/Ti=2), préparés par les trois méthodes différentes décrites dans le chapitre II (A : liquide-solide ; B : coprécipitation et S : phase solide).
- 2) Dans la deuxième partie, nous rapporterons et discuterons les propriétés catalytiques des pyrophosphates MPO-1-B (M: Mg, Mn, Ni, Ba avec P/M = 1).

L'objectif principal de ce chapitre est de mettre en évidence le comportement des différents pyrophosphates (à base de Ti, Ni, Ba, Mn et Mg) sur le mécanisme réactionnel puis de corrélérer ces modèles d'activation catalytique aux caractérisations physicochimiques des catalyseurs (chapitre III), plus précisément aux propriétés acido-basiques et propriétés structurales/texturales des matériaux. Dans ces processus sélectifs de l'ODH du n-butane, le mécanisme réactionnel s'établit entre les molécules réactives du n-butane et les sites acido-basiques de surface et il sera proposé ici, que l'étape cinétiquement limitante correspond à une rupture de la liaison C-H du n-butane.

IV.2. Test catalytique : procédure expérimentale.

Les tests catalytiques sont effectués à une température de réaction de 500°C dans un réacteur à lit fixe et sous flux gazeux air/butane dans un rapport 5:1. La VVH du gaz réactionnel est fixée à 6794 h⁻¹. Le catalyseur (m=200 mg) est mis sous flux gazeux et chauffé jusqu'à la température de réaction pendant une heure environ avant la première analyse et ce pour avoir une bonne stabilisation du système catalyseur/phase gaz. Les produits généralement obtenus sont : (1) les butènes (C₄H₈), (2) l'isobutane (C₄H₁₀), (3) le butadiène (C₄H₆), (4) produits de

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs pyrophosphates MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

craquage (CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8) et (5) les oxydes de carbone CO_x (CO , CO_2). La conversion du n-butane (%) et les sélectivités des différents produits obtenus (%) sont calculés avec les formules des équations **II.15** à **II.25** rapportées dans le Chapitre. **II**.

IV.3. Réactivité des catalyseurs TiPO dans l'ODH du n-butane.

Dans un premier temps, nous avons effectué un test à blanc (en l'absence de catalyseur) sous mélange réactionnel (n-butane/ O_2) dans les conditions de la réaction mentionnées en introduction (rapport molaire air/n-butane=5/1 et VSHV par rapport à n-butane égale à 6794 h^{-1}) pour tester l'activité du réacteur (ou une quelconque activité en phase gaz) qui viendrait éventuellement s'ajouter à l'activité intrinsèque de catalyseur. Nous n'avons observé aucune transformation du n-butane en l'absence de catalyseur ce qui indique que la réaction a bien lieu à l'interface entre le solide et la phase gazeuse et non dans la phase gaz et que le réacteur n'a aucune activité décelable. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.1 et illustrés sur les Figures IV.1 et IV.2.

Le Tableau IV.1 donne la distribution des produits de la réaction obtenus dans la déshydrogénation oxydante du n-butane à 500°C , sur les catalyseurs TiPO. Les produits obtenus sont les butènes, l'iso-butane, le butadiène, les produits de craquage et les oxydes de carbone (CO et CO_2). L'analyse de ces résultats permet de faire les observations suivantes :

1. La conversion du n-butane et la distribution des produits de la réaction dépendent fortement de l'acido-basicité de surface du catalyseur. Ainsi, la conversion du n-butane varie dans l'ordre : TiPO-2-B1 (48.4%) > TiPO-2-S (27.7%) > TiPO-2-A (22.7%). Elle varie dans le même sens que la basicité de surface des catalyseurs (TiPO-2-B1 > TiPO-2-S > TiPO-2-A) évaluée par l'adsorption/désorption de CO_2 (voir TPD- CO_2 : Tableau.III.5, Chapitre III). La meilleure conversion, obtenue sur le catalyseur TiPO-2-B1, préparé par coprécipitation, est cohérente avec ses propriétés acido-basiques de surface dues à l'existence d'une forte densité de deux types de sites actifs (sites acides et sites basiques).

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs pyrophosphates MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

2. De plus, le catalyseur TiPO-2-B1, par rapport aux catalyseurs TiPO-2-S et TiPO-2-A, présente la plus faible sélectivité en butènes (C_4H_8) et iso-butane (C_4H_{10}), mais il est plus sélectif en produits de craquage. Ces résultats peuvent être liés à la présence de sites acides forts situés à la surface du catalyseur (voir TPD-NH₃: Tableau.III.4, Chapitre III). Selon les données de la littérature (*Datka, J., et al., 1992*) (*Jung, J.S., et al., 2004*) (*Ji, Y., et al., 2017*), ces sites acides favorisent les réactions de craquage des hydrocarbures en favorisant la rupture de la liaison C-C. L'attaque des liaisons C-C pourrait conduire également à la formation des oxydes de carbone CO_x comme observé sur ce catalyseur.

3. L'ampleur du craquage, observé sur ce catalyseur, peut provenir non seulement du n-butane mais aussi des produits de la réaction tels que le trans-2-butène et l'isobutane dont le faible rendement observé (obtenus en faibles proportions) proviendrait de la grande réactivité des oléfines comparées aux alcanes.

4. Par ailleurs, comme mentionné ci-dessus, le catalyseur TiPO-2-B1, par rapport à TiPO-2-A et TiPO-2-S, est plus productif en produits d'oxydation totale CO_x. Nous avons attribué ce résultat aux propriétés basiques plus prononcées de ce catalyseur bifonctionnel possédant à la fois des propriétés acides et des propriétés basiques plus développées.

5. Pour les échantillons TiPO-2-S (voie solide) et TiPO-2-A (voie liquide-solide), ayant des propriétés acido-basiques quasiment similaires (Tableau III.4. Chapitre III), on note (Tableau.IV.1 et Figure.IV.1) des activités catalytiques relativement faibles et peu différentes. Le TiPO-2-A a montré la meilleure sélectivité en produits de déshydrogénation ($C_4H_{8(\text{total})}$) : 51,2%) et d'isomérisation (C_4H_{10} : 12,1%), comparé aux catalyseurs co-précipité TiPO-2-B1 et en phase solide TiPO-2-S.

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs pyrophosphates MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

Tableau.IV.1. Conversion du n-butane et sélectivités en produits de déshydrogénation, de craquage et d'oxydation obtenues dans l'ODH du n-butane sur les échantillons TiPO-2-A, TiPO-2-B et TiPO-2-S.

Catalyseurs n-C ₄ H ₁₀ conversion (%)	Sélectivité (%)						Rendement en butènes*** (%)	
	Tous les butènes*							
	Trans- 2butène (%)	Butadiènes (Cis&Trans) (%)	Autre (%)	Iso- C ₄ H ₁₀ (%)	CO _x (%)	Produits de Craquage** (%)		
TiPO-2-A	22.7	48.46	0.0	2.76	12.05	1.43	35.3	11.63
TiPO-2-B1	48.4	8.98	1.67	1.14	2.30	4.00	81.91	5.71
TiPO-2-S	27.5	37.2	0.0	1.76	3.82	1.28	55.94	10.71

*sélectivité en butènes: Trans-2-butène, butadiène (Cis + Trans), autre (1-butène, Cis-2-butène).

**Produits de craquage : méthane (CH₄), éthane (C₂H₆), propane (C₃H₈), acétylène (C₂H₂), propadiène (C₃H₄)

***Rendement en butènes.

Nous avons suivi l'évolution des performances des catalyseurs (conversion du n-butane et sélectivité en produits de la réaction) en fonction du temps. La Figure.IV.1 montre les résultats obtenus pendant 120 min de réaction. Tous les catalyseurs présentent une bonne stabilité dans le temps, dans l'intervalle de temps étudié.

La variation de la sélectivité des butènes et des produits de craquage en fonction de la conversion du n-butane sur les catalyseurs pyrophosphates a également été examinée. Les résultats sont illustrés sur la Figure.IV.2. La sélectivité des butènes suit la tendance **TiPO-2-A > TiPO-2-S > TiPO-2-B1**, celle des produits de craquage évolue comme suit : **TiPO-2-B1 > TiPO-2-S > TiPO-2-A**. Pour tous les catalyseurs, la sélectivité de l'ensemble des produits reste inchangée lorsque la conversion augmente. Il a été noté qu'il n'existe aucune relation directe entre la surface spécifique BET, la porosité ou la taille des cristallites (DRX) des catalyseurs TiPO et leurs performances catalytiques. Ces résultats nous ont permis de dégager les conclusions suivantes :

a) A partir des variations (Figure.IV.2), il est tout à fait clair que les performances catalytiques dépendent étroitement de l'acido-basicité de surface des pyrophosphates. Ainsi, on peut noter

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs pyrophosphates MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

que le catalyseur TiPO-2-B1, ayant à la fois le caractère le plus basique et le caractère le plus acide, présente la meilleure réactivité vis-à-vis du n-butane. La présence de sites acides forts justifierait la faible sélectivité en produits de déshydrogénation de ce catalyseur. En effet, dans l'activation d'un alcane, deux ruptures de liaisons peuvent avoir lieu :

1. La rupture de la liaison C-H, nécessitant la présence de sites basiques telles que les espèces oxygène O^{2-} (espèces oxygène du réseau), conduit à la formation d'un radical alkyle adsorbé à la surface du catalyseur. Le radical alkyle adsorbé perd un deuxième H pour donner l'oléfine correspondante adsorbée.

2. La rupture de la liaison C-C catalysée par la présence de sites acides forts, conduirait à la formation des produits de craquage (le craquage du n-butane et/ou des oléfines avant leur désorption dans la phase gaz). Le craquage des oléfines étant plus rapide en raison de leur plus grande réactivité comme mentionné ci-dessus.

b) On peut également corréler la conversion du n-butane à la proportion de l'élément titane dans l'échantillon et on constate que le catalyseur TiPO-2-B1 le plus actif est celui qui correspond à la plus forte proportion de titane dans sa composition ($P/Ti=1,58$ contre $P/Ti=1,91$ pour TiPO-A et $P/Ti=1,97$ pour TiPO-S). Par ailleurs, ce catalyseur bifonctionnel présente une particularité, par rapport à ses homologues préparés par la voie solide-liquide (TiPO-A) et la voie solide (TiPO-S). En effet, on peut noter, pour ce catalyseur, qu'en plus de ses propriétés acido-basiques remarquables (concentrations en sites acides et en sites basiques plus élevées par rapport à ses deux homologues), c'est un solide amorphe. Nous supposons qu'il existerait pour ce catalyseur, des interactions privilégiées entre cations titane « interactions Ti -Ti » ou distances proches entre cations titane, qui seraient probablement responsables d'une force d'acidité plus élevée que celles de TiPO-A et TiPO-S.

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs pyrophosphates MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

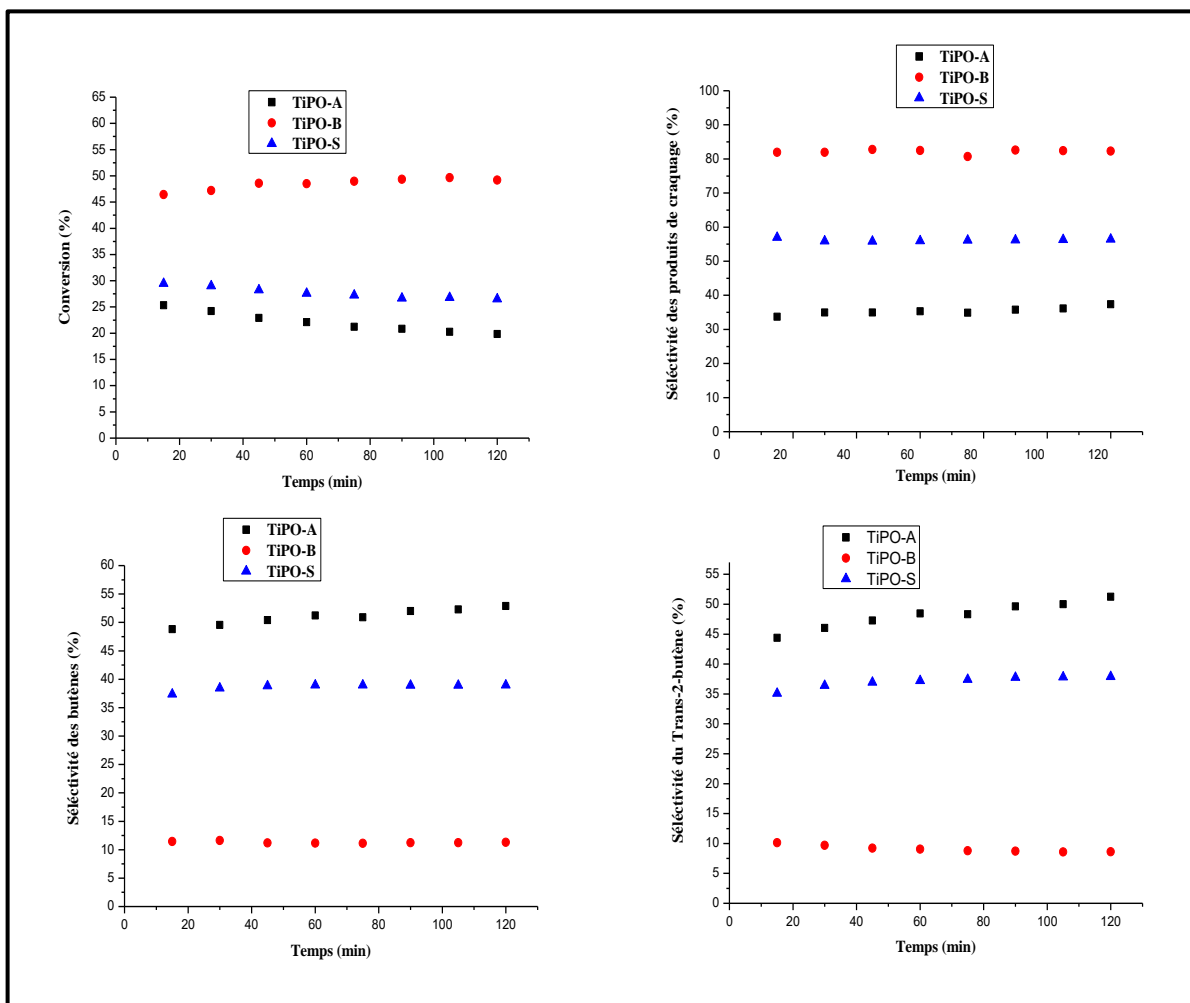


Figure.IV. 1. Évolution de la conversion du n-butane et de la sélectivité en produits de craquage, en butènes et en trans-2-butène sur les catalyseurs TiPO en fonction du temps (T=500°C, air/n-butane=5/1, VHSV= 6794 h⁻¹).

■TiPO-2-A, ●TiPO-2-B1, ▲TiPO-2-S.

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs pyrophosphates MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

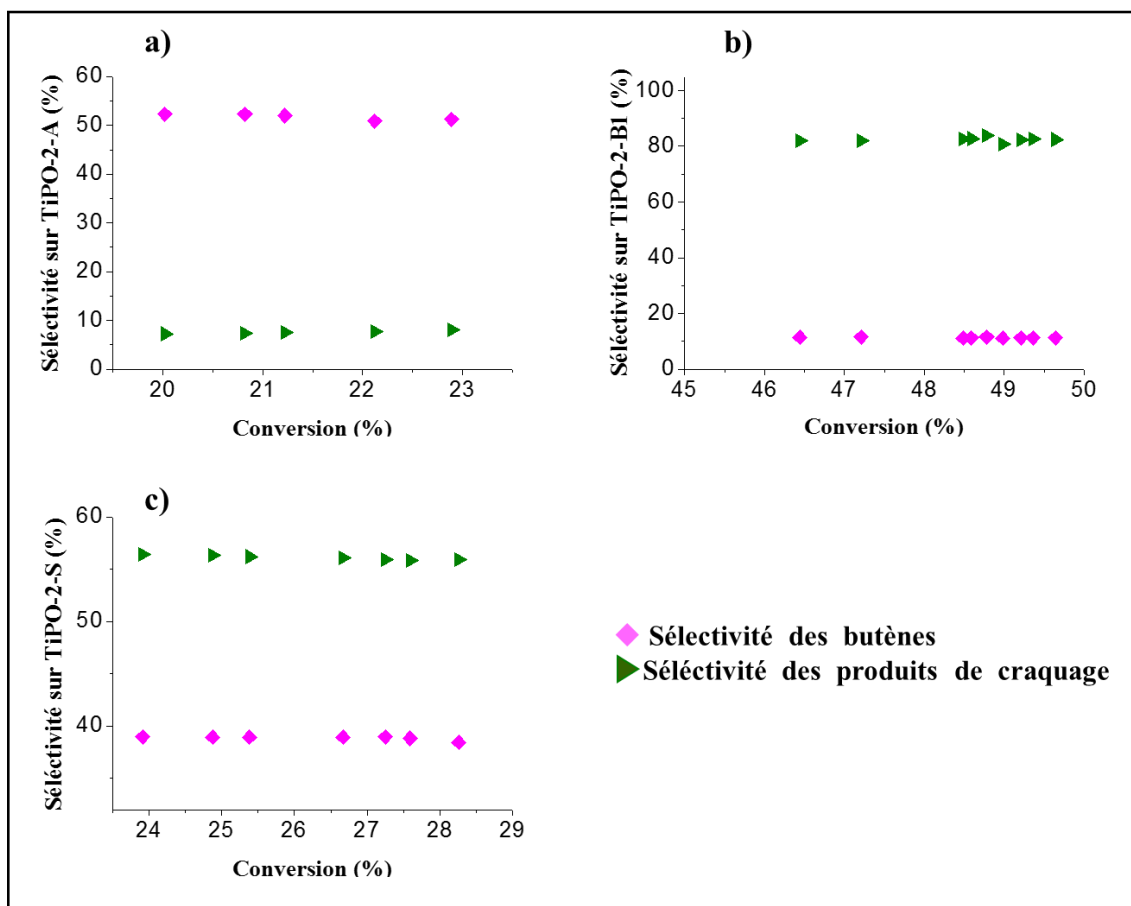


Figure. IV.2. Variation de la sélectivité des butènes et des produits de craquage en fonction de la conversion du n-butane sur les catalyseurs

TiPO: (a) TiPO-2-A, (b) TiPO-2-B1, (c) TiPO-2-S.

