



**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B) - ALGER
FACULTE DE CHIMIE**

THESE

Présentée à l'U.S.T. H.B pour l'obtention du grade de

MAGISTER

Par

M^{elle} BARAMA SIHAM

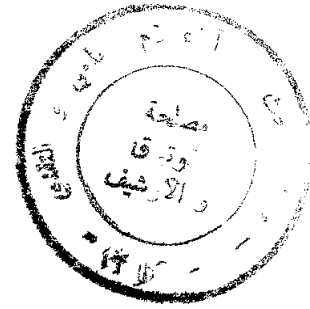
*Spécialité : Chimie organique
Option : Catalyse*

**Oxydation ménagée du propane et de l'éthane sur deux séries de catalyseurs à base d'acide
1 2- molybdophosphorique :
« PMo₁₂/ support » et « (PMo₁₂- M)/ support »
{ M = Fe, Co, Ni }, { support = TiO₂- anatase , α-Al₂O₃ }.**

*Soutenue publiquement le : 18 février 2002.
Devant le jury composé de :*

- | | | |
|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|
| A. BAALIOUAMER | Professeur U.S.T.H.B..... | Président |
| N. AGOUDJIL | Professeur U.S.T.H.B | ..Examinateur |
| M. M. BETTAHAR | Professeur U. Nancy | Examinateur |
| O. CHERIFI | Professeur U.S.T.H.B | ..Examinateur |
| M. CHATER | Maître de Conférences U.S.T.H.B ... | Examinateur |
| C. RABIA | Professeur U.S.T.H.B..... | ..Directeur de thèse |

Je dédie cette thèse à :



Mes chers Parents

Mon frère Sofiane

toute ma famille.

Citation :

" La puissance de bien juger, de distinguer le vrai d'avec le faux, qui est proprement ce qu'on nomme le bon sens, ou la raison, est naturellement égale en tous les hommes. "

Descartes.

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel de l'université des Sciences et Technologie Houari Boumédiène dirigé par le Professeur Chérifa Rabia.

A Madame le Professeur C. Rabia. j'exprime ma reconnaissance pour son encadrement et son aide précieuse dans la réalisation de ce travail

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur A. Baaliouamer, Professeur à L'USTHB, pour avoir bien voulu présider ce jury

Je tiens également à remercier profondément Madame N. Agoudjil. Professeur à L'USTHB. d'avoir accepté de participer au jury.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Madame O. Chérifi. Professeur à L'USTHB, en acceptant d'examiner ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur M.M. Bettahar, Professeur à l'Université de Nancy (France), qui a accepté de juger ce travail et de faire parti de ce jury.

Je suis très reconnaissante à Monsieur M. Chater, Maître de Conférences à L'USTHB, pour l'intérêt qu'il accorde à ce travail en participant au jury.

C'est un devoir bien agréable que de remercier Monsieur Belkadi, responsable du Laboratoire "d'Analyse RX" du CRD de Boumerdes, pour l'aide qu'il m'a accordé.

Je n'oublierai pas également l'aide de Monsieur F. Amrani, Professeur à L'USTHB, pour les analyses par spectroscopie infrarouge. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie toute l'équipe de recherche de l'École Militaire Polytechnique (EMP. Bordj El Bahri) en particulier, Monsieur Y. Boucheffa, Maître de Conférences, Monsieur Z Ihden et Monsieur Djenat pour leur aide précieuse.

Je ne saurai oublier, monsieur A. Djenadi pour sa collaboration technique efficace, qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur S. Hocine pour son aide bénéfique
J'adresse mes vifs remerciements à mademoiselle A. Bennada pour m'avoir initiée aux différentes techniques de laboratoire.

Je remercie toute l'équipe du Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel (en particulier m^{lle} Dermeche Lila) qui ont su rendre le travail quotidien agréable

Je tiens à exprimer ma sincère amitié à mademoiselle Mokrane Zina pour sa gentillesse sa sympathie et son soutien

Sommaire :

INTRODUCTION GENERALE...	1
--------------------------	---

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1- Introduction	4
2- Généralités sur les polyoxométallates...	4
2-1- Formation des hétéropolyanions..	4
2-2- Structure des hétéropolyanions...	5
2-2.a- Structure de Keggin...	6
2-2.b- Structure de Dawson...	8
2-3- Structure des polyoxométallates	9
2-3.a- Structure des hétéropolyacides	9
2-3.b- Structure des hétéropolysels..	10
2-4- Propriétés des polyoxométallates	10
2-4.a- Propriétés acide-basiques	
2-4.b- Propriétés redox..	12
2-4.c- Propriétés thermiques..	14
2-4.d- Propriétés catalytiques.	16
3- Application des HPA en catalyse	17
4- Réactivité des alcanes légers C2-C3	17
4-1- L'OXYDATION MENAGEE DE L'ETHANE.	22

4- 1 .a- <i>Oxydation de l'éthane utilisant l'oxygène moléculaire..</i>	22
4- 1.a-1/ Réaction de l'oxydation de l'éthane.. .. .	22
4- 1.a-2/ Catalyseurs utilisés dans l'oxydation ménagée de l'éthane.. ..	23
4- 1 .a-3/ L'utilisation des hétéropolymolybdates dans l'oxydation de l'éthane ..	25
4- 1. b- <i>Oxydation de l'éthane utilisant le dioxyde de carbone...</i> .. ____	26
4- 1 .b-1/ Réaction de l'oxydation de l'éthane en présence de CO ₂ ... ____	26
4- 1 .b-2/ Catalyseurs utilisés dans l'oxydation de l'éthane par CO ₂ ...	27
4- 1 .c- Mécanismes réactionnels ..	27
4- 2- L'OXYDATION MENAGEE DU PROPANE... .. .	29
4- 2.a- <i>Catalyseurs utilisés dans l'oxydéshydrogénation du propane...</i> ..	30
4- 2.a-1/ Les systèmes catalytiques à base de vanadium. __ ..	31
4- 2.a-2/ Catalyseurs contenant le molybdène.. ... ____	33
4- 2.a-3/ Catalyseurs à base de polyoxométallates.	34
4- 2. b- <i>Mécanismes réactionnels..</i>	36
4- 2.b-1/ Formation du propène... .. ____	36
4- 2.b-2/ Mécanisme de la formation des CO _x ____	38
4- 2. b-3/ Mécanisme de la formation des produits organiques.. ____	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES... ..	40