Enfin, l'activité et la sélectivité des catalyseurs TiPO peuvent être liées au procédé de préparation, à la phase cristalline formée et à la taille de leurs particules. Le rendement le plus élevé en butène observé avec TiPO-2-A (11,63%) peut être attribué à sa bonne cristallinité, à la faible taille des particules FE-SEM (47,3 nm) (Figure.III.5.a du chapitre.III) et à une distribution uniforme des particules. Des résultats similaires ont été obtenus par (*Marcu, I.C. et al., 2002*) (*Marcu, I. C. et al., 2003*) (*Marcu, I.C. et al., 2008*) dans des conditions réactionnelles (530°C et VVH de 1000h-1) proches de celles utilisées dans notre travail. Ainsi, l'ODH du n-butane sur le pyrophosphate de titane (synthétisé par la méthode liquide-solide et

par précipitation) conduit respectivement à des conversions de 25% et 28% et des sélectivités en butènes de 56% et 47% (*Marcu I.C., et al., 2002*) (*Marcu I.C., et al., 2003*). Les performances catalytiques de la littérature (*Marcu, I.C. et al., 2008*) (*Loridant, et al., 2003*) (*Urlan, F. et al., 2008*) sont proches de celles observées sur nos échantillons pour TiPO-2-A et TiPO-2-S mais nous observons une meilleure conversion de 48,4% sur notre catalyseur TiPO-2-B1 qui reste le plus performant parmi les matériaux étudiés

IV.3.1. Mécanisme réactionnel proposé pour le processus catalytique avec les catalyseurs TiPO:

L'étude du mécanisme réactionnel s'avère assez difficile sans l'étude de la cinétique et sans connaître la valeur de l'énergie d'activation. Nous pouvons alors nous pencher sur les explications et hypothèses de la littérature pour proposer un possible mécanisme réactionnel. En effet, les auteurs (*Agaskar, P.A., et al., 1994*) proposent l'explication suivante: sur leurs catalyseurs VOP_2O_7 pyrophosphates de vanadium (préparés par différentes méthodes), le processus de chimisorption du n-butane se fait sur des sites actifs composés d'un mélange de V^{4+} et V^{5+} qui seraient responsables de l'activation du n-butane. La présence de ces deux états de coordination ensemble, suggère la réduction des cations et V^{5+} en V^{4+} au cours du processus réactionnel avec création de lacunes anioniques.

Dans notre cas et en accord avec (*Agaskar, P.A., et al., 1994*), nous pensons qu'avec nos solides TiPO, différents états d'oxydation du titane sont susceptibles d'exister dans les états de valences Ti^{4+} et Ti^{3+} (couple redox Ti^{4+}/Ti^{3+} avec un électron mobile) auxquelles sont associés différents types de sites acides et basiques de Bronsted, Lewis et Pearson. Ces sites acido-basiques peuvent jouer un rôle important sur l'évolution de la sélectivité des produits de l'ODH du n-butane. Sur la Figure.IV.3, les sites actifs acides de Bronsted et Lewis sont représentés respectivement par « S_1 » (sites acide de Brønsted) et « S_2 » (sites acide de Lewis), tandis que les sites notés « S_6 » sont représentatifs du couples redox Ti^{4+}/Ti^{3+} due aux défauts structuraux.

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs pyrophosphates MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

De plus, les sites acides présentent souvent un déficit électronique associé à un cation métallique présentant un ou plusieurs états de coordination ; tandis que les sites basiques correspondent aux espèces oxygénées telles O^{2-} , O_2^- ou O_2^{2-} .

Par ailleurs, le mécanisme de l'ODH du n-butane fait intervenir implicitement l'oxygène moléculaire gazeux O_2 (l'oxydant), qui est adsorbé de deux manières différentes. Ainsi:

1. Selon le mécanisme proposé par (Agaskar, P.A., et al., 1994), la chimisorption de l'oxygène moléculaire O_2 pourrait former l'espèce η^1 -peroxo et l'espèce η^2 -superoxo à la surface du catalyseur ; ces deux espèces peuvent interagir avec le groupement P=O du catalyseur pyrophosphate et ainsi le n-butane est activé. Sur la Figure. IV.3 sont schématisés les différents sites actifs notés « sites S_5 » de TiP_2O_7 qui mettent en évidence les sites η^1 -peroxo et η^2 -superoxo.

2. La deuxième possibilité, est que l'oxygène moléculaire s'adsorbe sur une espèce non-sélective tel un oxygène terminal (groupes $(Ti=O)^{3+}$ et $(Ti=O)^{2+}$) et oxygène ponté (groupes Ti-O-Ti et Ti-O-P). Au cours de cette chimisorption, des espèces nucléophiles (espèces sur-oxydantes) se forment et transforment le n-butane en composés oxygénés puis en CO_x (CO et CO_2). La Figure.IV.3 montre les sites actifs notés « S_3 » (oxygène terminal) et « S_4 » (oxygène ponté) de TiP_2O_7 .

La Figure.IV.4 représente un mécanisme proposé pour la réaction de l'ODH du n-butane sur des catalyseurs TiPO du mécanisme de l'activation et oxydation du n-butane sur des pyrophosphates de vanadium (Cavani, F., et al., 1994). Nous remarquons sur ce mécanisme, la formation des alcènes en présence d'un pyrophosphate au Titane contenant des sites acides et basiques, ce qui favorise une dissociation de type acide-base de la liaison C-H lors de l'activation des butènes. En conclusion, nous remarquons à l'issue des différentes caractérisations et des résultats du test catalytique ; plusieurs phénomènes parmi lesquels l'acidité et basicité sont les propriétés les plus importantes dans cette réaction. L'augmentation de l'acidité favorise à la fois le craquage et l'isomérisation des butènes et l'oxydation du butane se fait via plusieurs voies réactionnelles possibles (Figure IV.4) dont la déshydrogénation.

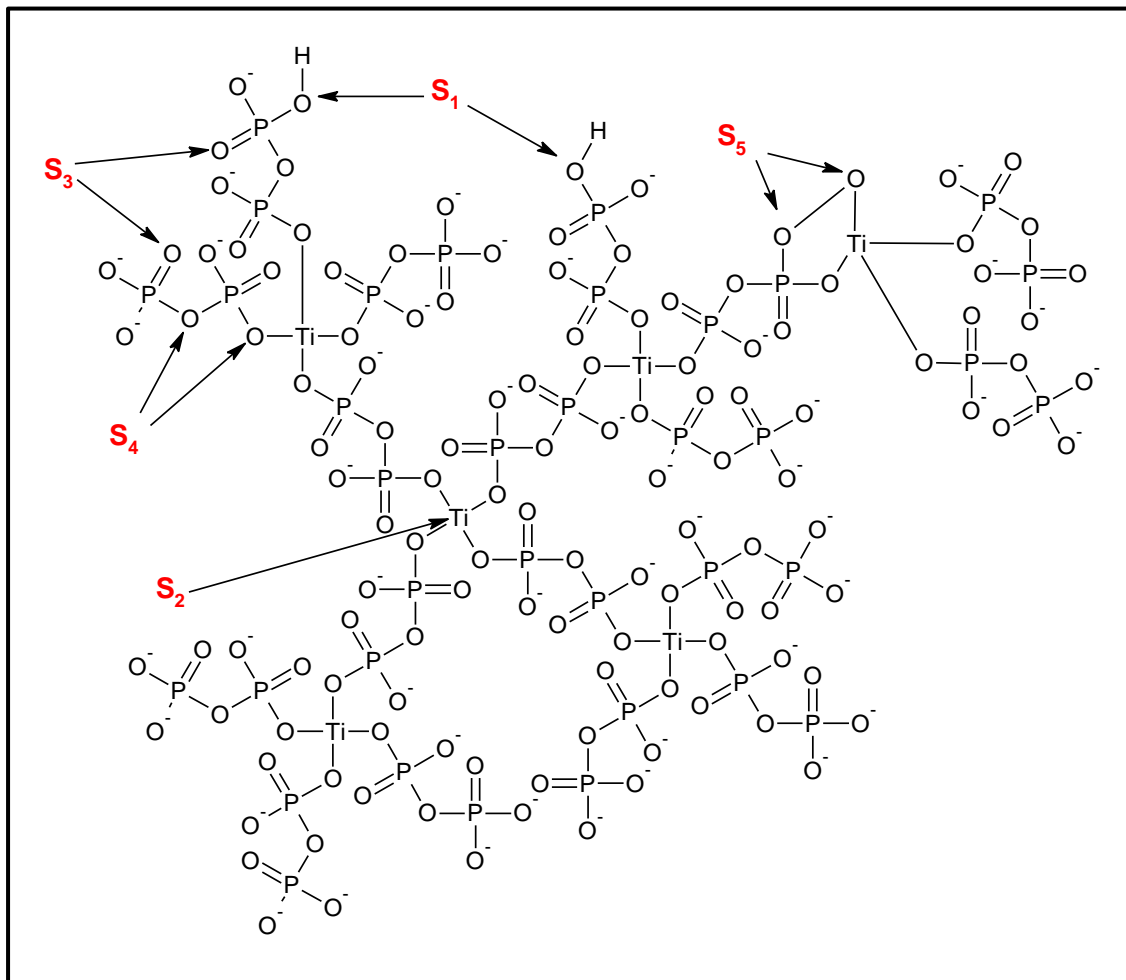


Figure IV.3. Représentation en deux dimensions des sites actifs sur les catalyseurs pyrophosphates de titane. (S_1) sites acide de Brönsted. (S_2) sites acide de Lewis ; (S_3) oxygène terminal ; (S_4) oxygène ponté ; (S_5) η^2 – sites superoxo or η^1 – sites peroxy ; (S_6) position supposée du couples redox Ti^{4+}/Ti^{3+} (Agaskar, P.A., et al., 1994)

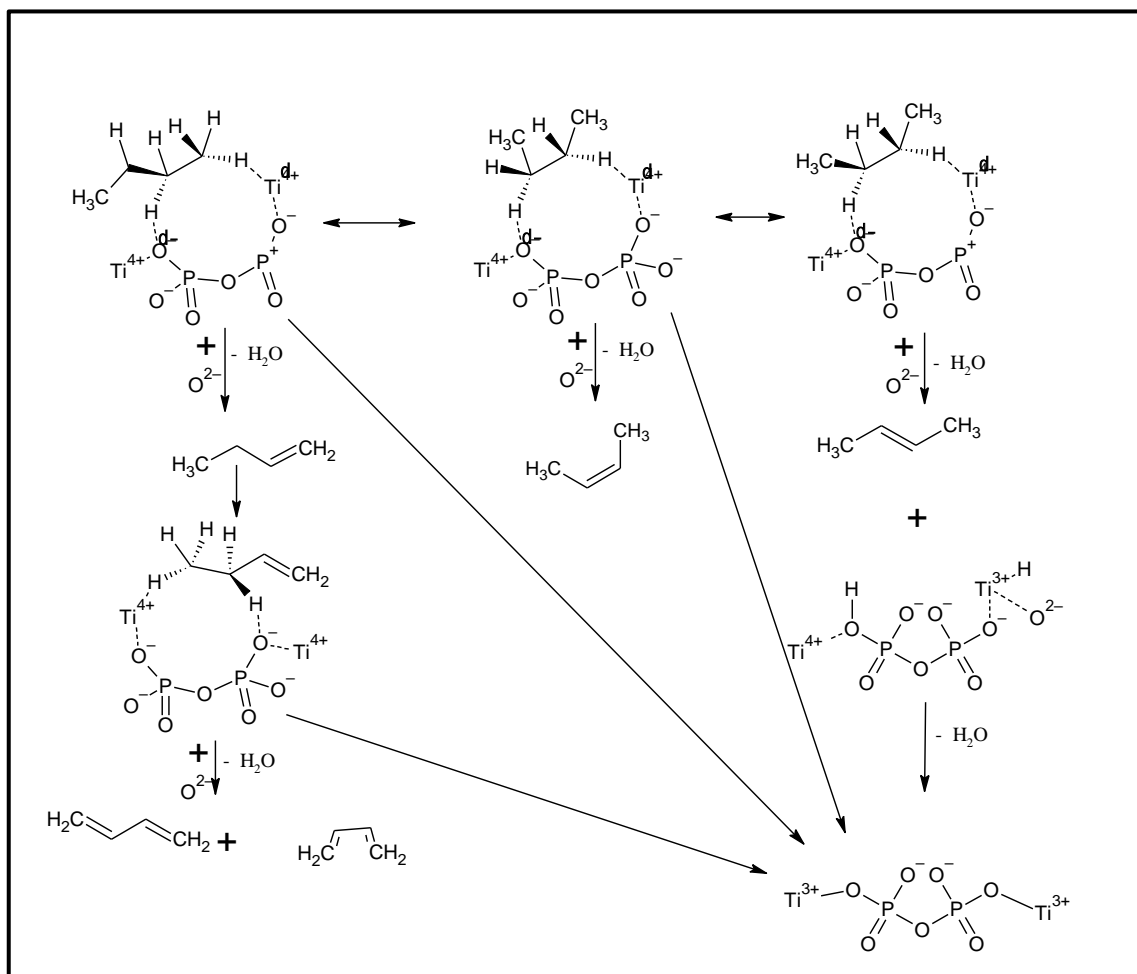


Figure.IV.4. Mécanisme de la réaction ODH du n-butane sur des catalyseurs TiPO ; c'est une partie du mécanisme de l'activation et oxydation ménagée du n-butane sur des pyrophosphates (Cavani, F., et al., 1994)

IV.4. Réactivité des catalyseurs M(II)PO dans l'ODH du n-butane.

Les pyrophosphates MPO de métaux divalents (M=Mg, Mn, Ni, Ba) ayant un rapport molaire théorique P/M=1 sont préparés en utilisant la méthode de synthèse par coprécipitation (méthode B détaillée au chapitre II). Après leur caractérisation les catalyseurs MgPO-1-B, MnPO-1-B, NiPO-1-B, BaPO-1-B sont testés dans l'activation et la réaction du n-butane. L'effet du métal M sur les performances des catalyseurs dans la formation des oléfines C4 a été examiné.

IV.4.1. Test catalytique : protocole expérimental

Les tests catalytiques sont réalisés dans les conditions similaires à celles des pyrophosphates TiPO décrites précédemment (§ IV.2) et que nous rappelons brièvement ici : les tests ont été réalisés à 500°C dans un réacteur à lit fixe contenant 200 mg de catalyseur sous un flux gazeux (air/butane=5/1) avec une vitesse spatiale horaire (GHSV) de 6794 h⁻¹. Avant la première analyse, le système est laissé sous flux gazeux à la température de la réaction pendant une (01) heure pour atteindre l'état stationnaire. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse avec un chromatographe Agilent-7890A, équipé d'une colonne capillaire HP-PONA (50m x 0,2mm x 0,5µm, J&W Scientific) et de deux détecteurs, l'un à ionisation de flamme (FID) et l'autre à conductivité thermique (TCD). Les produits obtenus sont les butènes C₄H₈ (1-butène, le trans-2-butène, le *cis*-2-butène), l'iso-butane C₄H₁₀, le butadiène C₄H₆, les produits de craquage (l'éthane=C₂H₆, l'éthylène=C₂H₄, le méthane=CH₄ et le propène=C₃H₈) et les produits de l'oxydation totale CO_x (CO + CO₂). Les résultats de la réactivité pour l'ensemble des échantillons sont résumés dans le Tableau.IV.2 et représentés sur la Figure IV.6.

Comme pour l'étude des matériaux TiPO, nous avons réalisé un test en l'absence de catalyseur (test à blanc) pour s'assurer qu'il n'y a pas compétition entre réaction catalytique et réaction en phase gaz. Ce test n'a révélé aucune activité indiquant qu'il y a une quelconque transformation du n-butane en l'absence de catalyseur.

Le Tableau IV.2 regroupe les résultats de la réactivité du n-butane, obtenus sur les catalyseurs MgPO-1-B, MnPO-1-B, NiPO-1-B et BaPO-1-B à la température de réaction de 500°C. La Figure IV.3.1 donne le pourcentage de conversion du n-butane et la sélectivité en butènes en fonction de la nature du métal divalent M (M=Mg, Mn, Ni, Ba).

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs pyrophosphates MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

Tableau.IV.2. Résultats de la réactivité : conversion sélectivité et rendement en produits dans la déshydrogénation oxydante du n-butane sur les catalyseurs MPO-1-B (M : Mg, Mn, Ni, Ba).

Catalyseurs	n-C ₄ H ₁₀ conversion (%)	Sélectivité (%)					Rendement des butènes (%)***
		Tous les butènes*					
		Butènes (%)	Butadiènes (Cis & Trans) (%)	Iso-C ₄ H ₁₀ (%)	CO _x (%)	Produits craquage (%)**	
<i>MgPO-1-B</i>	49,85	27,67	2,25	4,10	3,70	62,28	13,79
<i>MnPO-1-B</i>	20,27	38,18	1,85	8,30	2,87	48,73	7,74
<i>NiPO-1-B</i>	17,68	43,60	2,14	9,02	2,13	43,11	7,71
<i>BaPO-1-B</i>	17,85	51,69	1,35	4,56	1,55	40,85	9,23

*sélectivité en butènes: Trans-2-butène, butadiène (Cis + Trans), autre (1-butène, Cis-2-butène).