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ,

1- Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.	47
2- Analyse cristallographique par diffraction des rayons X	51
3- Caractérisation par spectroscopie infrarouge	52
4- Thermodésorption programmée d'ammoniac par thermogravimétrie	53

5- T e s t catalytique...	54
5-1- Description de l'appareillage utilisé dans la réaction d'oxydation de l'éthane.	54
5-2- Etalonnages Chromatographiques...	58
5-3- Réalisation du montage utilisé dans la réaction d'oxydéshydrogénation du propane..	64
5-4- Etalonnages Chromatographiques ..	69

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS

1- Préparations des catalyseurs	74
1- 1. Synthèse de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$	74
1- 2. Préparation des catalyseurs supportés : x% PMo_{12} /support.....	77
1- 3. Préparations des catalyseurs supportés -modifiés : x% $(PMo_{12}-M)$ /support	78
2- Caractérisations des catalyseurs	80
2- 1. Détermination des surfaces spécifiques (B.E.T) des catalyseurs	80
2- 2. Caractérisation par spectroscopie IR	83
2- 2.a/ Catalyseur massique	83
2- 2.b/ Catalyseurs supportés	84
2- 2.c/ Catalyseurs supportés et modifiés	86
2- 3. Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X	92
2- 3.a/ Catalyseur massique.	92
2- 3. b/ Catalyseurs supportés	93
2- 3.c/ Catalyseurs supportés et modifiés	94
2- 4. Test d'acidité des HPA par chimisorption d'ammoniac.....	98
Conclusion	100

Références ..	101
---------------	-----

CHAPITRE IV : REACTIVITE DES CATALYSEURS

1- Introduction	102
2- Conditions expérimentales pour la mise en œuvre des deux réactions..	102
2- 1. Réaction $C_2H_6 + air$	103
2- 2. Réaction $C_3H_8 + O_2 + N_2$	103
3- Exploitation des résultats: méthodes de calculs...	104
4- 1. La déshydrogénation oxydante de l'éthane...	105
4- 1 .a / Effet de la température de réaction sur l'activité catalytique du Catalyseur 20% ($PMo_{12} - Co$) / $\alpha-Al_2O_3$	105
4- 1. b / Effet du pourcentage de la phase active.. .. .	108
4- 1 .c / Influence de l'ajout métallique sur l'activité du catalyseur 20% ($PMo_{12}- M$) / $\alpha-Al_2O_3$ ($M= Co, Ni, Fe$)	109
4- 1 .d / Effet du support sur les performances des catalyseurs à base de $H_3PMo_{12}O_{40}$	110
4- 1 .e / L'influence de la masse du catalyseur.. .. .	111
4- 1.f / Evolution de l'activité catalytique du solide 15%($PMo_{12} -Co$)/ $\alpha-Al_2O_3$ en fonction du rapport C_2H_6/O_2	113
4- 1 .g / L'influence du débit sur la transformation de l'éthane... .. .	114
4- 1 .h / Stabilité du catalyseur en fonction du temps de réaction... .. .	115
Conclusion.. .. .	116
4- 2. La déshydrogénation oxydante du propane...	117

4- 2.a/ Variation des performances catalytiques du solide 20% (PMo_{12} -Co)	
/ α - Al_2O_3 en fonction de la température de réaction.. ..	117
4- 2.b/ L'effet du pourcentage de la phase active sur les performances du	
catalyseur (PMo_{12} - Co) / α - Al_2O_3	119
4- 2.c/ L'effet de l'ajout métallique sur l'activité catalytique du solide 20%	
(PMo_{12} - M) / α - Al_2O_3	122
4- 2.d/ L'effet de la masse du catalyseur... ..	123
4- 2.e/ Stabilité du catalyseur en fonction du temps de réaction.	124
Références.. ..	125
CONCLUSION GENERALE.	126



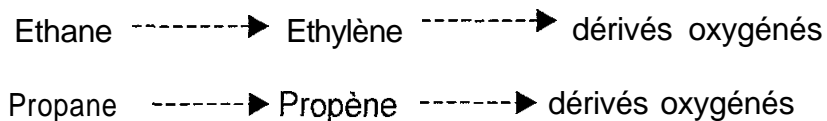
Introduction

Introduction générale :

L'oxydation directe des alcanes légers, en oléfines ou en produits oxygénés, représente un intérêt potentiel pour l'industrie pétrochimique.

Sur le plan économique, la synthèse organique, par oxydation directe des alcanes C2-C3, permet d'utiliser le gaz naturel, qui est une matière première abondante et peu coûteuse, pour synthétiser de nombreux produits habituellement obtenus à partir du pétrole. La déshydrogénation oxydante des hydrocarbures C2 et C3 en éthylène et en propène est particulièrement intéressante pour l'industrie. Ces deux oléfines, plus réactives que les alcanes de départ, sont actuellement deux intermédiaires importants pour la synthèse de nombreux dérivés organiques. Leurs utilisations principales sont la fabrication de polymères (polyéthylène, polypropène) et des acides acétique et acrylique. De ce fait, leur production est en progression permanente.

La transformation directe des hydrocarbures C2-C3 en dérivés oxygénés est plus difficile à mettre en œuvre qu'une transformation en deux étapes:



La formation de l'oléfine constitue l'étape importante de la valorisation de l'éthane et du propane car les synthèses de dérivés oxygénés, à partir de ces deux oléfines, sont parfaitement maîtrisées à l'heure actuelle.

L'oxydation partielle des hydrocarbures C2-C3 a été mise en œuvre sur de nombreuses formulations catalytiques à base d'oxydes de métaux ayant plusieurs degrés d'oxydation (Mo, Cr, V, Nb) [1-3]. Les systèmes catalytiques basés sur les oxydes de vanadium et de molybdène sont les plus cités dans la littérature [4, 5].

Ces deux dernières décennies, les polyoxométallates et plus particulièrement ceux possédant la structure de Keggin, ont été très étudiés dans les réactions d'oxydation aussi bien en catalyse homogène qu'hétérogène [6,7].

L'intérêt pour ces matériaux inorganiques est dû à leur aptitude à catalyser à la fois des procédés acides et rédox. Les polyoxomolybdates (P/Mo) sont de bons catalyseurs pour les réactions d'oxydation ménagées des alcanes légers. Ils ont été utilisés dans l'oxydation de l'éthane en éthylène et acétaldéhyde [8], du propane en acides acrylique et acétique [9, 10] et de l'isobutane en acide métacrylique [11]. L'activité catalytique de ces composés est liée à leur caractère bifonctionnel. En effet l'activation des réactifs nécessite la présence des sites acides tandis que leur oxydation dépend du caractère basique du solide et de la force de la liaison métal- oxygène. Il a été rapporté que la réaction, en présence de ces composés, peut avoir lieu à la surface du solide (réaction de surface) ou dans leur masse (réaction de cœur). Par ailleurs il a été observé que l'activité catalytique est fonction de la réductibilité du solide.

Les objectifs de notre travail de recherche sont la mise au point d'un test catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures et l'étude de la réactivité des solides à base d'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ dans l'oxydation ménagée de l'éthane et du propane.

Ce travail comporte quatre parties:

- dans la première partie nous rapportons quelques résultats de la littérature sur les polyoxométallates (structures et propriétés) et sur leurs applications en catalyse dans les réactions d'oxydation ménagée des hydrocarbures C2-C3.

— dans la deuxième partie, nous décrivons:

1 / Les méthodes physico-chimiques utilisées pour les caractérisations de nos systèmes catalytiques

2 / Les montages expérimentaux utilisés dans l'oxydation de l'éthane et du propane.

— la troisième partie, nous l'avons consacrée à la préparation et aux caractérisations de nos systèmes catalytiques.

— dans la quatrième partie, nous avons examiné l'activité catalytique de deux séries de catalyseurs PMo_{12} /Supports et PMo_{12} -M/Supports (M= Co , Ni , Fe et supports = $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 - anatase) dans l'oxydation ménagée de l'éthane et du propane. Pour chacun des hydrocarbures, la réaction a été suivie en fonction de la composition du catalyseur, des conditions de prétraitement et de réaction.

Chapitre I :

Etude

Bibliographique

1- Introduction

Depuis des décennies les spécialistes de la catalyse font appel aux réactions d'oxydation ménagée pour la valorisation des hydrocarbures. Le **plus** souvent ils ont eu recours à des catalyseurs constitués d'oxydes ou de **mélanges** d'oxydes à base de métaux de transition en particulier le molybdène , le vanadium, le cuivre et l'argent ou à base de terres rares souvent dopés par des oxydes alcalins ou alcalino-terreux. Cependant ces composés se sont révélés peu sélectifs pour certaines réactions d'oxydations

Durant ces dernières décennies une nouvelle classe de catalyseurs, a attiré l'attention , il s'agit des polyoxométallates Les raisons sont liées au fait qu'ils possèdent des propriétés acide-basique et oxydo-réductrice qui peuvent être modifiées en fonction de la composition chimique du matériau.

Leur utilisation en catalyse, surtout en oxydation ménagée des hydrocarbures, constitue leur principale application

2- Généralités sur les polyoxométallates :

Plusieurs revues décrivent la synthèse, les propriétés physico-chimiques et la réactivité de ces composés aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène [12 -15].

Les polyoxométallates sont des solides qui se présentent sous la forme d'acide (hétéropolyacide) ou de sel (hétéropolysel) . L'entité anionique composant le polyoxométallate est appelé hétéropolyanion (HPA)

2- 1- Formation des hétéropolyanions :

Les isopolyanions $M_mO_y^{2-}$, où M est un élément métallique en général le molybdène (Mo^{VI}) ou le tungstène (W^{VI}) sont formés par polycondensation acide des anions oxygénés MO_4^{n-} .

Si on intègre un autre élément appelé hétéroatome, généralement en faibles proportions , on obtient les hétéropolyanions de formule $X_x M_m O,^{2-}$.

Les hétéropolyanions les plus étudiés incorporent, au centre de la structure polyanionique, le silicium (Si^{IV}), le phosphore (P^{V}), l'arsenic (As^{V}) et le bore (B^{III}). De nombreux composés sont obtenus soit par variation du rapport M/X (12, 11, 10, 9...etc) soit en modifiant la nature de X ou de M.

J. BERZELIUS (1826), était le premier scientifique à avoir synthétisé un hétéropolyanion, connu aujourd'hui sous le nom de "12-molybdophosphate d'ammonium" $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [16]. Cette découverte a connu, par la suite, un essor particulier sous l'impulsion de MARGNAC (1862) et ROSENHEIM [17] qui ont pu synthétiser l'acide silicotungstique. Au début du dix-neuvième siècle SOUCHAY [18, 19] a développé des travaux sur le comportement rédox des HPA en solution aqueuse (réductions multiples et réversibles). A partir de cette période plusieurs études faites sur des séries de polyoxométallates ont vu le jour [12, 20-25].

2- 2- Structure des hétéropolyanions:

Différents modèles ont été proposés pour décrire l'arrangement des atomes M autour de l'atome X. La structure de l'hétéropolyanion (HPA) qui dépend du rapport M/X , porte le nom de celui qui l'a précisée, à titre d'exemple on peut citer :

- ~ hétéropolyanion de Keggin : $\text{X M}_{12} \text{O}_{40}^{n-}$ (1934) [26].
- ~ hétéropolyanion d'Anderson : $\text{X M}_6 \text{O}_{24}^{n-}$ (1937) [27].
- ~ hétéropolyanion de LINGVIST (Figure I-1) : $\text{M}_6 \text{O}_{19}^{n-}$ (1952) [28].
- ~ hétéropolyanion de Dawson : $\text{X}_2 \text{M}_{18} \text{O}_{62}^{n-}$ (1954) [29].