**Produits de craquage : méthane (CH₄), éthane (C₂H₆), propane (C₃H₈), acétylène (C₂H₂), propadiène (C₃H₄)

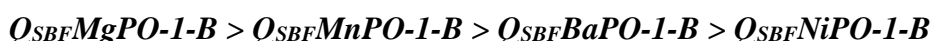
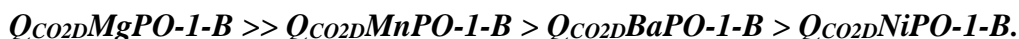
***Rendement en butènes.

L'analyse des résultats permet de faire les observations suivantes :

1. Tous les catalyseurs présentent une activité vis-à-vis du n-butane et conduisent principalement aux produits de craquage et de déshydrogénation oxydative du n-butane et ce quelle que soit la nature du métal. Les produits d'isomérisation et d'oxydation totale restent minoritaires sur nos échantillons.
2. L'activité catalytique, évaluée par la conversion du n-butane, (Figure IV.5) varie comme suit :

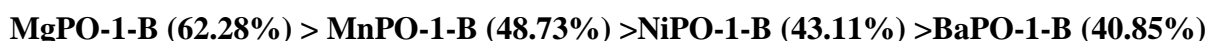
MgPO-1-B (49,85) > MnPO-1-B (20,27) > BaPO-1-B (17,85) > NiPO-1-B (17,68)

Ce classement concorde parfaitement avec le classement des solides selon leur caractère basique (observé au chapitre III, § III.3.7) :



3. En effet, la meilleure activité, avec une conversion de n-butane de 49,85%, est observée sur le catalyseur au magnésium MgPO-1-B. Ce résultat peut être corrélé à la plus forte densité en sites basiques de surface (§III.3.7) observée sur ce catalyseur. Ces sites dus à la présence d'espèces d'oxygène de type O^{2-} , O_2^{2-} , O^- (générées par l'adsorption et l'ionisation de l'oxygène de la phase gaz O_2) et O^{2-} (espèce du réseau) sont susceptibles d'activer la liaison C-H de la molécule du n-butane. La transformation du butane commencerait par la rupture de la liaison C-H et la formation d'un radical alkyl ; ce dernier, en perdant un hydrogène, se transformerait en oléfine correspondante adsorbée à la surface du catalyseur. Celle-ci, très réactive, peut désorber dans la phase gaz ou se craquer sur un site acide entraînant une chute de la sélectivité en oléfines.

4. Le craquage catalytique (craquage de l'alcane ou des oléfines plus réactives, formées au cours de la réaction) est très souvent corrélé aux propriétés acides du catalyseur. Dans le cas de nos échantillons, cette corrélation, entre l'acidité et la distribution des produits obtenus (produits de craquage et de déshydrogénation), n'est pas évidente. En effet, la sélectivité en produits de craquage varie selon :



Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs pyrophosphates MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

Pour la sélectivité en butènes, on observe une séquence inverse de celle observée pour les produits de craquage :

BaPO-1-B (51,69%) > NiPO-1-B (43,60%) > MnPO-1-B (38,18%) > MgPO-1-B (27,67%)

Et en termes de densité en sites acides de surface, évaluée par la TPD-NH₃ (chapitre III.3.6), on observe la séquence suivante :

$$Q_{SATBaPO-1-B} > Q_{SATNiPO-1-B} > Q_{SATMnPO-1-B} > Q_{SATMgPO-1-B}$$

D'après ces résultats, on note que le catalyseur MgPO-1-B, qui présente le moins de sites acides à sa surface, est le plus sélectif en produit de craquage. Il est admis que le craquage catalytique commence par la rupture de la liaison C-C de l'hydrocarbure en présence de sites acides. Cette acidité est introduite par le biais des éléments métalliques M²⁺ et dépend de la nature de la liaison métal-pyrophosphate. Une bonne dispersion de ces sites acides au voisinage des sites hydrodéshydrogénants favoriserait le craquage catalytique des oléfines. Pour comprendre et justifier la distribution des produits de la réaction obtenue sur nos échantillons, il serait intéressant d'envisager une étude des propriétés redox de ces échantillons par thermodésorption programmée de l'hydrogène (TPR-H₂) et une analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour déterminer la composition de surface en éléments métalliques. Dans les perspectives de ce travail de thèse, ces futures analyses (TPR-H₂ et XPS) auxquelles s'ajouterait une étude cinétique de la réaction seront envisagées pour une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel.

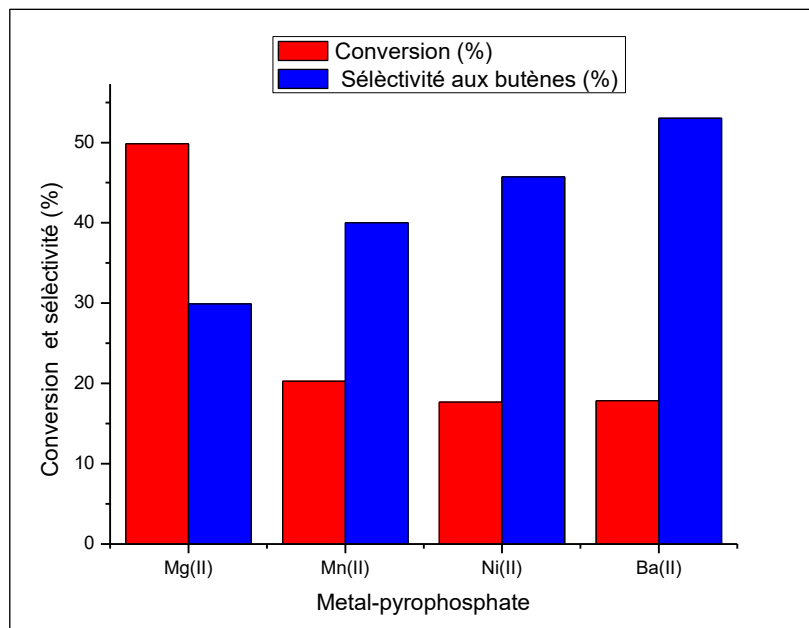


Figure.IV.5. Ordre de conversion du n-butane et sélectivité des butènes des catalyseurs MPO-1-B dans l'ODH

IV.4.2. Évolution des performances des pyrophosphates MPO en fonction du temps

Les expériences ont été réalisées sur une seule charge massique de 200mg pour l'ensemble des catalyseurs. Les conditions de la réaction (volume du lit catalytique, temps de contact, débit du n-butane et rapport butane/O₂) ont été inspirées de la bibliographie (*Lopez-Nieto, J.M., et al., 2000*) (*Marcu, I.C., et al., 2003*) (*Marcu, I.C., et al., 2005*).

Les Figures IV.6 à IV.7 représentent l'évolution de l'activité des catalyseurs en fonction du temps. Tous les catalyseurs montrent une bonne stabilité en termes de conversion et sélectivité en produits de réaction pendant toute la durée du test catalytique qui est environ de 04 heures.

La Figure.IV.6 montre, pour le catalyseur MgPO-1-B, une conversion de 49,85% largement supérieure à celles des autres catalyseurs. Ce résultat, nous l'avons corrélé à la présence d'une forte densité de sites basiques à sa surface.

Pour le catalyseur MgPO-1-B, correspondant à la plus forte densité de sites basiques et à la meilleure conversion du n-butane, la Fig.IV.7 montre qu'il n'est pas le plus sélectif en butènes (27,67% contre 51,69% pour le catalyseur BaPO-1-B). Ce résultat peut être en relation avec la cristallinité des catalyseurs. En effet, avec l'apparition, dans son diffractogramme RX, de tous les plans cristallographiques bien résolus, le catalyseur BaPO-1-B présente donc la meilleure cristallinité comparée au solide MgPO-1-B pour lequel on n'observe que les plans cristallographiques (600) de la raie principale la plus intense. De plus, le catalyseur BaPO-1-B (le plus sélectif en butènes comparé aux autres catalyseurs) présente la taille des cristallites la plus grande (270,24nm contre 87,39nm pour MgPO-1-B). Sachant que le mécanisme de transformation catalytique du butane en butène est le plus complexe et que le butène est le premier intermédiaire obtenu dans la réaction de l'ODH, il peut être admis que cette transformation pourrait mieux fonctionner sur des cristallites de dimensions plus importantes.

L'analyse de la sélectivité en butadiène, en fonction du temps de réaction (Fig.IV.8), montre que la meilleure sélectivité est observée sur le solide MgPO-1-B. Ce résultat est en accord avec les propriétés basiques prononcées de ce catalyseur. En effet, cet échantillon présente la plus forte densité de sites basiques pouvant favoriser la formation du butadiène avec une proportion faible mais qui reste relativement plus élevée comparé aux autres catalyseurs de la série. Ce résultat montre la possibilité de développer un matériau tel MgPO-1-B possédant de bonnes performances catalytiques en combinant l'activité (conversion du n-butane) et la sélectivité en butadiène, importante matière première de l'industrie du caoutchouc.

Dans le même esprit, la Figure.IV.9 montre l'évolution de la sélectivité en iso-butane en fonction du temps. Le catalyseur NiPO-1-B se distingue des autres catalyseurs par une meilleure sélectivité en iso-butane. Il a été observé pour ce catalyseur (chapitre III) (i) une surface BET ($23,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), (ii) un volume poreux ($809,5.10^{-4} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) et (iii) un volume des micropores ($24,7.10^{-4} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) largement plus élevés de ceux des autres catalyseurs. Ces propriétés de surface intéressantes peuvent contribuer à la compréhension de la meilleure sélectivité en iso-butane pour ce catalyseur.

Enfin la Figure.IV.10 présente la cinétique du processus de craquage du n-butane en produits COx (CO et CO₂). Le catalyseur MgPO-1-B montre que la conversion se fait

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs pyrophosphates MPO dans la déshydrogénation oxydante du n-butane

probablement sur les mêmes sites de craquage du n-butane donnant ainsi lieu à la formation des oxydes de carbone (CO et CO₂).

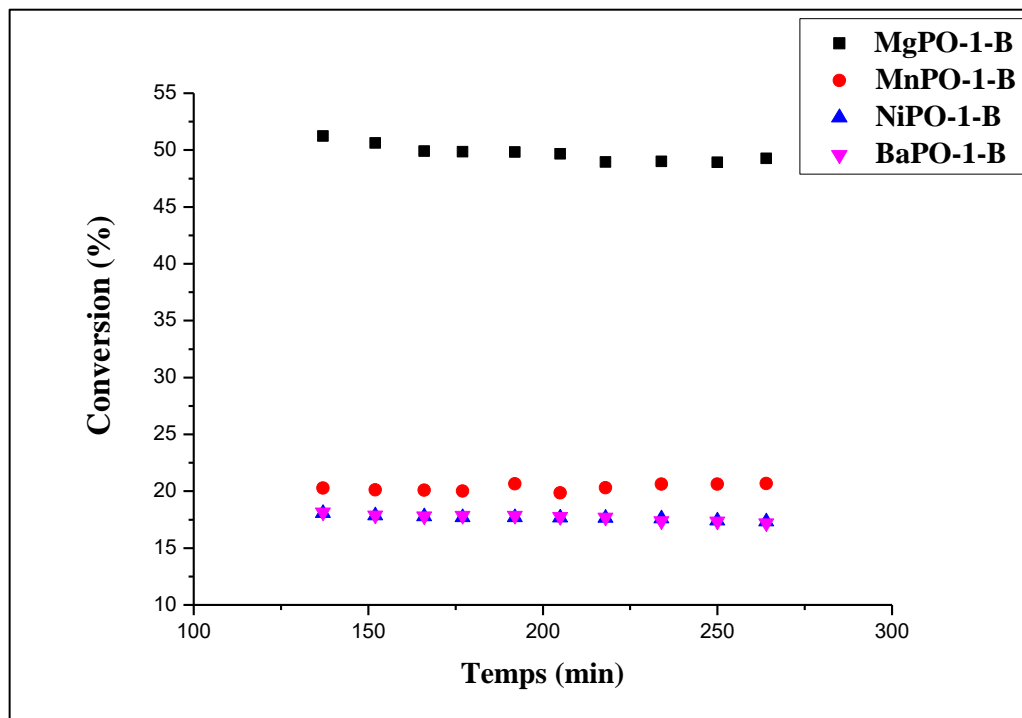


Figure.IV.6. Conversion catalytique du n-butane des catalyseurs M(II)PO-1-B dans l'ODH