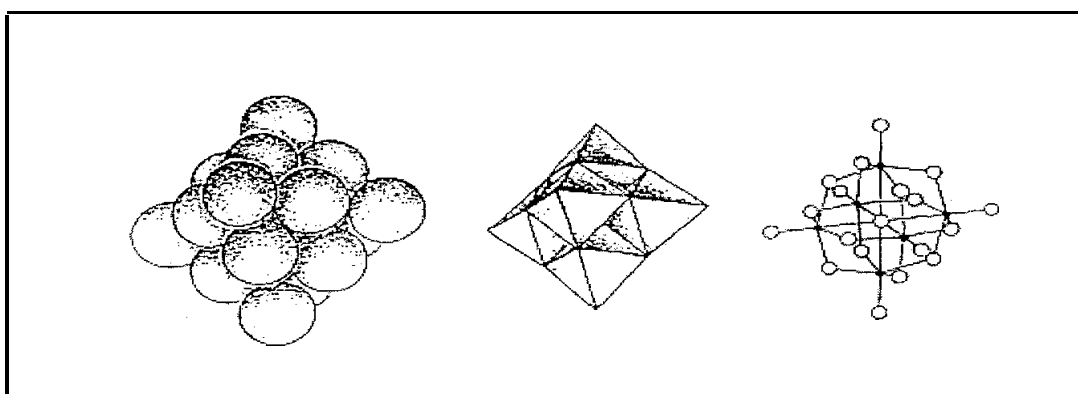


Figure I-1 : Structure de LINGVIST ($\text{M}_6\text{O}_{19}^{n-}$)

2- 2.a- Structure de Keggin :

Les HPA Keggin de formule $X M_{12} O_{40}^{n-}$ ont une structure basée sur l'association de 04 groupes M_3O_{13} autour du tétraèdre XO_4 . Dans chaque groupe M_3O_{13} , trois octaèdres sont associés par des arrêtes communes. Les groupes trimétalliques M_3O_{13} sont associés entre eux et au tétraèdre central XO_4 par mise en commun de sommets, l'ensemble ayant la symétrie T_d du tétraèdre (avec un groupe de symétrie : C_{3n}), cette structure de Keggin correspond à l'isomère α ($\alpha-XM_{12}O_{40}^{n-}$) [30].

La rotation d'un groupement M_3O_{13} de 60° autour de l'axe tertiaire C_3 conduit à l'isomère β .

Les deux isomères α et β représentés sur la figure I-2 (α et $\beta-XM_{12}O_{40}^{n-}$) peuvent être séparés par cristallisation fractionnée (quand $X = B, Si$) ou préparés séparément (quand $X = Si, Ge$) [31].

D'autres isomères qui sont théoriquement possibles, impliquant la rotation de 60° avec deux, trois ou quatre M_3O_{13} (quand $M = W$) sont appelés respectivement: γ , δ et ϵ [32].

On distingue 4 groupements d'oxygène notés a, b, c et d (ou T) (figure 2) :

- (04) quatre atomes d'oxygène de type O_a : ils lient trois octaèdres d'un même type de groupement trimétallique (M_3O_{13}) et sont également liés à l'hétéroatome (X).
- (12) douze atomes d'oxygène de type O_b : ils lient les groupements trimétalliques entre eux.
- (12) douze atomes d'oxygène de type O_c : ils lient deux octaèdres d'un même groupement.
- (12) douze atomes d'oxygène de type O_d (ou O_t) : ce sont des atomes d'oxygène terminaux liés uniquement aux atomes métalliques.

Les HPA de Keggin sont les plus nombreux et les plus étudiés, car leur synthèse est plus aisée et ce sont les plus susceptibles d'être modifiés. Certains HPA, tel que $H_3PMo_{12}O_{40}$, sont commercialisés.

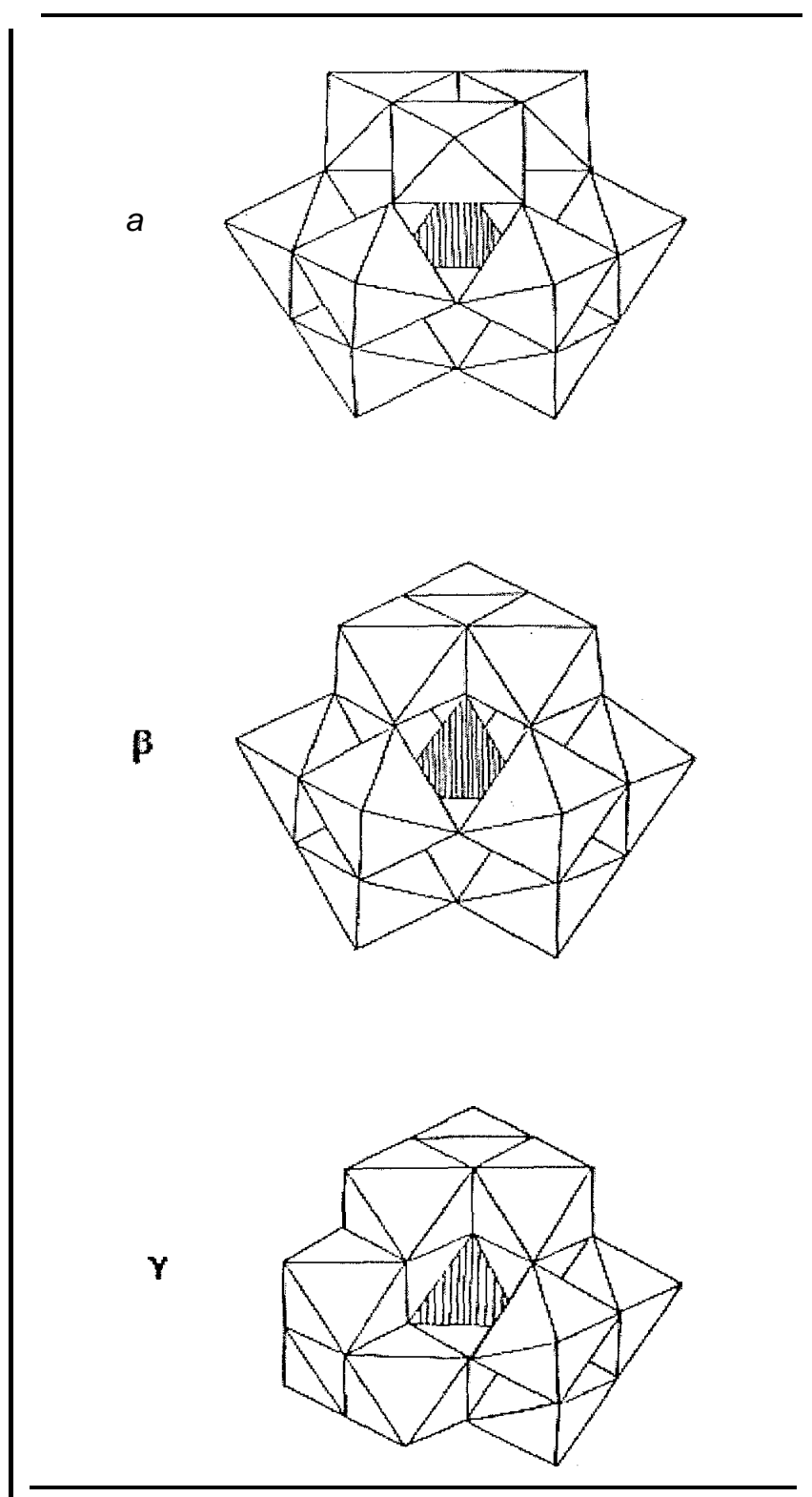


Figure I-2 : Les différents isomères de la structure de Keggin.

2- 2.b- Structure de Dawson :

La structure de Dawson de l'HPA $X_2M_{18}O_{62}^{6-}$ (figure I-3) correspond à l'isomère α de symétrie D_{3h} [29, 33] C'est l'assemblage de denses entités XM_9 , chaque unité XM_9 est formé de trois groupements dimétalliques (M_2O_{10}) qui s'unissent et se regroupent autour de l'hétéroatome X et d'un groupement trimétallique M_3O_{13} lié à l'hétéroatome X par l'intermédiaire d'un atome oxygène commun aux trois octaèdre (MO_6). Chaque octaèdre est lié à deux groupements dimétalliques différents par l'intermédiaire des atomes d'oxygène occupant les sommets

L'isomère β résulte de la rotation d'un groupement M_3O_{13} d'un angle de $\pi/3$. Cette structure est observée uniquement avec les hétéroatomes P^V et As^V

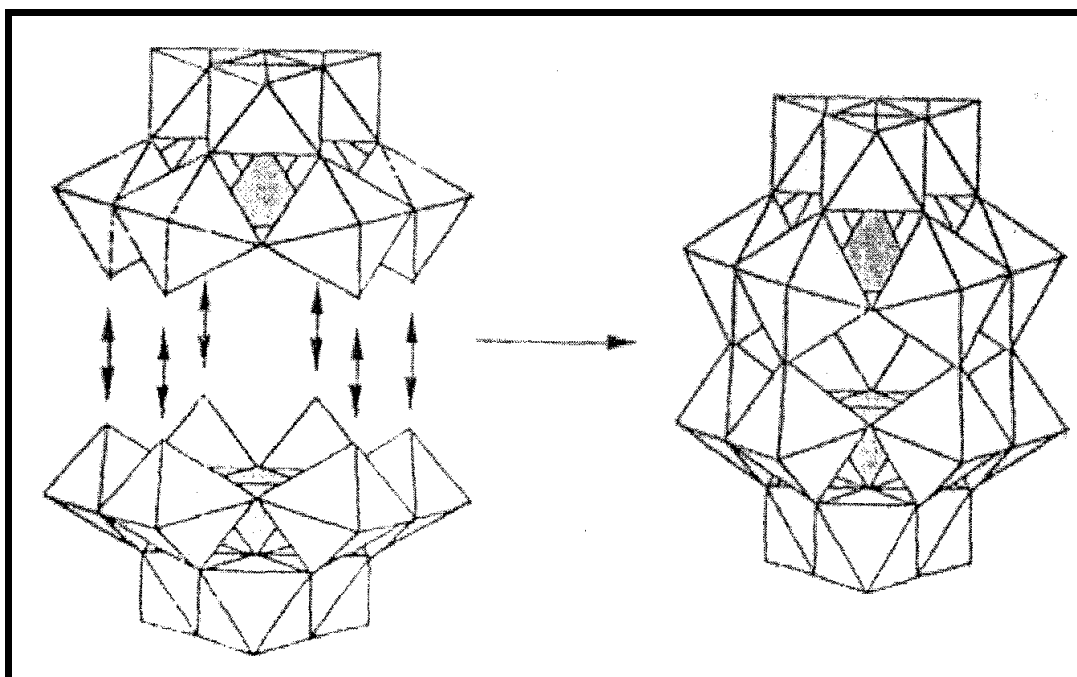


Figure I-3 : Structure de Dawson ($X_2M_{18}O_{62}^{6-}$).

2- 3- Structure des polyoxométallates:

La structure de l'hétéropolyanion est notée structure primaire et celle du polyoxométallate structure secondaire, par certains auteurs [34, 35, 36].

Les polyoxométallates forment en général un réseau ionique, composé de l'hétéropolyanion, du contre-ion et de l'eau d'hydratation

La structure cristalline dépend de la nature du contre-ion et du degré d'hydratation.

2- 3.a- Structure des hétéropolyacides :

Dans le cas de l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$), des études cristallographiques et analytiques [37, 38] ont montré que le proton de l'acide est en réalité sous forme d'un ion dioxonium (diaquahydrogène) : $H_5O_2^+$ (figure I-4), il est situé au centre de la structure de $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ (figure I-5).

Les hétéropolyacides cristallisent dans un système triclinique à la température ambiante et à l'état hydraté, le nombre de molécules d'eau de cristallisation varie entre 13 et 15. A l'état anhydre, le système est quadratique.