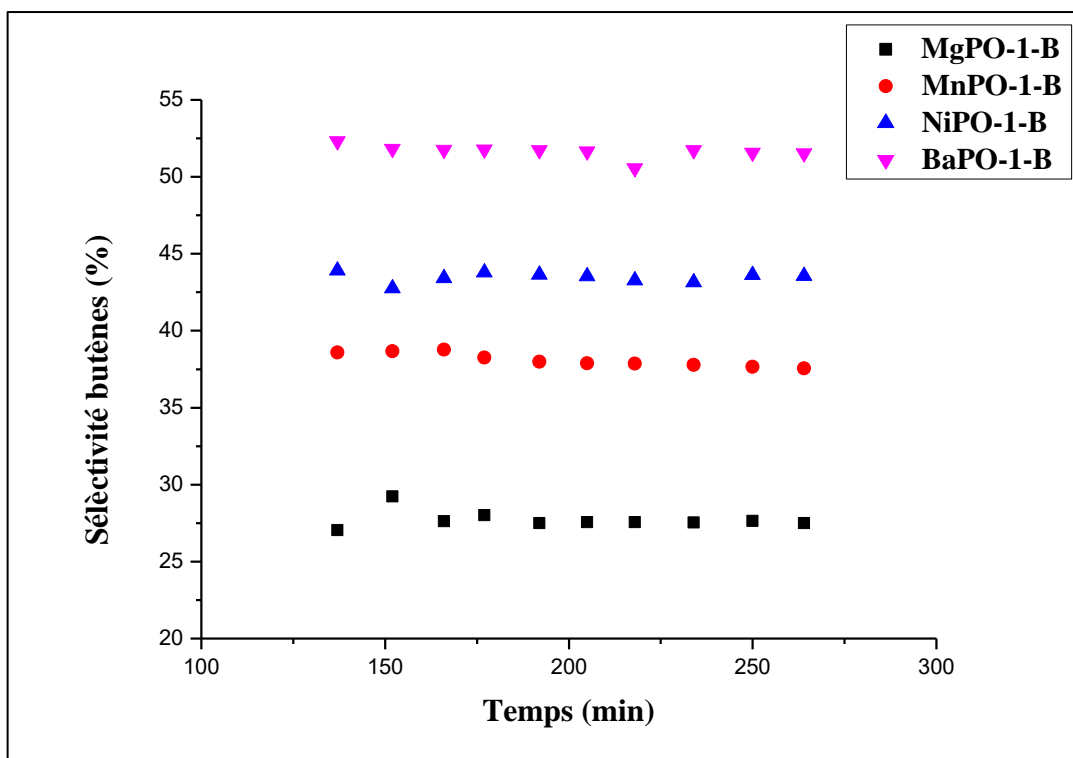


Figure.IV.7. Sélectivité des butènes sur les catalyseurs M(II)PO-1-B

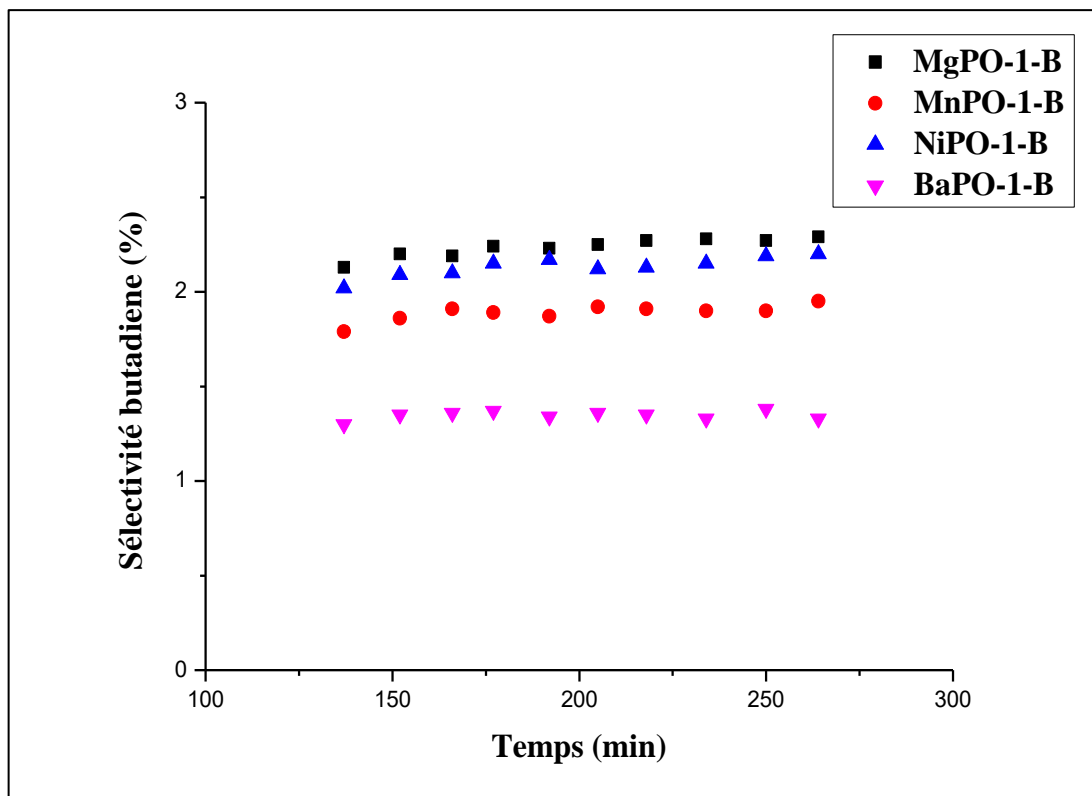


Figure.IV.8. Sélectivité en butadiène sur les catalyseurs M(II)PO-1-B

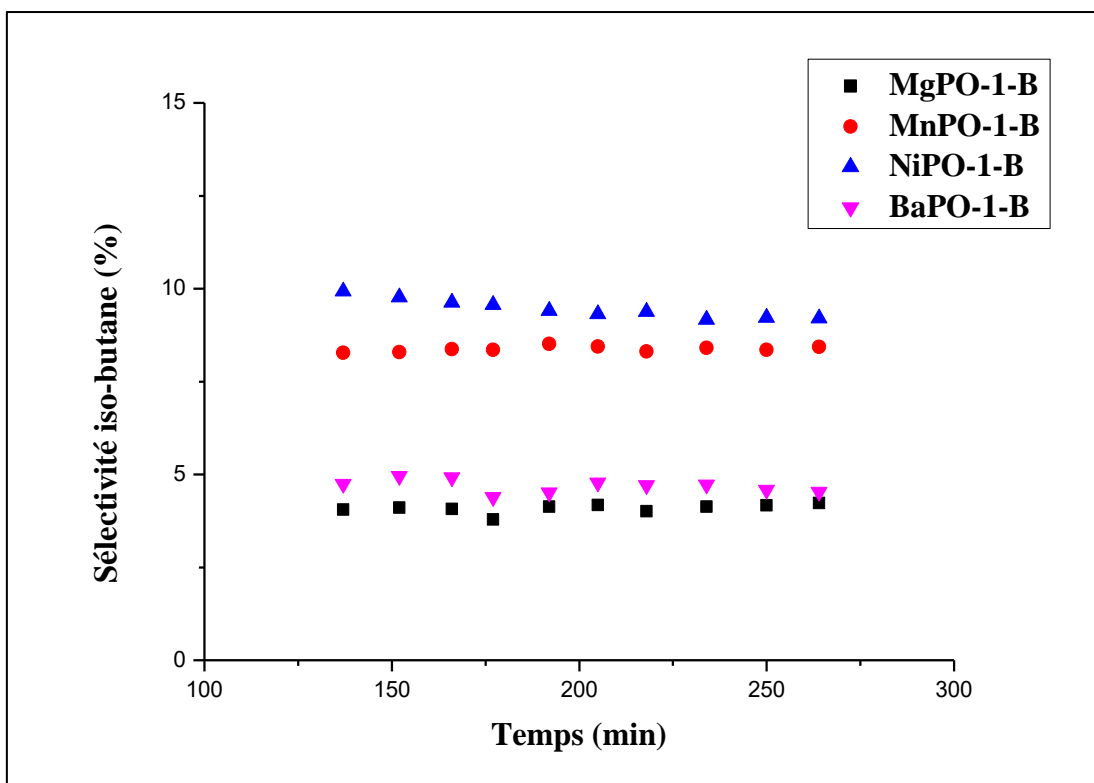


Figure.IV.9. Sélectivité en iso-butane sur les catalyseurs M(II)PO-1-B

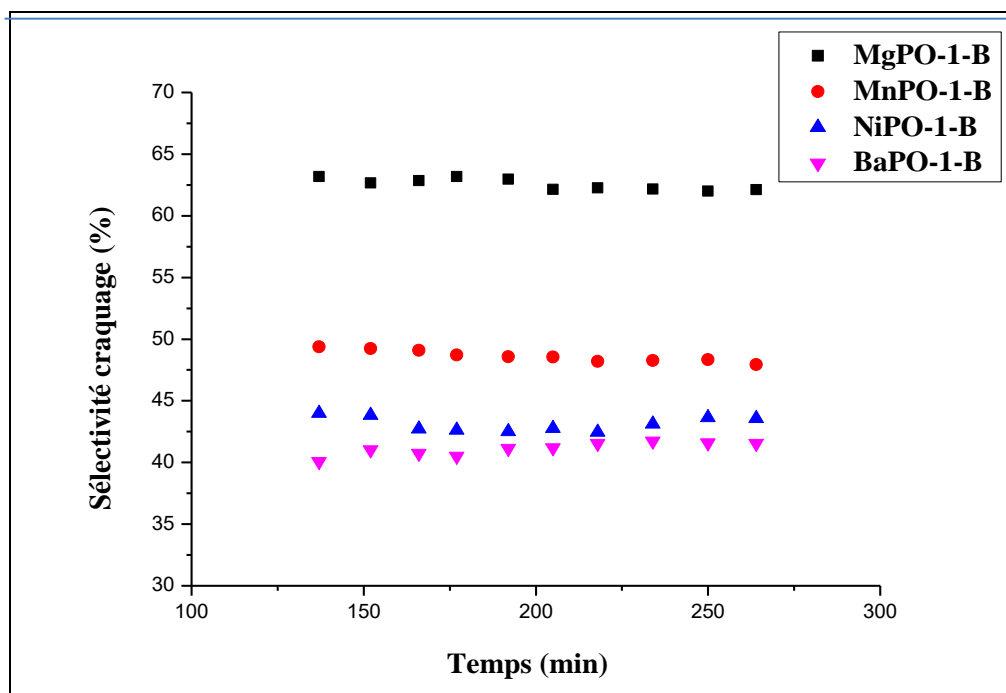


Figure.IV.10. Craquage catalytique des catalyseurs M(II)PO-1-B dans l'ODH du n-butane

■ MgPO-1-B, ● MnPO-1-B, ▲ NiPO-1-B, ▼ BaPO-1-B.

IV.5. Conclusion.

L'examen des résultats de la réactivité du n-butane sur les catalyseurs MPO (M= Ti, Mg, Mn, Ni, Ba), étudiée sur 200mg de catalyseur à la température de réaction de 500°C sous un flux gazeux (air/butane=5/1) avec une vitesse spatiale horaire (GHSV) de 6794 h⁻¹a permis de tirer les conclusions suivantes :

IV.5.1. Catalyseurs TiPO

* Pour ces catalyseurs TiPO, préparés par plusieurs méthodes et présentant deux types de sites actifs de surface de nature acido-basique, la conversion du n-butane et la distribution des produits de la réaction dépendent fortement de l'acido-basité de surface du catalyseur. Ainsi, la conversion du n-butane (TiPO-2-B1 (48.4%)> TiPO-2-S (27.7%)> TiPO-2-A (22.7%)) varie dans le même sens que la basicité de surface des catalyseurs ((TiPO-2-B1> TiPO-2-S> TiPO-2-A)). Les sites basiques permettent l'activation du n-butane et orientent sa conversion vers la formation des produits de déshydrogénation oxydante. En revanche la formation des produits de craquage du n-butane et/ou des oléfines avant leur désorption dans la phase gaz nécessite la présence de sites acides. Ainsi, le catalyseur TiPO-2-B1 (comparé aux catalyseurs TiPO-2-S et TiPO-2-A) présente la plus faible sélectivité en butènes (C₄H₈) mais une sélectivité en produits de craquage relativement plus importante. Ces résultats peuvent être liés à la présence de sites acides forts mis en évidence à la surface de ce catalyseur par TPD de NH₃. Ce catalyseur présente une particularité, par rapport à ses homologues TiPO-A et TiPO-S, il est amorphe et présente les concentrations superficielles en sites acides et basiques les plus élevées lui conférant un caractère bi fonctionnel.

* Pailleurs, on peut également corréler l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base de titane aux procédés de préparation, à la phase cristalline formée et à la taille et la distribution des particules. Par exemple, le rendement en butènes le plus élevé est observé sur TiPO-2-A préparé par la voie solide-liquide et correspondant à une bonne cristallinité, à la plus faible taille des particules et à leur distribution uniforme.

* On peut également corréler la conversion du n-butane à la proportion de l'élément Ti dans l'échantillon et on constate que le catalyseur TiPO-2-B1 le plus actif est celui qui correspond à

la plus forte proportion de titane dans sa composition ($P/Ti=1,58$ contre $P/Ti=1,91$ pour TiPO-A et $P/Ti=1,97$ pour TiPO-S).

IV.5.2. Catalyseurs MPO

1. Les Catalyseurs MPO présentent tous une activité catalytique, dans la transformation oxydante du n-butane. La distribution des produits de la réaction est quasiment similaire à celles des catalyseurs TiPO avec les butènes et les produits de craquage comme principaux produits de la réaction et les produits d'isomérisation et d'oxydation totale comme produits minoritaires.
2. L'hypothèse (émise pour les solides TiPO) selon laquelle l'activation et la transformation du n-butane se fait par rupture de la liaison C-H sur des sites basiques est validée ici pour les matériaux MPO comme indiqué par les séquences suivantes :

Activité catalytique : ($MgPO > MnPO > BaPO > NiPO$)

Caractère basique du catalyseur : ($Q_{SBF}MgPO > Q_{SBF}MnPO > Q_{SBF}BaPO > Q_{SBF}NiPO$)

3. Comme observé, la meilleure activité, avec une conversion de n-butane de 49,85%, est observée sur le catalyseur au magnésium MgPO-1-B possédant la plus forte quantité de sites basiques de surface (Q_{SBF}).
4. Dans le cas de cette série de catalyseurs, la corrélation, entre l'acido-basicité et la distribution des produits obtenus (produits de craquage et de déshydrogénation), observée pour les solides TiPO, n'est pas validée ici. Ainsi, l'échantillon MgPO-1-B le plus sélectif en produit de craquage est celui qui correspond à la plus faible densité de sites acides à sa surface.
5. Pour une meilleure compréhension des résultats obtenus sur cette série de catalyseurs, une étude approfondie de la surface des catalyseurs est nécessaire. Comme analyses complémentaires, on peut citer (i) la spectroscopie des photoélectrons X pour déterminer les concentrations relatives des différentes espèces présentes à la surface des solides (espèces métalliques et oxygène ainsi que leur degré d'oxydation) qui dépendent probablement de la nature du métal, (ii) la thermodésorption programmée de la pyridine pour évaluer la nature des sites acides (Lewis, Bronsted) et (iii) la thermoréduction programmée sous flux d'hydrogène pour évaluer les propriétés redox des catalyseurs.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude des catalyseurs de type pyrophosphates métalliques MPO (M=Ti, Mg, Mn, Ni, Ba), dans la déshydrogénation oxydante du n-butane ($C_4H_{10} + O_2$) pour la production des butènes et du butadiène en particulier, a fait l'objet de notre travail de thèse. Le butadiène est très demandé dans l'industrie en tant que matière première dans de nombreux procédés et en particulier dans la fabrication du caoutchouc synthétique. Les butènes, qui constituent également les produits de départ dans plusieurs procédés industriels, servent à la fabrication du butadiène. Ainsi l'optimisation des matériaux catalytiques pour la production des butènes et butadiène avec un rendement satisfaisant s'avère très intéressante.

Dans ce travail, nous avons étudié deux séries de catalyseurs de structure pyrophosphate :

- Des pyrophosphates de titane, dénommés (i) TiPO-A, (ii) TiPO-B et (iii) TiPO-S, ont été préparés par trois différentes méthodes de synthèse : liquide-solide (méthode A), coprécipitation (méthode B) et phase solide (méthode S)
- Des pyrophosphates de métaux divalents, désignés par MPO-B (M=Mg, Mn, Ni, Ba avec P/M=1), ont été préparés par coprécipitation (méthode B).

Les échantillons obtenus ont été analysés par de nombreuses techniques physico-chimiques d'analyses. Leurs propriétés acido-basiques ont été évaluées par adsorption-désorption programmée de l'ammoniac (NH_3 -TPD) et adsorption-désorption programmée du dioxyde de carbone (CO_2 -TPD) puis testés dans la déshydrogénation oxydante du n-butane. Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

1. Les surfaces spécifiques, mesurées par la méthode BET, sont généralement faibles pour l'ensemble des solides étudiés, elles dépendent de la méthode de préparation et de la nature du métal M. Les meilleures surfaces sont obtenues avec les solides préparés par Co-précipitation (jusqu'à $23,2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour NiPO).

2. Les isothermes d'adsorption-désorption des solides sont de type IV, elles sont caractéristiques d'une texture micro-mésoporeuses ($2 < d < 50 \text{ nm}$). Un phénomène d'hystérésis est observé, généralement des hystérésis de type H3 selon la classification de l'IUPAC. Ce type d'hystérésis est généralement caractéristique d'une porosité interparticulaire. De faibles volumes de pores sont observés pour tous les échantillons, le plus grand volume poreux ($0,081$

cm³/g) est observé pour l'échantillon contenant le nickel NiPO alors que le diamètre moyen des pores le plus important (23.8 nm) est obtenu avec le catalyseur TiPO-S.

3. La composition réelle des catalyseurs, évaluée par ICP-AE, est très proche de la composition théorique fixée lors de la préparation. Ainsi, pour l'ensemble des catalyseurs TiPO et MPO, les rapports expérimentaux P/Ti et P/M sont proches des rapports théoriques (P/Ti=2 et M/P=1) excepté l'échantillon TiPO-B (P/Ti=1,58) pour lequel on note une teneur réelle en titane (P/Ti=1.58) supérieure à la valeur théorique. Un écart que nous avons attribué à une perte d'espèces phosphore au cours de la Co-précipitation.

4. L'analyse par diffraction des rayons X montre des catalyseurs TiPO et MPO bien cristallisés à l'exception des échantillons TiPO-2-B2 et NiPO-1-B qui sont amorphes. Les résultats de l'analyse montrent la présence de la phase pyrophosphate pure TiP_2O_7 ou $M_2P_2O_7$ pour tous les solides sauf l'échantillon TiPO-2-B1 qui présente des pics de diffraction caractéristiques de la phase oxyde de titane TiO_2 rutil.

5. Les analyses FTIR sont cohérentes avec celles obtenue par DRX, ; elles ont mis en évidence la présence de plusieurs bandes de vibration dans la région spectrale 500-1200 associées à des vibrations d'élongation et de déformation du groupement PO_3 terminal et des groupements P-O-P, O-M-O et M_2O_6 présents dans les échantillons. Les résultats FTIR confirment la présence des groupes pyrophosphates (P_2O_7) dans tous les échantillons étudiés (amorphes et cristallisés).

6. La morphologie des solides, examinée par microscopie électronique à balayage à émission de champ FE-MEB), dépend de la méthode de préparation et de la nature de l'élément métallique M (M= Ti, Mg, Mn, Ni, Ba). Par exemple, la morphologie de TiPO-A est similaire à celle de TiPO-B avec une distribution uniforme de la taille des particules de forme nanosphérique ; mais elle est totalement différente de celle de TiPO-S qui indique une morphologie à microstructure en multicouche sous forme de «microrosettes» dont la taille des particules est de l'ordre du micromètre (2-3 μ m). De même pour les catalyseurs NiPO et MgPO, les clichés MEB révèlent des morphologies totalement différentes. NiPO présente de fines particules sub-micrométriques moyennement dispersées et de formes non symétriques et MgPO montre plutôt une structure dense avec une distribution hétérogène de la taille des particules.

7. L'acido-basicité des matériaux pyrophosphates, analysée par adsorption-désorption programmée de NH_3 et de CO_2 , dépend étroitement de la méthode de préparation.

a. Ainsi la méthode de préparation par co-précipitation améliore l'acidité de surface des catalyseurs. Les valeurs les plus élevées sont obtenues sur les solides BaPO-B ($16.9 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) et TiPO-B ($372,87 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$). On note que les solides à base de titane $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{PO}$, par rapport aux solides $\text{M}^{\text{II}}\text{PO}$, présentent une acidité plus prononcée due probablement à la présence d'ions Ti^{4+} . On note dans la série des solides TiPO que le catalyseur le plus acide TiPO-2-B est celui qui correspond à la plus forte proportion de titane dans sa composition (P/Ti=1,58 contre P/Ti=1,91 pour TiPO-A et P/Ti=1,97 pour TiPO-S)

b. De même pour les propriétés basiques des catalyseurs TiPO, on remarque que le catalyseur TiPO-B, préparé par co-précipitation, montre le caractère basique le plus élevé $101.85 \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$ (contre $39.58 \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$ pour TiPO-A et $90.49 \mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$ pour TiPO-S). Ce catalyseur, ayant également l'acidité la plus élevée, peut jouer le rôle de catalyseur bifonctionnel. La basicité de la série des matériaux catalytiques $\text{M}(\text{II})\text{PO}$ est assez affirmée, due à la nature du métal alcalin et de la liaison métal-ion pyrophosphate. Le catalyseur le plus basique est MgPO-1-B (avec $63,79 \mu\text{mol}/\text{m}^2$).