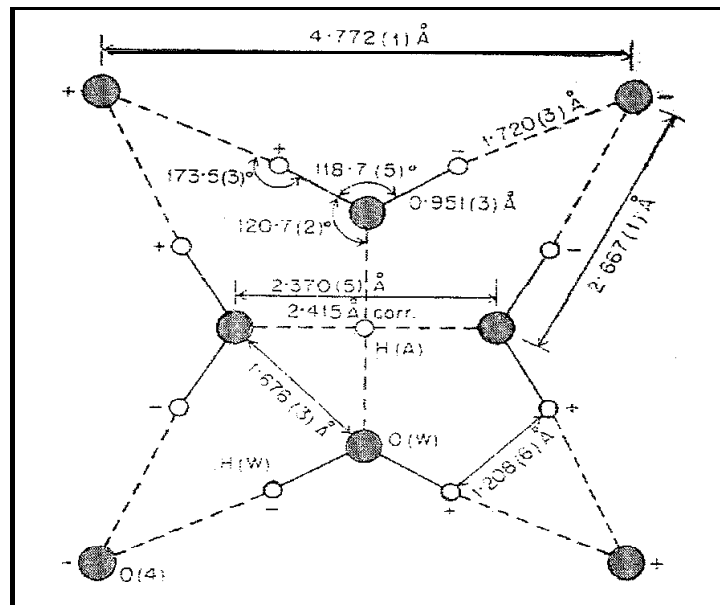


Figure I-4 : La structure de l'ion dioxonium (diaquahydrogène $H_5O_2^+$)

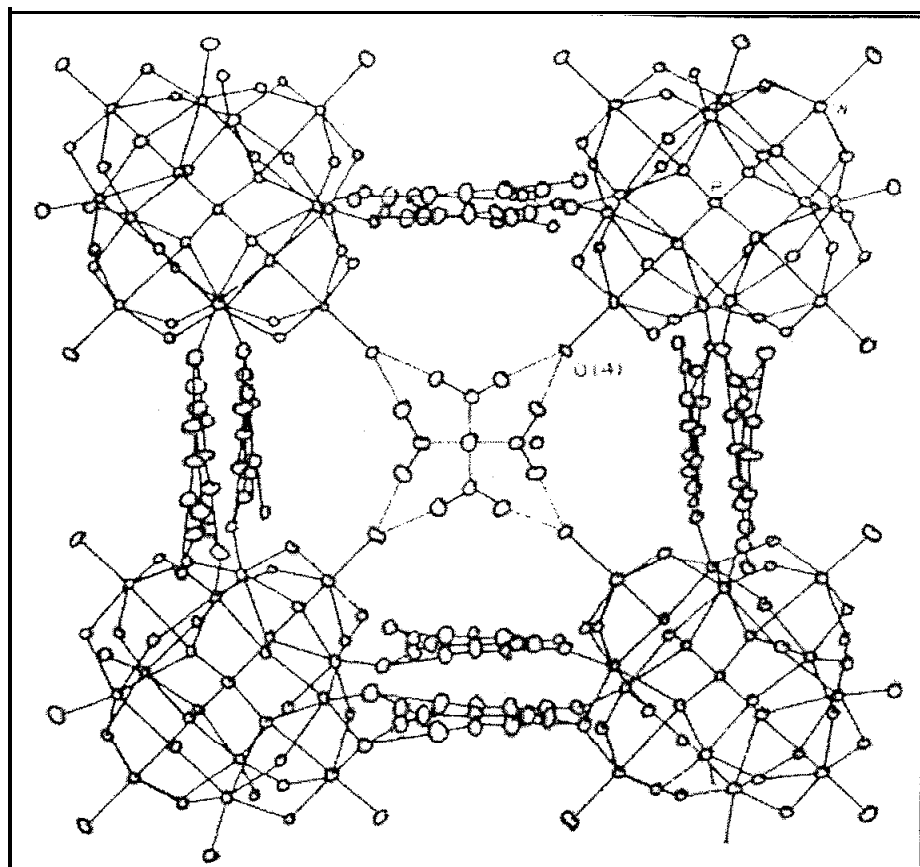


Figure I-5 : La structure de l'acide $H_3PW_{12}O_{40}, 6H_2O$.

2- 3.b- Structure des hétéropolysels :

Les hétéropolysels sont divisés en deux groupes A et B :

- Le groupe A, correspond à de petits cations (Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} ..etc) , dans ce cas, le système cristallin est triclinique comme pour les acides.
- Le groupe B correspond à des cations plus volumineux (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ ..etc). Le mode de réseau est cubique [39].

2- 4- Propriétés des polyoxométallates :

La suite de l'exposé porte sur les HPA de type Keggin.

- Les hétéropolyacides et les sels du groupe A sont très solubles dans les solvants polaires (eau, alcool, cétone, éther. ..), stables en solution concentrée ($>10^{-2}$ M) et possèdent de faibles surfaces spécifiques (< 10 m²/g).

- Les sels du groupe B , sont par contre peu solubles et ont des surfaces spécifiques plus élevées ($> 50 \text{ m}^2/\text{g}$).

2- 4.a- *Propriétés acide-basiques:*

Les hétéropolyacides présentent généralement des propriétés d'acides forts tant en solution aqueuse qu'à l'état solide

- L'acidité des HPA dépend de la nature de l'élément métallique et de celle de l'hétéroatome , en règle générale, l'acidité varie dans l'ordre suivant: $W > Mo > V > P > Si$ [40].
- Les hétéropolyacides de type Keggin , sont des acides forts de Bronsted , les différentes acidités sont équivalentes d'où l'appellation de superacide Ils sont plus forts que les acides minéraux HX (X: Cl, Br, I) et H_2SO_4 [41].
- Les HPA de type Keggin présentent une acidité plus élevée que celle des polyacides de type Dawson [42], ceci est dû à la dispersion de la charge négative de l'anion sur l'ensemble des atomes d'oxygènes. L'absorption de NH_3 suivie par calorimétrie donne l'ordre d'acidité suivant: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71} (\text{H}_2\text{O})_3 > \text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$.
- A l'état solide les propriétés acide-basiques des HPA évaluées par calorimétrie ou par TPD des molécules basiques ont montré que les HPA possèdent des acidités supérieures à celles des solides acides conventionnels SiO_2 - Al_2O_3 - zéolithes (HZSM-5)..etc. [43].
- Les sels présentent également des propriétés acides , soit de Bronsted quand ils sont hydratés , soit de Lewis

Un choix judicieux du contre-ion permet d'obtenir une variation importante du caractère acide de l'HPA [44, 45, 46].