8. Tous les pyrophosphates TiPO et MPO présentent une activité vis-à-vis du n-butane. Pour les deux séries de catalyseurs, les produits obtenus sont les butènes, les produits de craquage, d'isomérisation et d'oxydation totale ; les butènes et les produits de craquage étant les principaux produits. Il existe une corrélation entre les propriétés physico-chimiques des matériaux (l'acido-basicité en particulier) et leurs performances catalytiques.

a. Dans la série des pyrophosphates TiPO, l'activation du n-butane et la distribution des produits de la réaction dépendent fortement de l'acido-basicité de surface du catalyseur. La conversion du n-butane varie dans la série comme suit : TiPO-2-B1 (48.4%) > TiPO-2-S (27.7%) > TiPO-2-A (22.7%), elle est directement corrélée à la basicité de surface des solides TiPO ((TiPO-2-B1 > TiPO-2-S > TiPO-2-A). Par contre, le craquage du n-butane ou des oléfines se fait sur des sites acides. Ainsi, le catalyseur TiPO-2-B1 (ayant la plus forte quantité de sites acides forts comparé aux catalyseurs TiPO-2-S et TiPO-2-A) présente la plus faible sélectivité en butènes (C_4H_8) mais une sélectivité en produits de craquage relativement plus importante. Ce catalyseur se distingue des deux autres catalyseurs de la série, TiPO-A et TiPO-S, par un

état amorphe et un caractère bifonctionnel défini par les plus fortes concentrations en sites acides et basiques.

b. Les performances des catalyseurs TiPO dépendent également du procédé de préparation, de la nature de la phase cristalline formée et de la taille et la distribution des particules. Par exemple, le meilleur rendement en butènes est observé sur le catalyseur TiPO-2-A préparé par la voie solide-liquide et correspondant à une bonne cristallinité, à la plus faible taille des particules uniformément dispersées.

Dans la série des catalyseurs MPO à l'instar de TiPO, l'activité catalytique (évaluée par la conversion du n-butane) varie ($\text{MgPO} > \text{MnPO} > \text{BaPO} > \text{NiPO}$) dans le sens de la basicité des catalyseurs ($Q_{\text{SBF}}\text{MgPO} > Q_{\text{SBF}}\text{MnPO} > Q_{\text{SBF}}\text{BaPO} > Q_{\text{SBF}}\text{NiPO}$). Comme observé, la meilleure activité, avec une conversion de n-butane de 49,85%, est observée sur le catalyseur au magnésium MgPO-B possédant la plus forte quantité de sites basiques de surface (Q_{SBF}). Dans le cas de cette série de catalyseurs, la corrélation, entre l'acido-basicité et la distribution des produits obtenus (produits de craquage et de déshydrogénation), observée pour les solides TiPO, n'est pas validée ici. Ainsi, l'échantillon MgPO-B le plus sélectif en produit de craquage est celui qui correspond à la plus faible densité de sites acides à sa surface. Des analyses complémentaires nous semblent indispensables pour une meilleure compréhension et interprétation des résultats. Nous pensons à la thermodésorption programmée de la pyridine pour déterminer la nature des sites acides (Lewis, Bronsted) et à la spectroscopie des photoélectrons X pour déterminer les concentrations relatives des différentes espèces présentes à la surface des solides (espèces métalliques et oxygène ainsi que leur degré d'oxydation)

Perspectives :

A la lumière de nos résultats et conclusions, deux types de perspectives sont apparus au terme de cette étude : un premier type d'actions à prévoir concerne les matériaux catalytiques et leur caractérisation ; le second type porte plutôt sur le test catalytique.

1. Dans la partie consacrée à la préparation et caractérisation des matériaux on se propose d'étudier des pyrophosphates de métaux tétravalents tels que le Zirconium Zr(IV) et le Cérium Ce(IV), des pyrophosphates mixtes de deux métaux ou plus (en considérant des rapports atomiques différents) pour optimiser les caractéristiques superficielles, structurales, et particulières.

2. Dans les perspectives sur le test catalytique, il est intéressant de reproduire des conditions plus appropriées pour permettre de réaliser des tests de durée de vie des catalyseurs, en envisageant l'élimination de dépôts de coques simultanée à la réactivation et régénération des catalyseurs considérés. Et réaliser des études cinétiques pour élucider le mécanisme d'ODH du n-butane. Ainsi qu'approfondir l'étude pour départager les rôles des fonctions métallique et acide du catalyseur.

RÉFÉRENCES

Références



Aberuagba, F., Susu, A-A., «Nitrogen influence on aromatic selectivity during n-heptane reforming on fresh and deactivating platinum/alumina and platinum–rhenium/alumina catalysts » *Volume 38, Issue 3, May 1999, Pages 179-196.*

Agaskar, P.A., Caul, De L., Grasselli, R.K. «A molecular level mechanism of n-butane oxidation to maleic anhydride over vanadyl pyrophosphate», *Catalysis letters*, 1994 – Springer,

Alhassan, F. H., Rashid, U. & Taufiq-yap, Y. H., «Synthesis of waste cooking oil-based biodiesel via effectual recyclable bi-functional Fe₂O₃-MnO-SO₄²⁻/ZrO₂ nanoparticle solid catalyst» *Fuel*, 142 (2015) 38–45.

Al-zahrani S.M., Elbashir, N.O., Abasaeed, A.E. & Abdulwahed, M., «Oxidative dehydrogenation of isobutane over pyrophosphates catalytic systems» *Catal. Letters*, 69 (2000) 65–70.

Auroux, A (2002). «Microcalorimetry methods to study the acidity and reactivity of zeolites, pillared clays and mesoporous materials». *Topics in catalysis (1022-5528)*, 19 , p. 205.



Belaidi N., « Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane », mémoire de master, l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen UABT, 2010.

Ben Ayed, F., Chaari, K., Bouaziz, J., & Bouzouita, K., « Frittage du phosphate tricalcique » *Comptes Rendus Phys.*, vol. 7, no. 7 (2006) 825–835.

Bistra Savova. « Étude du dopage de catalyseurs de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane ». Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français.

Bonelli, B., Cozzolino, M., Tesser, R., Di Serio, Piumetti, M., Garrone, M., Santacesaria, E., « Study of the surface acidity of TiO₂/SiO₂ catalysts by means of FTIR measurements of CO and NH₃ adsorption », *Journal of Catalysis* 2007, 246, 293-300.

Boonchom, B., Youngme, S., Maensiri, S., Danvirutai, C., « Nanocrystalline serrabrancaite ($MnPO_4 \cdot H_2O$) prepared by a simple precipitation route at low temperature » *Journal of Alloys and Compounds* 454 (2008) 78–82.

Boukerma, H., « Synthèse et caractérisation structurale de phosphates métalliques à charpente organique », *Mémoire de Magister, Université mentouri constantine*, 2011.

Brandel, V., Clavier, N., & Dacheux, N., « Synthesis and characterization of uranium (IV) phosphate-hydrogenphosphate hydrate and cerium (IV) phosphate-hydrogenphosphate hydrate », *J. Solid State Chem.*, 178, no. 4 (2005) 1054–1063.

Brazdil, James F., « Scheelite: a versatile structural template for selective alkene oxidation catalysts », *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5, 3452-3458.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., Am. J., « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.

Busca G., Lorenzelli V., « Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces », *Materials Chemistry* 1982, (7) 89-126.



Carter, J-H., Bere, T., Pitchers, J.R., Hewes, D.G., Vandegheuchte, B.D., Kiely, C.J., Taylor, S.H., Hutchings, G.J., « Direct and oxidative dehydrogenation of propane: from catalyst design to industrial application ». *Green Chem.*, 2021 (23) 9747-9799.

Cavani, F., Trifiro, F., « The characterization of the surface properties of VPO-based catalysts », *Catal. Today* 1995, 24(3), 307-313.

Chen, B., Munson, E., « Investigation of the Mechanism of n-Butane Oxidation on Vanadium Phosphorus Oxide Catalysts: Evidence from Isotopic Labeling Studies » - *Journal of the American Chemical Society*, 2002.

Colonna, P., « La chimie verte », *Lavoisier*, 2006.

Costantino, U., La Ginestra A., « On the existence of pyrophosphates of tetravalent metals having a layered structure », *Thermochim. Acta.* 58 (1982) 179–189.

Cullity, B.D., book: « *Elements of X-ray Diffractions* », Ed. Addison-Wesley, publishing Co Inc., Reading, Massachusset, New York, (1956).



Datka, J., Turek, A.M., Jehng, J.M., Wachs, I.E., « *Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation* » *Journal of Catalysis* 135, no. 1 (May 1, 1992), 186–199.

Davis, M.E., « *Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications* », Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weiheim, Germany, 2015, ISBN 978-3-527-33574-9. Boschstr.12, 69469.

Drouilly, C., Krafft, J.-M., Averseng, F., Lauron-Pernot, H., Bazer-Bachi, D., Chizallet, C.I., Lecocq, V., Costentin, G.N., « *Investigation of Reaction Networks and Active Sites in Ethanol Steam Reforming Reaction Over Ni And Co Based Catalyst* », *Applied Catalysis A: General* 2013, 453, 121.

Dubinín, M.M., « *Progress in surface and membrane science* », Vol. 9, Academic Press, New York, 1975.



Fateh T. « *Étude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contreplaques en bois* ». Thèse de Doctorat, ISAE-ENSMA École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, France, 2011.



Gabelica-Robert, M. & Tarte, P., « *Infrared spectrum of crystalline and glassy pyrophosphates : preservation of the pyrophosphate group in the glassy structure* », *J. Mol. Struct.* 79 (1982) 251–254.

Gambo, Y., Adamu, S., Abdulrasheed, A.A., Lucky R.A, Ba-Shammakh, M.S., Hossain, M.M., « *Catalyst design and tuning for oxidative dehydrogenation of propane – A review* », *Applied Catalysis A, General* 609 (2021) 117914.

Gard, D.R., « Updated by Kirk-Othmer S., *Encyclopedia of Chemical Technology* », John Wiley & Sons, Inc., 2000.

Gastelu, N., Lopez-Uriónabarrenechea, A., Acha E., Caballero, B.M., Marco, I., « Evaluation of HZSM-5 Zeolite as Cracking Catalyst for Upgrading the Vapours Generated in the Pyrolysis of an Epoxy-Carbon Fibre Waste Composite », *Top Catal* 62, 479–490 (2019).

Grabowski, R., « Kinetics of oxidative dehydrogenation of C2-C3 alkanes on oxide catalysts » *Catal. Rev.* 48 (2006)199.

Gregg, S. J. Sing, K. S. W., « Adsorption, surface area and porosity », Academic. Press., 2nd edition, London, 1982

Griesiute, D., Gaidukevic, J., Zarkov, A., Kareiva, A., « Synthesis of β -Ca₂P₂O₇ as an Adsorbent for the Removal of Heavy Metals from Water », *Sustainability* 2021, 13, 7859.

Gu, M., Yu, D., Zhang, H., Sun, P., Huang, H., « Metal (IV) Pyrophosphates as solid Catalysts for Selective Dehydration of Sorbitol to Isosorbide », *Catal. Letters*, vol. 133, no. 3–4 (2009) 214–220.



Hacker D.S., « Separation of butadiene butene mixture with mixtures of ammonia and ethylene in near critical conditions », Amoco Chemicals, Naperville, Il. 60566, 1986

Hammett L. P., & Deyrup A. J., « A Series of Simple Basic Indicators. I. The Acidity Functions of Mixtures of Sulfuric and Perchloric Acids with Water », *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2721–2739.

Hao, Y., Wu, C., Cui, Y., & Xu, K., « Preparation and electrochemical performances of submicro-TiP₂O₇ cathode for lithium ion batteries », *Ionics Kiel*, 20 (2014) 1079–1085.

Hasan, M.A., Zaki, M.I., Pasupulety L., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002, 178,125.

Hirai, H., Masui, T., Imanaka, N., Adachi, G., « Characterization and thermal behavior of amorphous rare earth phosphates ». *J. Alloys Compd.* 374 (2004) 84–88.

Hleis, D., Labaki, M., Laversin, H., Courcot, D., Aboukais, A., «Comparison of alkali-promoted ZrO₂ catalysts towards carbon black oxidation» *Colloids Surf*, no. A330, (2008) 193.

Holm, M.S. Svelle, S., Joensen, F., Beato, P., Christensen, C.H., Bordiga, S., Bjøgen, M., «Assessing the acid properties of desilicated ZSM-5 by FTIR using CO and 2,4,6-trimethylpyridine (collidine) as molecular probes», *Applied Catalysis A: General* 2009, 356, 23.

Huang, C.H., Knop, O., Othen, D.A, Woodhams, F.W.D., Howie, A.A., « pyrophates of tetravalent Elements and a Mössbauer Study of SnP₂O₇ », *Can. J. Chem.* 53 (1975) 79-91.

Huang, C-L., Cheng S., « Mixed titanium phosphorus oxides.II. The effect of pH values of solutions on surface acidity » *Journal of Chinese Chemical Society*, 37 (1990) 25-31.

Hubin, R., & Tarte, P., «Spectre d'absorption infra-rouge des pyrophosphates et pyroarséniates cubiques d'éléments tétravalents ». *Spectrochim. Acta - Part A*, 23 (1967) 1815–1829.



Jermy, B.R., Ajayi, B.P., Abussaud, B.A., Asaoka, S., Al-Khattaf, S., « Oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene over Bi–Ni–O/γ-alumina catalyst », *J. Mol. Catal. A Chem.*, 400 (2015) 121–131.

Ji, Y., Yang, H., Yan, W., « Strategies to Enhance the Catalytic Performance of ZSM-5 Zeolite in Hydrocarbon Cracking: A Review » *Catalysts*, 2017, 7, 367

Jian-jiang Bian, Dong-Wan Kim, Kug Sun Hong, « Microwave Dielectric Properties of A₂P₂O₇ (A = Ca, Sr, Ba; Mg, Zn, Mn) ». *Jpn. J. Appl. Phys*, 2004 (43), 6R, 3521

Joshi, D.K., Prausnitz, J.M., « Supercritical fluid extraction with mixed solvents » *Aiche Journal*. 30,522, (1984)

Jung, J.S., Kim, T.J., & Seo, G. « Catalytic Cracking of n-Octane over Zeolites with Different Pore Structures and Acidities » *Korean J. Chem. Eng.*, 21(4), 777-781 (2004).



C. Heyward, M. Mann and J. Kolis, « Hydrothermally synthesized α -Ba₂P₂O₇ », *Acta Crystallographica E, Structure Reports Online*, **66**, 01, (2010) i84.

Krasnobaeva O.N., Belomestnykh I.P., Nosova T.A., Kondakov D. F., Danilov V.P., « Ytterbium-Containing Oxide Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Hydrocarbons ». *Russ. J. Inorg. Chem.* **63**, 1419–1423 (2018).



Langmuir, I., « The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids », *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916), *11*, 2221–2295.

Lavalley J.C., « Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules » *Catalysis Today* 1996, *27*, 377

Lee, J.K. Lee, H., Hong, U.G., Yoo, Y., Cho, Y.-J., Lee, J., Chang, H., Song, I.K., « Oxidative dehydrogenation of n-butane over Mg₃(VO₄)₂/MgO–ZrO₂ catalysts: Effect of oxygen capacity and acidity of the catalysts », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18** (2012) 1758–1763.

Lemaanni, A., Snik, A., Abdelouahdi, A., Solhy, A.K., Zahouily, M., « I₂/Nanostructured Pyrophosphate: A Mild and Efficient Catalyst for the Selective Protection of Carbonyl Compounds ». *Mod. Res. Catal.*, *01* (2012) 15–22.

Liu, Q., Zhang, Z., Du, Y., Li, J., & Yang X., “Rare Earth Pyrophosphates: Effective Catalysts for the Production of Acrolein from Vapor-phase Dehydration of Glycerol,” *Catal. Letters*, vol. **127**, no. 3–4 (2009) 419–428.

Loridant, S., Marcu, I.C., Bergeret, G., & Millet J.M.M., « TiP₂O₇ catalysts characterised by in situ Raman spectroscopy during the oxidative dehydrogenation of n-butane », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. **5**, no. 20 (2003) 4384-4389.



Madeira, L.M., & Portela, M.F., « Catalytic oxidative dehydrogenation of *n*-butane », *Catal. Rev.*, vol. 44, no. 2, pp. 247–286, 2002.

Mahamoud, H., Louati, B., Hlel, F., & Guidara, K., « Impedance spectroscopy study of *Pb₂P₂O₇* compound », *Ionics (Kiel)*, vol. 17, no. 3 (2011) 223–228.

Marcu, I.C., Sandulescu, I., & Millet, J.M.M., « Effects of the method of preparing titanium pyrophosphate catalyst on the structure and catalytic activity in oxidative dehydrogenation of *n*-butane », *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 203, no. 1–2, pp. 241–250, 2003.

Marcu, I. C., Sandulescu, I., Schuurman, Y., & Millet, J.M. M., « Mechanism of *n*-butane oxidative dehydrogenation over tetravalent pyrophosphates catalysts », *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 334, no. 1–2, pp. 207–216, 2008.

Marcu, I.C., Millet, J.M.M., & Herrmann, J., « Semiconductive and redox properties of Ti and Zr pyrophosphate catalysts (*TiP₂O₇* and *ZrP₂O₇*). Consequences for the oxidative dehydrogenation of *n*-butane », *Catal. Letters*, 78 (2002) 273–279.

Marcu, I.C., Sandulescu, I., Schuurman, Y., Millet J.M.M., « Oxidehydrogenation of *n*-butane over tetravalent metal phosphates based catalysts », *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 227, no. 1–2, pp. 309–320, 2002.

Marcu. I.C., « Déshydrogénation oxydante du *n*-butane sur des catalyseurs à base de pyrophosphates métalliques ». 2002.

Mark E., Davis, BOOK: « Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications », Ed. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA (2015), Boschstr.12, 69469 Weiheim, Germany (Print ISBN: 978-3-527-33574-9).

Matsuura, Y., Onda, A., Ogo, S., Yanagisawa, K., « Acrylic acid synthesis from lactic acid over hydroxyapatite catalysts with various cations and anions », *Catalysis Today* (2014) 226, 19.