2- 4.b- Propriétés rédox:

Les propriétés oxydo-réductrices des hétéropolyomolybdates et des hétéropolytungstates sont dues aux degrés d'oxydation élevés des éléments métalliques (Mo^{III} , W^{VI}, V^V) et à leur réductibilité aisée aussi bien en solution qu'à l'état solide. La réduction de l'hétéropolyanion (réduction partielle des cations métalliques W^{VI} → W^V, Mo^{III} → Mo^V, V^V → V^{IV}) peut avoir lieu sans que sa structure ne soit modifiée.

- en solution :

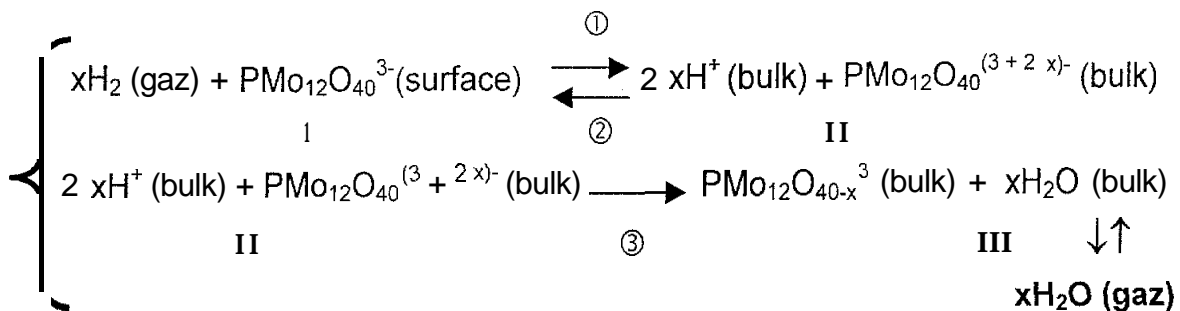
Le pouvoir oxydant des hétéropolyanions est lié à la nature de l'élément métallique (V, Mo, W) et à celle de l'hétéroatome (P, Si). Il varie comme suit:



Dans les HPA mixtes Mo + W , le molybdène se réduit en premier , dans ceux qui contiennent V + Mo , le vanadium se réduit en premier.

- à l'état solide :

Misono et al. [12, 47] ont montré que le mécanisme de la réduction de H₃PMo₁₂O₄₀ et de ses sels de métaux alcalins (schéma 1-6a) par l'hydrogène (réduction bulk), est similaire au mécanisme proposé par Eguchi et al. [48]. L'interaction entre H₂ et le polyanion conduit à la réduction de la masse du solide. Le mécanisme se déroule en trois étapes:



L'étape ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) est l'étape déterminante de la réduction. Elle met en évidence le nombre d'électrons échangés entre H_2 et l'anion. Dans la seconde étape (**II** \rightarrow **III**) les protons formés dans la première étape ① réagissent avec les oxygènes du polyanion pour former de l'eau (réaction bulk type 1). En effet, la thermoréduction programmée de $H_3PMo_{12}O_{40}$ par l'hydrogène ne révèle aucune formation d'eau à basses températures (**I** \rightarrow **II**) mais par contre montre la présence de molécules d'eau dans la phase gaz à hautes températures (**II** \rightarrow **III**). La spectroscopie IR indique pour la réduction de $H_3PMo_{12}O_{40}$ que les atomes d'oxygène qui interviennent dans la formation d'eau sont les atomes d'oxygène de la structure de Keggin.

Lorsque la réduction de $H_3PMo_{12}O_{40}$ se déroule en présence de CO, le taux de réduction de l'hétéropolyacide est proportionnel à la surface spécifique et non à la masse du solide. Lors de cette réduction (réduction- surface), la molécule CO fixe un atome d'oxygène du polyanion de la surface en lui transférant deux électrons(fig. 1-6b). La réaction de surface est :

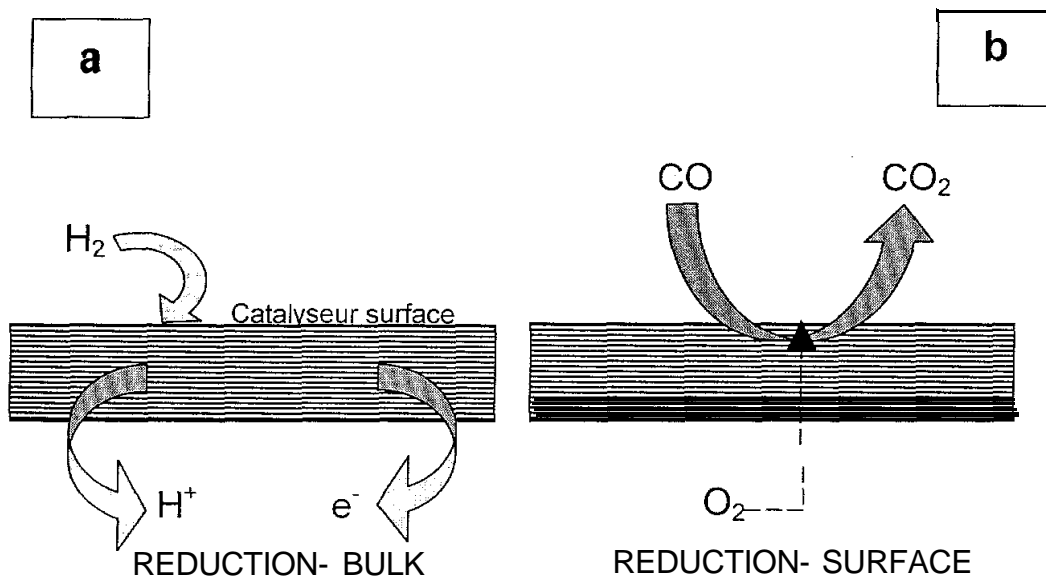


Schéma J-6 : Mécanismes de réduction type bulk et surfaces.