Mezghache, H., et Hani, A., « Typologie chimique des phosphates du gisement de Djemi-Djema, bassin de Djebel Onk (Algérie orientale). Géologie Méditerranéenne » Tome XXVII n° 1/2, (2000) pp 95-106.

Modibo, D.M., *Combustion catalytique de composés organiques volatils (COV) sur catalyseurs à base de zéolithes structurellement modifiées*. 2012.

Moulijn, J.A., V-Leeuwen, P., V-Santen, R.A., « Chapter 2 Catalytic processes in industry ». *Studies in Surface Science and Catalysis*, 79 (1993) 23-67.

Muntean, M., Guizzardi, D., Schaaf, E., Crippa, M., Solazzo, E., Olivier, J. & Vignati, E., « Fossil CO₂ emissions of all world countries » - 2018 Report, EUR 29433 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-97239-3, doi:10.2760/83904, JRC113738.



Ovsitser, O., Kondratenko, E.V., « Similarity and differences in the oxidative dehydrogenation of C₂–C₄ alkanes over nano-sized VO_x species using N₂O and O₂ », *Catalysis Today*, 142 (2009) 138–142.



Poffenberger, N., Horsley, L.H., Nutting, H.S., « Separation of Butadiene by Azeotropic Distillation with Ammonia » *Trans. AIChE*, 42, 815, (1946).

Prausnitz, J.M., « *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria* », Chap. 10, Prentice Hall, N.Y. (1969).



Richard S., Kraus, « *Occupational Safety and Health Administration (OSHA)* », 1996: OSHA Instruction TED 1.15 CH-1 (Washington, DC, US Department of Labor)

Rischar, J., Antinori, C., Maier L., Deutschmann O., “Oxidative dehydrogenation of butènes over Bi-Mo and Mo-V based catalysts in a two-zone fluidized bed reactor,” *Applied Catalysis A: General*, 511 (2016) 23–30.

Roberts, G.W., & Satterfield C.N., « Effectiveness Factor for Porous Catalysts. Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expressions » *Eng. Chem. Fundamen.* 1965, 4, 3, 288–293.

Rownaghi, A. A., Taufiq-Yap, Y.H., & Jiunn, T.W., "Influence of the Ethylene Glycol, Water Treatment and microwave Irradiation on the Characteristics and performance of VPO catalysts for n-butane oxidation to maleic anhydride," *Catal. Letters*, vol. 130, no. 3–4 (2009) 593–603.

Rownaghi, A. A., Taufiq-Yap, Y. H., & Rezaei, F., "Innovative process for the synthesis of vanadyl pyrophosphate as a highly selective catalyst for n-butane oxidation," *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 328-335.

Rownaghi, A.A., Taufiq-Yap, Y. H., & Rezaei, F., "Solvothermal synthesis of vanadium phosphate catalysts for n-butane oxidation," *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 514-522.

Rownaghi, A.A., "Development of new methods for synthesizing reactive nanostructured vanadium phosphate catalysts for partial oxidation of n-butane to maleic anhydride", *Thesis of Doctor of Philosophy, University Putra Malaysia, 2007.*



Sadaba I., Lima S., Valente A.A., Granados M.L., « Catalytic dehydration of xylose to furfural: vanadyl pyrophosphate as source of active soluble species », *Carbohydrate Research*, 346 (2011) 2785-2791.

Sanz, J., Iglesias, J.E., Soria, J., Losilla E.R., Aranda, M.A.G., « Structural disorder in the cubic 3x3x3 superstructure of TiP_2O_7 . XRD and NMR study », *Chem. Mater.*, 9 (1997) 996–1003.

Sattler, J., Ruiz-Martínez, J., Abdullah, K., Santillan-Jimenez, E., Weckhuysen, B.M., «Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides » *Chemical Reviews*, 2014 (20) 114.

Savova, B. « Étude du dopage de catalyseurs de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane » *l'Université Claude Bernard - Lyon 1, 2009.*

Seo H., Lee J. K., Hong U.G., Park G., Yoo Y., Lee J., Chang H., Song I. K., « Direct dehydrogenation of n-butane over Pt/Sn/M/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of third metal (M) addition », *Catalysis Communications*, 47 (2014) 22–27.

Seyyidođlu, S., Özenbaş, M., Yazıcı, N., & Yılmaz A., « Investigation of solid solution of $ZrP_2O_7-Sr_2P_2O_7$ », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 15 (2007) 6453–6463.

Shi, Z., Wang, Q., Ye, W., Li, Y., & Yang, Y., « Synthesis and characterization of mesoporous titanium pyrophosphate as lithium intercalation electrode materials », *Microporous Mesoporous Mater.*, 88 (2006) 232–237.

Sing, K.S.W., « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity ». *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603–619.

Sun, X., Wang, S., Wang, Z., Ye, X., Wen, T., & Huang, F., « Proton conductivity of CeP_2O_7 for intermediate temperature fuel cells », *Solid State Ionics*, 179, no. 21–26, (2008) 1138–1141.

T

Takita, Y., Qing, X., Takami, A., Nishiguchi, H., & Nagaoka, K., « Oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene III reaction mechanism over $CePO_4$ catalyst », *Appl. Catal. A-General*, vol. 296, no. 1 (2005) 63–69.

Takita, Y., Sano K., Kurosaki, K., Kawata, N., Nishiguchi, H., Ito M., & Ishihara, T., « Oxidative dehydrogenation of iso-butane to iso-butene I. Metal phosphate catalysts », *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 167, no. 1 (1998) 49–56.

Takita, Y., Sano K., Kurosaki, K., Kawata, N., Nishiguchi, H., Ito M., Akbay T. & Ishihara, T., « Oxidative dehydrogenation of iso-butane to iso-butene II. Rare earth phosphate catalysts », *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 170, no. 1 (1998) 23–31.

Taufiq-Yap, Y.H., & Saw, C.S., « Effect of different calcination environments on the vanadium phosphate catalysts for selective oxidation of propane and n-butan », *Catal. Today*, 131 (2008) 285–291.

Taufiq-Yap, Y.H., Goh, C. K., Hutchings, G. J., Dummer, N., & Bartley, J.K., « Effects of mechanochemical treatment to the vanadium phosphate catalysts derived from $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ » *J. Mol. Catal. A Chem.* 260 (2006) 24–31.

Taufiq-Yap, Y.H., Leong, L.K., Hussein, M. Z., Irmawati, R., & Hamid, F.R.H, S.B.A. « Synthesis and characterisation of vanadyl pyrophosphate catalysts via vanadyl hydrogen phosphate sesquihydrate precursor ». *Catal. Today*, vol. 93–95 (2004) 715–722.

Taufiq-Yap, Y.H., Goh, C.K., Hutchings, G.J., Dummer, N., Bartley, J.K., Mol. «A novel N-doped TiO₂ with high visible light photocatalytic activity» *J.Catal. A: Chem.* 260 (2006) 24-31.

Taufiq-yap, Y.H., Tan, K.P., Waugh, K.C., Hussein, M.Z., Ramli, I., Abdul-Rahman, M.B., « Bismuth-modified vanadyl pyrophosphate catalysts », *Catal. Letters*, 89 (2003) 87–93.

U

Urlan F., Marcu I.C., & Sandulescu I., « Oxidative dehydrogenation of n-butane over titanium pyrophosphate catalysts in the presence of carbon dioxide », *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 14, pp. 2403–2406, 2008.

W

Wagenaar, W., Groeneweg, J., Hudson P.T.W., et Reason, J.T., «Promoting safety in the oil industry», *Ergonomics*, vol. 37, no 12, pp. 1999-2013, 1994.

Wang F., Dubois J.L., & Ueda W., « Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol », *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 376, no. 1 (2010) 25–32,

Whan, *ASM Handbook, Materials Characterization (1986 Edition) - ASM International*

Whan DA, Chinchin GC, Waugh KC, « The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts » *Applied Catalysis*, 1986 – Elsevier, Volume 25, Issues 1–2, 15 August 1986, Pages 101-107

Z

Xiangyu, J., « *Microwave-Initiated Catalytic Dehydrogenation of Fossil Fuels for the Facile Production and Safe Storage of Hydrogen* », Thesis. University of Oxford, United Kingdom, ProQuest Dissertations Publishing, 2020.

Xu, B., Zhu, X., Yang, Z.C.L., Yang, W., « *Catalytic oxidative dehydrogenation of n-butane over V₂O₅/MO-Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) catalysts* », *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (2015) 1060–1067.

Xu, G., Wang, J. Li, J., Zhao, H., & Fan, J., « *Flux growth of KGaP₂O₇ single crystals* », *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 19 (2008) 3352–3354.

Xue Liu, Linhai Duan, Weishen Yang, Xuefeng Zhu, « *Oxidative dehydrogenation of n-butane to butenes on Mo-doped VMgO catalysts* » *RSC Adv.*, 2017, 7, 34131



Zhang, Y., Huang, R., Feng, Z., Liu, H., Shi, C., Rong, J., Zong, B., Su, D., « *Phosphate modified carbon nanotubes for oxidative dehydrogenation of n-butane* », *Journal of Energy Chemistry*, 25 (2016) 349–353.

Zhang, Z., Li, J., and Yang, X., « *Vapor Phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime Over Rare Earth Pyrophosphates* », *Catal. Letters*, 118 (2007) 300–305.

Zheng, A., Deng, F., Liu, Graham, S.-B., A. W. « *Annual Reports on NMR Spectroscopy* » Vol. Volume 81, Academic Press, 2014, pp. 47.

ANNEXES

Description des techniques de caractérisation physico-chimique utilisées.

Afin de connaître au mieux les propriétés physicochimiques des catalyseurs étudiés, nous avons fait appel à diverses techniques d'analyses. D'une part, nous cherchons à caractériser les fonctions phosphates et pyrophosphates et connaître la quantité du métal notamment le titane, la structure des phosphates. D'autre part, des paramètres tels que les phases cristallines, la taille des cristallites, la surface spécifique, les propriétés thermiques, la détermination du gap ou encore l'aspect granulaire et la taille des particules sont déterminés.

Le but de la présente section est d'énumérer succinctement toutes les méthodes qui ont été utilisées pour caractériser nos catalyseurs. Chaque méthode utilisée est décrite, d'une manière détaillée en littérature (*Whan, R. E. V. C., 1986*). D'autres références sont fournies dans les diverses définitions décrivant chacune des méthodes abordées.

1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).

La caractérisation des matériaux catalytiques par diffraction des rayons X est la méthode de choix pour étudier les phases cristallines. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline, le paramètre de maille ainsi que la taille des particules. Elle est utilisée dans le but d'identifier la nature des phases obtenues après synthèse et de vérifier la bonne cristallinité des catalyseurs.

Les mesures sont effectuées sur un diffractomètre Shimadzu XRD-6000 utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda=1.5418\text{\AA}$), pour une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. L'acquisition des spectres est réalisée en mode Theta-Theta ($2\theta^\circ$) (Figure annexes.1), l'appareil est équipé d'un détecteur "1D LynxEye". Le mode de balayage ($2\theta^\circ$) signifie que l'angle d'incidence et l'angle de sortie restent identiques et parcourent la direction de l'espace réciproque normal à la surface de l'échantillon (**Figure.annexes.1**). Le détecteur « LynxEye » opère dans une gamme d'angle 2θ compris entre 10° et 80° avec un pas de 0.02° pour un temps d'accumulation de 60s par pas.

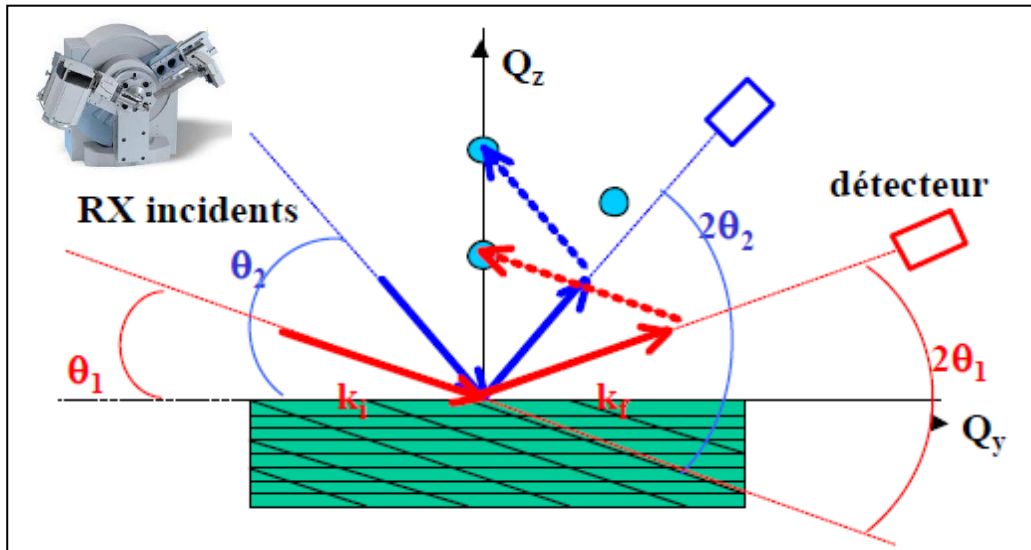


Figure.annexes.1. Diffractomètre en mode de balayage Theta-Theta ($2\theta^\circ$).

Le traitement et l'interprétation des spectres sont possibles grâce au logiciel informatique « X'Pert HighScore ». L'identification des phases cristallines présentes dans chaque échantillon se fait par comparaison du diffractogramme expérimental avec les diffractogrammes des références répertoriées dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La position des pics et leur intensité contiennent des informations sur la géométrie du cristal, ainsi que sur le type d'atome et sa position dans le cristal. La position des pics de diffraction et le calcul des distances inter-réticulaires d_{hkl} sont basés sur la loi de Bragg (**annexes.1**) (*B.D. Cullity, 1956*), décrite comme suit :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{annexes. 1})$$

Avec:

d_{hkl} : distance interréticulaire (Å).

2θ : angle formé par les faisceaux incident et diffracté ($^\circ$).

λ : longueur d'onde K_α du cuivre (1,5418 Å).

n : ordre de série de diffraction de Bragg (nombre entier).

A partir des diffractogrammes, la taille moyenne des cristallites est calculée en utilisant la loi de Debye-Scherrer (*Cullity, B. C. 1956*) donnée par l'équation (**annexes. 2**) :

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{annexes. 2})$$

Avec:

λ : Longueur d'onde du faisceau des rayons X

K : Constante de Scherrer (égal a 0,9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction)

θ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian)

$\beta(2\theta)$: Largeur à mi hauteur corrigée des effets de l'appareillage donnée par la relation :

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (\text{annexes. 3})$$

La taille des cristallites et le paramètre de maille (a), pour tous les échantillons, sont estimés à partir de la formule de Debye-Scherrer en utilisant le pic le plus intense par la formule (annexes. 4) (Cullity, B. C. 1956) suivante :

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{annexes. 4})$$

Avec (h, k, l) sont les indices de Miller et (2 θ) est largeur à mi-hauteur du pic de diffraction qui est corrigée par rapport aux effets de l'appareillage.

2. Analyse élémentaire spectrométrique plasma à couplage inductif « (ICP) »

La spectrométrie d'émission optique par couplage inductif à plasma (ICP-AES) permet de doser les éléments atomiques constituant le catalyseur MPO. L'analyse permet d'obtenir les teneurs massiques en métal notamment le titane et phosphore et donc de recalculer la formule de maille et d'avoir le rapport P/M global. L'analyse est effectuée sur un spectromètre Perkin-Elmer OPTIMA 2000 DV. Cette technique s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire d'identification et de dosage. Le principe de cette technique consiste à vaporiser la solution du mélange HNO₃-HCl (à l'aide d'un plasma) dans laquelle est dissout le catalyseur étudié puis on mesure l'intensité d'émission d'une radiation caractéristique de l'élément à doser présent dans le catalyseur.

L'échantillon est ionisé dans un plasma d'argon (ou d'hélium) à une température de 8000 K (7727°C). Le retour à l'état fondamental des atomes ionisés permet l'émission de photons

dont l'énergie est caractéristique de l'élément, détectés et analysés par spectrométrie d'émission optique, (ICP-AES).

3. Mesure de la surface spécifique BET et détermination de la porosité.

3.1. Mesure de surface spécifique BET :

La surface spécifique des catalyseurs est mesurée par la méthode mise au point par Brunauer-Emmet-Teller (BET) (*Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938*) (*Mark, E., 2015*). En se basant sur la théorie de Langmuir (*Langmuir, I., 1916*) qui suppose que, quand une molécule de gaz rencontre un site d'adsorption libre, elle reste adsorbée pendant un certain temps puis s'évapore. Le modèle suppose que ces molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et que la surface se couvre progressivement d'une monocouche. Quand la pression atteint la pression de vapeur saturante, les vapeurs de l'adsorbat se condensent et le nombre de couches adsorbées est infini à la surface (*Gregg, S. J. et al., 1982*).

Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (*Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938*) est décrit par l'équation (annexes. 5):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) P}{V_m \cdot C P_0} \quad (\text{annexes. 5})$$

Avec:

P : pression à l'équilibre.

P₀ : pression de vapeur saturante du gaz.

V : volume d'une mole de gaz pris dans les conditions normales de température et de pression, V=22400 cm³.

V_m : volume de gaz nécessaire pour former la monocouche

C : constante BET.

Le tracé de la droite $P/(V \cdot (P_0 - P))$ en fonction de P/P_0 , dans le domaine de validité de l'équation ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche (V_m) qui est directement proportionnelle à la surface spécifique de l'équation **annexes. 6** suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot \mathcal{N}_a \cdot A_m}{V} \quad (\text{annexes. 6})$$

Avec:

\mathcal{N}_a : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$).

V : volume d'une mole de gaz pris dans les conditions normales de température et de pression, $V=22400 \text{ cm}^3$.

V_m : volume nécessaire pour former la monocouche.

A_m : surface occupée par la molécule adsorbée ($A_m=0,162 \text{ nm}^2$ pour N_2 à -196°C).

La Figure.annexes.2 présente les cinq types d'isothermes selon la classification de Brunauer.

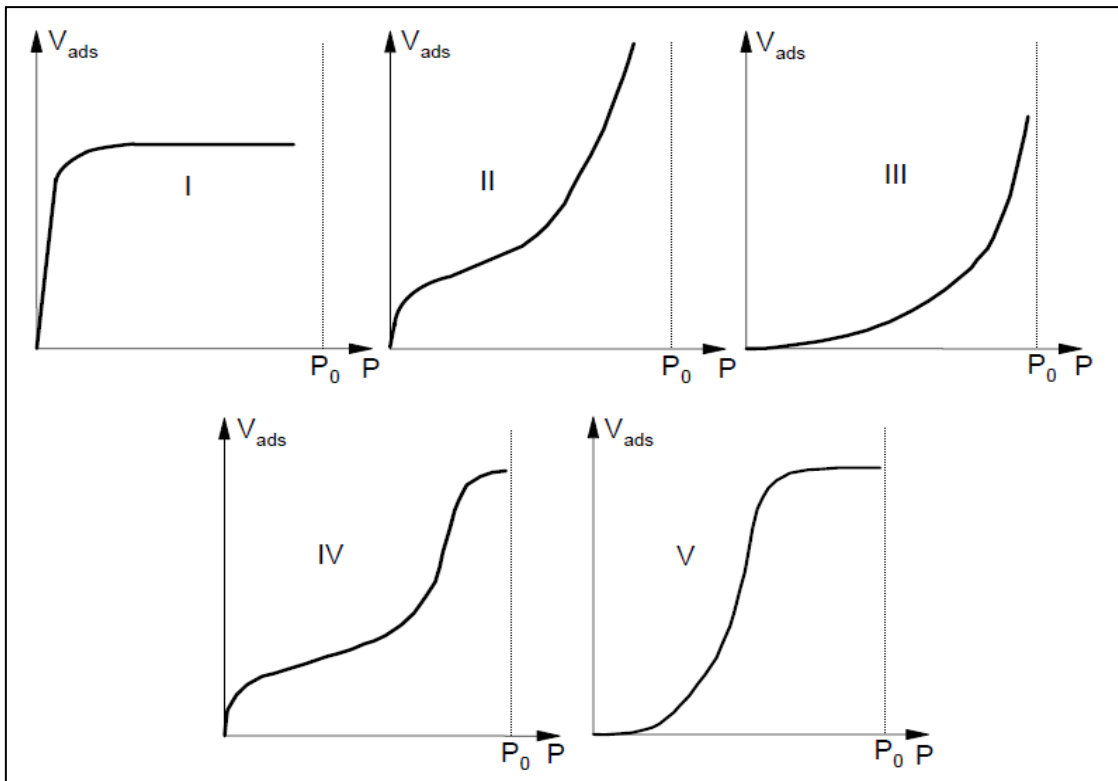


Figure. annexes. 2. Les cinq types d'isothermes selon la classification de Brunauer (Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à -196°C (77 K) sont obtenues à l'aide d'un appareil *Micromeritics Tristar* par injection automatique d'azote. 50 mg d'échantillons de catalyseur sont prétraités sous vide primaire à 90°C pendant 01 heure puis sous vide secondaire à 250°C pendant 04 heures. Ils sont ensuite maintenus à la température de l'azote liquide. L'injection automatique d'azote est assistée par un ordinateur. Cinquante deux mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives d'azote (P/P_0) variant de 0,1 à 1. Les calculs de surface BET sont effectués à partir du logiciel Tristar.

3.2. Détermination de la porosité par la méthode BJH :

Le diamètre des pores est obtenu à l'aide de la méthode BJH (*Barett, Jayne et Halenda*) (*Dubinin, M.M., 1975*), fondée sur le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Ce modèle repose sur l'équation de Kelvin, dont la forme simplifiée est la suivante :

$$(r_p - t) = \frac{2\gamma v_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (\text{annexes. 7})$$

Avec :

r_p : rayon du pore

t : épaisseur d'une couche adsorbée

γ : tension superficielle

V_m : volume molaire de l'adsorbat liquide

Connaissant le rayon d'un pore, la méthode BJH donne l'accès à la branche d'adsorption de l'isotherme (à partir de procédures de calculs itératives appliquées) et à la distribution de la taille des pores. Le volume total des pores (V_p) est estimé à partir de la quantité d'azote adsorbée à une pression relative de 0,978 en utilisant la méthode Barrett, Jayne & Halenda (BJH) (*Dubinin, M.M., 1975*).

4. Techniques d'analyse thermique.

Les techniques d'analyse thermique (Figure.annexes.3) repose sur le suivie du catalyseur en fonction de : (i) l'évolution de la masse en fonction du temps, (ii) la variation de la température en fonction du temps, (iii) la variation du flux de chaleur de l'échantillon en fonction du temps et de la température. Ces techniques permettent de déterminer l'évolution thermique du matériau; on peut également suivre les transformations thermodynamiques qui ont lieu aux différentes températures et essayer de déterminer les phénomènes chimiques (endothermiques ou exothermiques) qui sont responsables des effets observés.

Cette méthode permet aussi de donner une idée sur la stabilité thermique des échantillons, par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale atteinte au cours du chauffage exécuté par le programme de l'appareil. La description des différentes techniques d'analyse thermique utilisées sera faite comme suit:

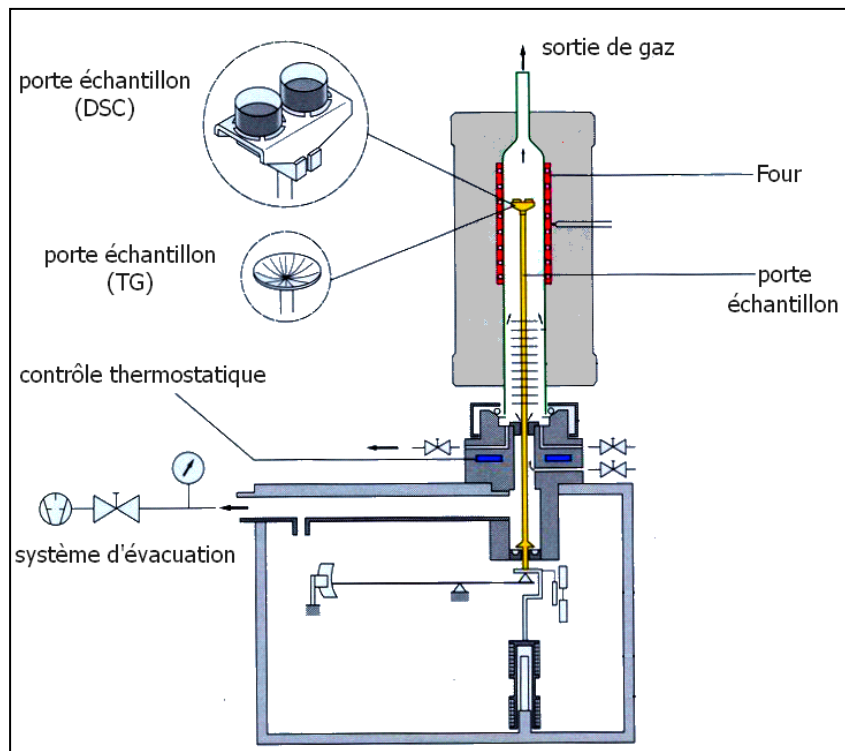


Figure. annexes.3. Principe de fonctionnement de l'appareillage ATD/ATG

4.1. L'analyse thermogravimétrique différentielle (ATG).

L'ATG permet de déterminer les variations de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une vitesse constante d'augmentation de la température. Nous déduisons qu'à chaque perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation d'un gaz comme la consommation d'oxygène gazeux lors de l'oxydation d'un métal) ; qu'il y a eu une réaction au sein de l'échantillon. Il en résulte un suivi précis de la masse de l'échantillon en fonction de la température (*Fateh, T. 2011*). L'analyse TG est utilisée pour étudier la stabilité thermique de matériaux et identifier les évolutions qu'il peut subir suite à des phénomènes de déshydratation, oxydation ou encore décomposition.

4.2. L'analyse thermique différentielle (ATD).

L'ATD consiste à mesurer l'écart de température entre l'échantillon et la substance de référence, soumise à la même vitesse de chauffe. Cette technique d'analyse permet de suivre

les phénomènes exothermiques et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement.

Le principe de cette technique repose sur la variation de température de l'échantillon qui traduit la chaleur dégagée lors de la chauffe en température programmée est fonction de la variation de température. Cette chaleur correspond à la relation suivante :

$$\Delta Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (\text{annexes. 8})$$

Avec :

ΔQ : représente la chaleur dégagée lors du phénomène,

m : la masse de l'échantillon,

C_p : sa capacité calorifique à pression constante et

ΔT : la différence de température entre l'échantillon et une référence.

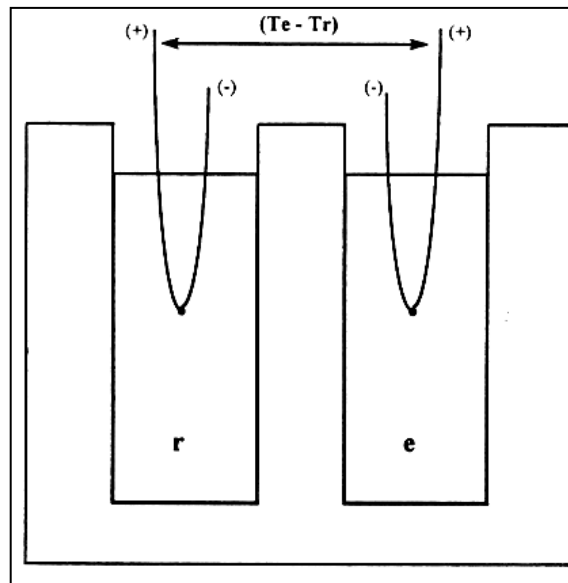


Figure. annexe.4. Le dispositif expérimental de l'analyse thermique différentielle

La détermination de la différence de chaleur ΔQ (Figure.annexes.4.) nécessite la connaissance de la capacité calorifique dans tout l'intervalle de températures. Elle est aussi utilisée pour suivre la décomposition ou la formation de certaines espèces et mettre en évidence les phénomènes de cristallisation au cours d'une calcination.

4.3. L'analyse Calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

Le principe de la technique calorimétrique différentielle à balayage est de suivre la variation de flux de chaleur de l'échantillon. Contrairement à la DTA, la DSC donne une mesure directe de ΔQ sans requérir de données particulières. Cette méthode peut être mise en œuvre sous flux (passage d'un gaz inerte en continu dans la cellule) ou en mode statique.

5. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie X à dispersion d'énergie.

La microstructure des catalyseurs étudiés a été observée au microscope électronique à balayage (**spectroscopie MEB**). Les catalyseurs hétérogènes sont souvent complexes de par la composition, la texture et la structure des phases présentes. Leur étude par microscopie électronique permet de les visualiser avec un pouvoir de résolution modulable entre 10^{-4} et 10^{-8} m. L'image est obtenue à partir du rayonnement réfléchi par suite de l'interaction des électrons secondaires et rétrodiffusés, avec un agrandissement de 20 à 2000 fois.



Figure. annexes.5. Photographie du Microscope à Balayage

Cette technique a l'avantage de permettre l'examen d'échantillons massifs avec profondeur d'où une impression de vision tridimensionnelle. Nous avons utilisé le MEB (Figure annexes.5) pour caractériser la morphologie des catalyseurs. Ces solides étant des semi-conducteurs (Marcu, I.C., 2002), mais qui ont la particularité d'adsorber l'humidité ; une métallisation de l'échantillon permettant l'écoulement des charges est donc nécessaire avant observation.

Un complément d'information peut être obtenu en étudiant les autres types de rayonnement comme la spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX en anglais), aussi appelée microanalyse par électron (electron probe microanalysis). Cette technique de spectroscopie est utilisée pour déterminer la composition chimique de nos catalyseurs. Il est aussi possible d'avoir une image de la répartition des éléments dans l'échantillon (mapping). Cette méthode diffère de la SPX par le fait qu'elle sonde beaucoup plus profondément le matériau, de l'ordre de 1,0 micron, on la considère donc comme une méthode d'analyse de volume (bulk).

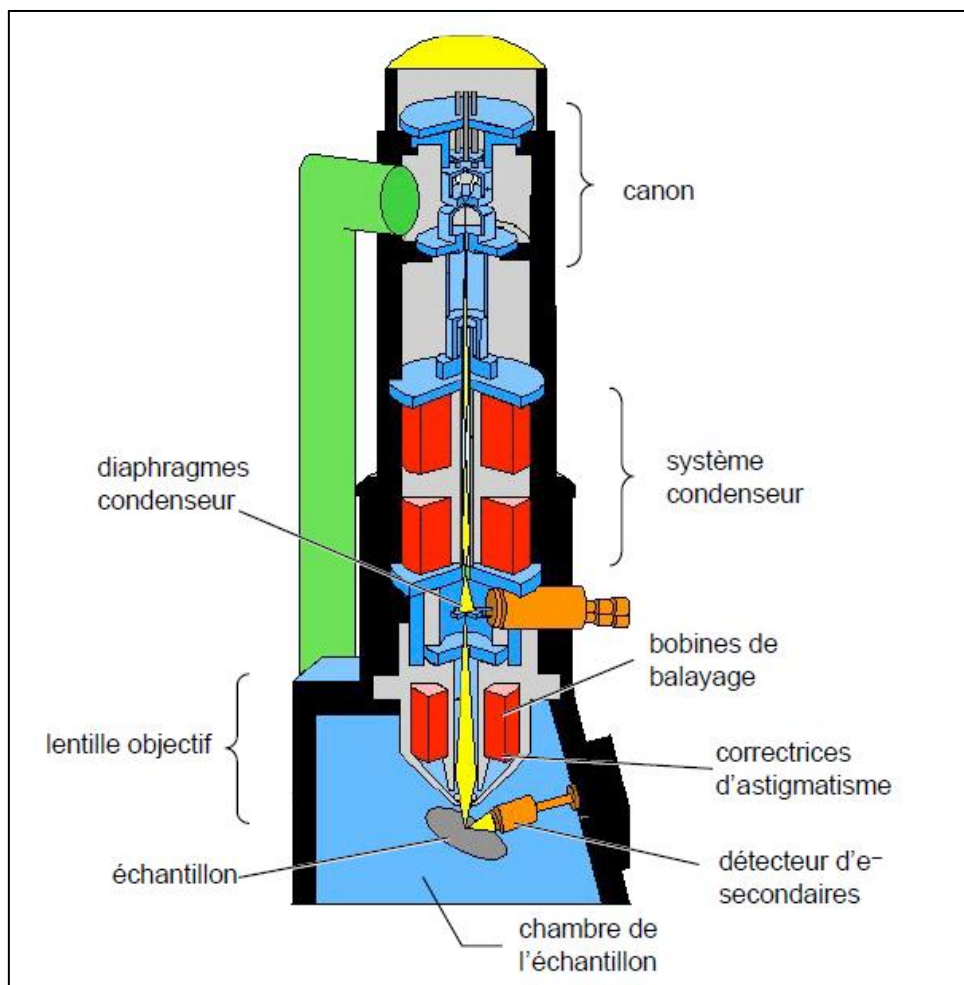


Figure. annexes.6. Représentation schématique de l'appareillage MEB

La Figure. **annexes.6** montre une représentation schématique d'un canon de l'appareillage MEB. Le fonctionnement du canon repose sur le principe suivant : l'échantillon illuminé par le canon à électrons du MEB (Figure.annexes.6) émet simultanément des électrons secondaires et rétrodiffusés, ainsi que des rayons X, puis les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour produire les images de microscopie. Des photons X (dont l'énergie est caractéristique de l'élément qui l'émet) sont utilisés pour la spectroscopie X à dispersion d'énergie. Techniquement, on enregistre une grande plage d'énergie de rayons X en même temps (ce qui lui vaut son nom « à dispersion d'énergie »), ce qui en fait une méthode très rapide d'analyse élémentaire. La quantification de chacun des éléments présents est aussi possible à partir de l'intensité du rayon X.

6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).

La spectroscopie infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en catalyse. Son application la plus usuelle en catalyse consiste à déterminer et identifier des liaisons chimiques de la structure du catalyseur. Elle sert aussi à la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption des espèces (molécules sondes) à la surface du catalyseur, pour expliquer les propriétés et réactivités des surfaces. L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type « Perkin Elmer de série 100 ». Les principales bandes dues aux vibrations de la structure des catalyseurs sont observées entre 400 et 4000 cm^{-1} (*Diallo-Mounguengui, M., 2015*).

Le principe de la technique est décrit comme suit :

L'absorbance d'un rayonnement infrarouge par le composé-catalyseur provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. Et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements. Le spectre d'absorbance IR se présente sous forme d'une transmittance (T) en fonction de la longueur d'onde λ (μm) ou en fonction du nombre d'onde ν (cm^{-1}). La transmittance est exprimée en pourcentage (T%), elle est donnée

par le rapport : $T=I/I_0$. Elle est liée à l'absorbance A (appelée aussi densité optique) par la relation suivante :

$$A = \log (1/T) = \varepsilon.l.c \quad (\text{annexes. 9})$$

Avec :

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après absorbance.

ε : coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire).

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm.

c : concentration de la substance analysée en mol/dm⁻³.

7. Désorption thermoprogammée (DTP)

Les propriétés acido-basiques sont caractérisées par une technique de désorption thermo-programmée où le suivi de la désorption de deux molécules sonde permet d'accéder au nombre et à la force des sites. L'acidité et la basicité des catalyseurs sont étudiées par la désorption thermo-programmée (DTP) en utilisant respectivement l'ammoniaque (NH₃) et le dioxyde de carbone (CO₂) comme molécules sondes.

Le principe de la méthode est d'adsorber la sonde sélectivement sur les sites acides ou basiques puis de suivre la désorption des molécules sondes. La force des sites peut être déterminée à partir de la force de désorption puisque plus les sites sont forts plus il faudra fournir de l'énergie pour désorber la molécule sonde. D'autre part, le nombre de sites peut être calculé en mesurant l'aire des pics de désorption. Les sites acides sont généralement caractérisés par adsorption d'ammoniac (NH₃) et les sites basiques par adsorption de dioxyde de carbone (CO₂).

La plupart des profils DTP montrent quatre régions distinctes (*A. Auroux, et al., 2002*) ; une première région de chaleurs d'adsorption élevée, classiquement attribuées aux sites de Lewis extra-réseau, une deuxième région attribuée aux sites de Brönsted de force modérée, une troisième région où la chaleur baisse plus ou moins rapidement et qui correspond à des sites beaucoup moins acides et finalement une quatrième région de chaleur d'adsorption faible associée à l'adsorption multicouche réversible. Ces techniques caractérisent principalement la force des sites acides ; plus la chaleur de désorption est élevée, plus le site est fort. Pour pouvoir

également doser les sites, il est possible d'associer d'autres techniques analytiques (comme l'IR avec d'autres molécules sondes telles que le CO, l'O₂, la pyridine...etc.) qui fournissent également des informations importantes sur la nature de l'acidité (Lewis ou Brønsted).

7.1. La thermodésorption d'ammoniaque à température programmée (DTP- NH₃)

L'accessibilité des sites acides est étudié en utilisant l'ammoniac comme molécule sonde et l'azote à pression atmosphérique comme gaz vecteur. Les mesures d'acidité superficielle en termes de micromole d'ammoniaque adsorbé par gramme d'échantillon. L'ammoniac, qui joue le rôle de molécule sonde, est entraîné par l'hélium vers le four et adsorbé sur les sites acides du catalyseur. La désorption, en montée de température, donne la mesure de la quantité totale de sites acides ainsi que la distribution en force de sites. Les caractérisations TPD sont effectuées à l'aide d'un instrument Thermo-Finnigan TPD/R/O 1100 équipé avec détecteur de conductivité thermique (TCD), selon les conditions suivantes :

3. L'analyse de l'ammoniac (DTP-NH₃) est effectuée en utilisant 50 mg d'un catalyseur dans un réacteur à quartz et traité sous N₂ de flux 20 mL.min⁻¹ à une température de 150°C pendant une durée de 45 min.
4. Les molécules NH₃ sont diluées dans l'hélium gazeux sous une rampe de température de 1°C.min⁻¹ pendant 60 min.
5. La purge sous N₂ est effectuée à température ambiante pendant 55 min pour éliminer les molécules gazeuses NH₃.
6. L'analyse de la désorption de NH₃ (détecté par un TCD) est étudiée entre les températures 50 et 950°C sous un flux d'hélium de 20 mL.min⁻¹ (vitesse de chauffe : 15°C.min⁻¹).

7.2. La thermodésorption de dioxyde de carbone à température programmée (DTP-CO₂)

La thermodésorption de dioxyde de carbone à température programmée (DTP-CO₂) est la méthode de caractérisation clé de sondage des sites basiques. La DTP-CO₂ est réalisée par l'instrument de type Thermo-Finnigan TPD/R/O série 1100. La basicité des catalyseurs est étudiée par thermodésorption utilisant CO₂ comme molécule sonde. Une quantité de 50mg est préalablement traitée par un flux d'hélium à 120°C, pendant 05 min (vitesse de chauffe : 10°C.min⁻¹, débit : 20 ml.min⁻¹). Puis la température est abaissée jusqu'à 50°C ; ensuite un flux de CO₂ pure (20 ml.min⁻¹) est introduit dans le réacteur pendant 01 heure. L'échantillon est

purgé sous hélium à une température de 30°C pendant 30 min avant l'analyse de la désorption du CO₂. La TPD du CO₂, détectée par un TCD, est réalisée dans un domaine de température 50-950°C sous un flux d'hélium de 20 mL min⁻¹ (rampe : 10°C.min⁻¹).

Enfin, ici en annexes, ont été listé toutes les méthodes et techniques expérimentales de notre travail, à cela nous joignons la liste des logiciels et software utilisés dans le traitement des données expérimentales et le tracé des différents graphes histogrammes et diagrammes. Dans le traitement de tous les résultats, les logiciel Excel et Origin8. X'Pert HighScore-2013, Proc et Easy-plot ont été utilisés dans l'identification des diffractogrammes des Rayons X et dans le tracé des courbes TPD.

8. Teste catalytique : description du montage et conditions expérimentales :

L'appareil utilisé pour les tests est un chromatographe en phase gazeuse (CPG) de marque « Perkin Elmer Autosystem XL » (provenance USA), est schématisé dans la Figure.annexe.7. Ce CPG permet de séparer les différents constituants du mélange gazeux des produits de la réaction, en utilisant l'Hélium ou l'azote comme gaz vecteur. Les produits de la réaction sont injectés dans l'appareil de manière périodique grâce à une première vanne d'injection.

L'étalonnage préalable du détecteur à conductibilité thermique (TCD) pour les différents gaz (O₂, N₂, CO et CO₂) nous permet d'établir des relations entre les aires des pics et les différents pourcentages molaires des produits.

Le principe de fonctionnement de ce détecteur universel (utilisant un TPD, RTP et CPG), encore appelé *catharomètre*, repose sur la mesure de la conductibilité thermique des mélanges gazeux, à laquelle on accède à partir de la variation de résistance ohmique d'un filament de composition particulière, en fonction de sa température (thermistor).

Le catharomètre comporte deux thermistors identiques. En régime stationnaire il s'établit un équilibre de température, donc de résistance, fonction de la conductibilité thermique du gaz vecteur et de l'intensité. Lorsqu'un soluté est élué, le changement de composition de la phase mobile entraîne une variation de sa conductibilité. L'équilibre thermique est rompu. Il en résulte une variation de la résistance du filament, proportionnelle à la concentration du composé pour les grandes dilutions. Ces thermistors sont intégrés dans un montage du type *pont de Wheatstone* (Figure.annexe.7), alimenté à tension constante.

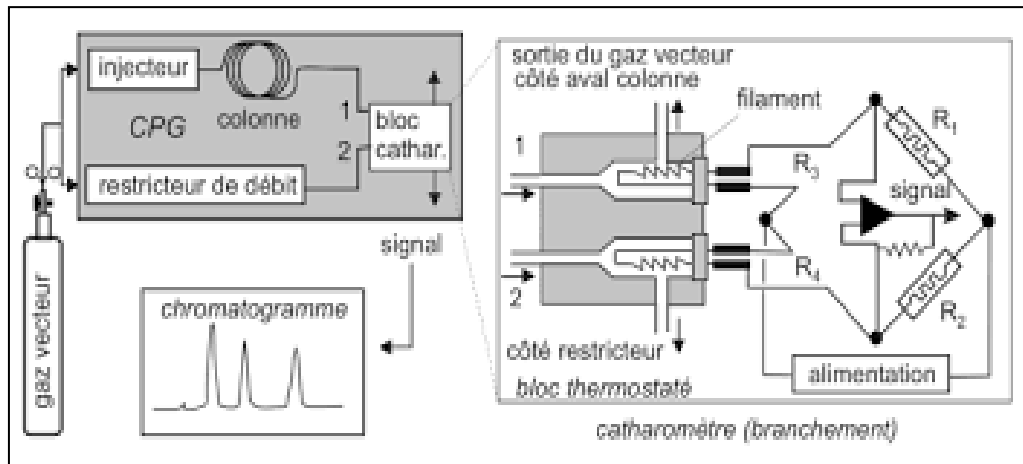


Figure. Annexe.7. Schéma de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à un détecteur Catharomètre (TCD)

Production scientifique liée à la thèse

Publication

- E. Mokrane, S. Barama, A. Barama, F. Hamid Alhassan, Y. H. Taufiq-Yap, H. Messaoudi, S. Slyemi, L. Pinard, « Solid-phase and precipitation synthesis of Ti-pyrophosphate for the catalytic oxydehydrogenation of n-butane », Comptes Rendus chimie, (2017), 1-10

<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2017.08.001>

Communications internationales & nationales

- « Catalytically active oxygen species in CoFe₂O₄ spinel for kinetic study of ethanol total oxidation » Siham Barama, Ezzina Mokrane, Anne Davidson, Akila Barama. EUROPACAT 2017, 13th European Congress on Catalysis, 27th-31st august , Florence, Italy, 2017
- « Effect of temperature and mol ratio in catalytic esterification of FA over bismuth phosphate catalyst » E. Mokrane, S. Barama, F.H. Alhassan, A. Barama, Yun Hin Taufiq-Yap. EUROPACAT 2017, 13th European Congress on Catalysis, 27th-31st august , Florence, Italy, 2017
- « Bismuth phosphate catalyst, for esterification of FFA » E Mokrane, S Barama, A Barama, FH Alhassan, H Taufiq-Yap, Yun. The 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry, ICP-CSIC, in Madrid, Spain. 07 september – 09 september 2016.
- « Hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ spinel for the comparative study of ethanol and propene combustions » S Barama, E MOKRANE, A Barama, P Massiani, 1st French Conference on Catalysis (FCCat 2016), At Frejus France, 23- 27 May 2016.
- « Effect of the preparation method of nano-titanium pyrophosphate and catalytic properties: The conversion of n-butane » E Mokrane, H. Messaoudi, S. Slyemi, S. Barama, H. Taufiq-Yap, Yun, The XII European Congress On Catalysis “Catalysis: Balancing The Use Of Fossil And Renewable Resources” Kazan, National Research Technological University, Kazan, RUSSIA. 30 August – 4 september 2015.

- « Effect of the preparation method of titanium pyrophosphate, on the surface, structural, acidic and catalytic properties » E. MOKRANE, A. ABOUKAIS, L. PINARD, A. Barama, S. Barama, XIth European Congress on Catalysis”, Organisé par l’université de Lyon, IFP, ENS Lyon, SCF, CPE Lyon, CNRS, France.
- « Synthesis and characterization of tetravalent metals (Ce, Ti, Zr) pyrophosphates catalysts: application in ODH of n-butane to butadiene. » E. MOKRANE, A. AISSAT, A. ABOUKAIS, E. ABI-AAD, A. BARAMA. The 6 th World Congress on Oxidation Catalysis, Towards an integrated approach in innovation and development, CNRS, Lille, France, July 5-10, 2009.
- « L'utilisation de différents précurseurs dans la synthèse et caractérisation des catalyseurs pyrophosphates » E. MOKRANE, E. ABI-AAD, A. ABOUKAIS, A. Barama, 11èmes Journées Algérienne de Catalyse, 17- 18 mars 2009.

RÉSUMÉ DE THÈSE

Résumé de Thèse

« ACTIVATION ET RÉACTIVITÉ DU n-BUTANE SUR DES MATÉRIAUX A BASE D'OXYDES MIXTES DE MÉTAUX DE TRANSITION MASSIQUES ET SUPPORTÉS »

Présenté par Madame Ezzina MOKRANE sous la Direction du Pr. Akila BARAMA

La déshydrogénation oxydante (oxydéshydrogénation) (ODH) du n-butane, utilisant l'oxygène de l'air comme agent oxydant, est un procédé qui suscite un grand intérêt pour des raisons économiques et écologiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'intérêt de la présente étude qui a pour but l'élaboration et la caractérisation d'un catalyseur efficace pour la déshydrogénation oxydante du n-butane. Pour cela, une série des catalyseurs à base de phosphates de métaux (MPO) avec M (II) (Mg, Mn, Ba) M(IV):Ti. Des catalyseurs ont été préparées, caractérisées et testées dans l'ODH du n-butane en utilisant l'air dans le mélange réactionnel. Dans ce travail, l'effet du métal M, de l'acidité de surface et des méthodes de préparation des catalyseurs, sur leurs performances en oxydéshydrogénation (ODH) du n-butane a été étudié. Les catalyseurs (TiPO-A), (TiPO-B), (TiPO-S) et (M(II)PO-B) ont été préparés par trois méthodes de synthèse le liquide-solide, la coprécipitation et l'état solide, respectivement et ultérieurement caractérisées en utilisant BET, DRX, FTIR, TG / DSC, SAA, ICP-AES, TPD (NH₃-CO₂) et FE-SEM. La DRX indique la présence de la phase TiP₂O₇ pure dans les échantillons TiPO-A et TiPO-S, (Mg, Mn, Ba) M₂P₂O₇ sont aussi cristallisées. Les courbes couplées TG/DSC ont montré que tous les catalyseurs sont stables jusqu'à 600 ° C. La performance catalytique a été réalisée à 500°C dans l'ODH du n-butane. Le meilleur rendement (11,7%) a été obtenu sur catalyseur TiPO-A, avec une conversion du butane de 22,7% et une sélectivité totale en butènes de 51,2% (dont 94,6% est le trans-2-butène). Seul le catalyseur TiPO-B produit du butadiène avec une sélectivité de 1,7% (14,2% de produit ODH).

Mots clés : oxydéshydrogénation, ODH, n-butane, butène, phosphate, TiP₂O₇

Thesis Abstract

Activation and reactivity of n-butane on solid oxide materials massif and supported

Presented by Ezzina MOKRANE under the supervision of Pr. Akila BARAMA

The oxidative dehydrogenation (ODH) of n-butane, using oxygen of air as oxidant agent, is an economic and ecological process. The present study is the development and characterization of catalysts for oxidative dehydrogenation of n-butane. Thus, a series of metal phosphate catalysts (MPO) with M (II) (Mg, Mn, Ni, Ba) M (IV) (Ti) are studied. Catalysts have been prepared, characterized and tested in n-butane ODH using air in feedstock. In this work, were studied the effects of the metal M, and total surface acidity and catalyst preparation methods; on their performance in oxidized hydrogenation (ODH) of n-butane. The catalysts (TiPO-A), (TiPO-B), (TiPO-S) and (M(II)PO-B) were prepared by three methods: liquid-solid synthesis, co-precipitation and solid state method, and characterized using BET, DRX, FTIR, TG / DSC, SAA, ICP-AES, TPD (NH₃-CO₂) and FE-SEM. The XRD indicates the presence of the pure TiP₂O₇ phase in the TiPO-A and TiPO-S samples; M₂P₂O₇ (Mg, Mn, Ba) are cristalline phases. The coupled TG/DSC curves have shown that all the catalysts are stable up to 600°C. The ODH of n-butane is carried out on the solids at 500°C. The best yield (11.7%) was obtained on TiPO-A catalyst, with 22.7% conversion of n-butane and 51.2% a total selectivity to butenes (which 94.6% is trans-2 -butene). Only the TiPO-B catalyst produces butadiene with 1.7% selectivity of (14.2% of product ODH).

Key words: oxidative dehydrogenation, ODH, n-butane, butene, phosphate, TiP₂O₇

ملخص

يعتبر حذف الهيدروجين التأكسدي (ODH) من ن-بيوتان ، باستخدام أكسجين الهواء كمؤكسد، تفاعلا اقتصاديا وبيئيا. هذا البحث عبارة عن تطوير وتوصيف مجموعة محفزات، لنزع الهيدروجين التأكسدي، من البيوتان. تمت دراسة سلسلة من محفزات الفوسفات المعدنية (MPO) بحيث تم تحضير المحفزات وتوصيفها واختبارها باستخدام الهواء في التفاعل ODH. تمت دراسة تأثيرات المعدن M (M: Ti, Mg, Mn, Ni, Ba)، وحموضة السطح وطرق التحضير للمحفزات ، على أدائها في تفاعل حذف الهيدروجين التأكسدي (ODH) من ن-بيوتان. تم تحضير المحفزات (TiPO-A) و (TiPO-B) و (TiPO-S) (M(II)PO) بثلاث طرق: التحضير السائل-الصلب، طريقة الترسيب وطريقة التحضير بالحالة الصلبة. ثم توصيفها باستخدام BET و DRX و FTIR و TG / DSC و SAA و ICP-AES و TPD (NH₃-CO₂) و FE-SEM. يشير XRD إلى وجود طور TiP₂O₇ النقي في عينات TiPO-S و TiPO-A ، (Mg, Mn, Ba) ، أظهرت منحنيات TG / DSC المقترنة أن جميع المحفزات مستقرة حتى 600 درجة مئوية. يتم التفاعل على المواد الصلبة عند 500 درجة مئوية. تم الحصول على أفضل مردود (11.7%) بمحفز TiPO-A ، مع تحويل 22.7% من ن-بيوتان و نسبة انتقائية 51.2% من نواتج البيوتين (والتي 94.6% عبارة عن ترانس-2-بيوتين). المحفز TiPO-B ينتج البوتادين مع انتقائية 1.7% (14.2% من ODH المنتج).

الكلمات المفتاحية : نزع الهيدروجين التأكسدي، ن-بيوتان، بيوتينات، البوتادين ، MP₂O₇.