2- 4.c- Propriétés *thermiques* :

La stabilité thermique est une donnée importante pour l'utilisation des polyoxométallates en catalyse hétérogène.

Les transformations à l'état solide ont été suivies par analyse thermogravimétriques (TG) , analyse thermique différentielle (ATD), diffraction des rayons X

Ces différentes méthodes d'analyse ont montré que la stabilité de ces composés dépend de la nature du contre-ion et de l'élément métallique

- Les acides sont en général moins stables que les sels et la stabilité de ceux-ci dépend de la nature du cation Les températures de décomposition des sels de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ sont les suivants :
(Ba^{2+} , Co^{2+}) à $673^\circ K$ < (Cu^{2+} , Ni^{2+}) à $683^\circ K$ < (H^+ , Cd^{2+}) à $693^\circ K$ < (Ca^{2+} , Mn^{2+}) à $700^\circ K$ < (La^{3+} , Ce^{3+}) à $730^\circ K$ [49] .
- Les phosphomolybdates sont moins stables que les phosphotungstates, l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ se décompose entre 250 et $300^\circ C$, alors que l'acide $H_3PW_{12}O_{40}$ se décompose à partir de $500^\circ C$.
- La structure des hétéropolyacides peut évoluer en fonction de la température, et du nombre de molécules d'eau de cristallisation (figure I-7)

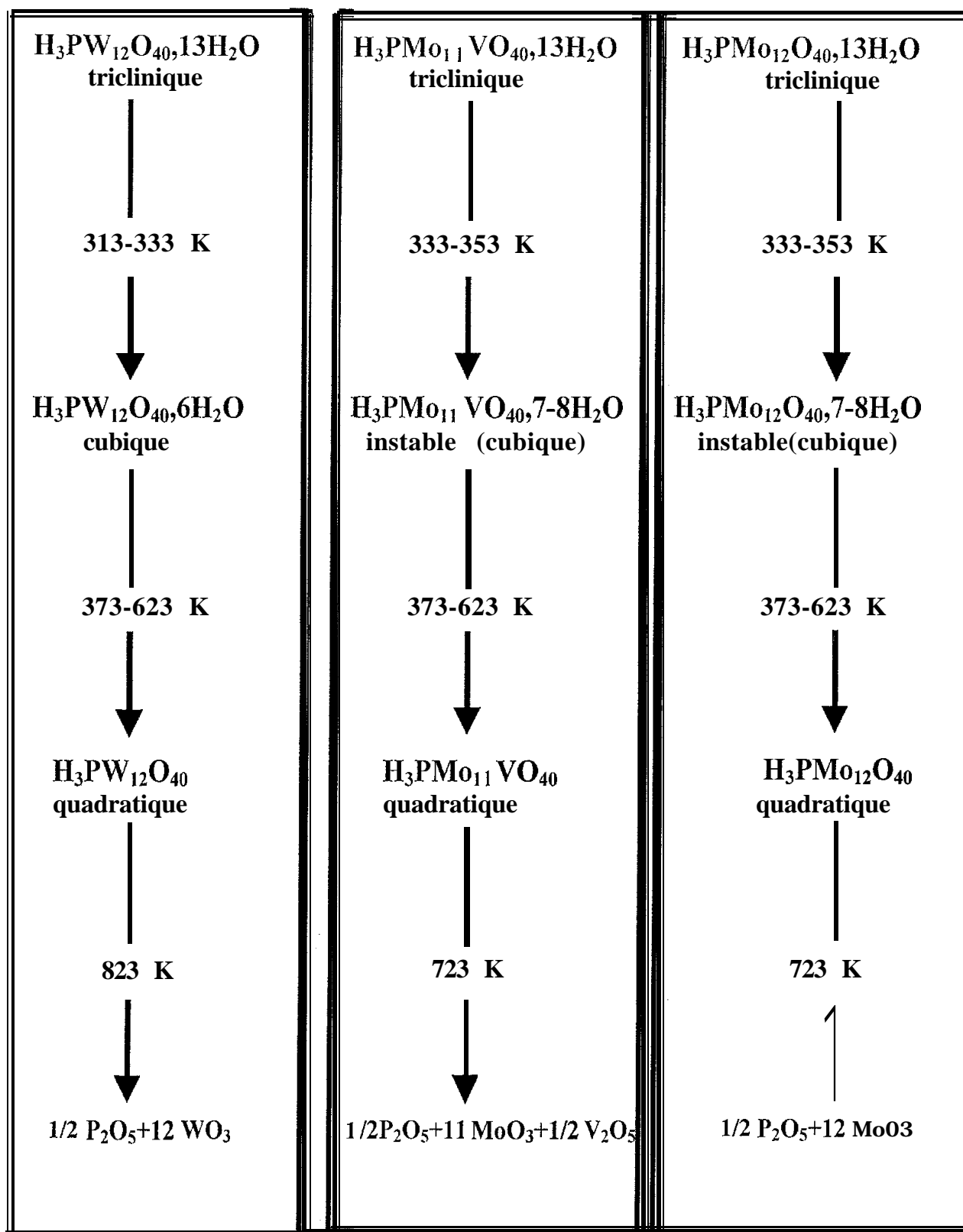


Figure I-7 : Les différentes transformations des hydrates d'hétéropolyacides et leur structure cristalline.

2- 4.d- Propriétés catalytiques :

En catalyse hétérogène les réactions solide- gaz sont généralement des réactions de surface, elles se produisent à la surface du solide et principalement dans les pores de celui-ci. En présence des hétéropolyanions, la littérature rapporte trois types de réactions catalytiques: les réactions qui se passent à la surface du solide (réactions de surface) et les réactions qui ont lieu dans sa masse (réactions de cœur type 1 et réactions de cœur type II) [13, 14, 50].

Ces différents mécanismes proposés par Misono [51] sont illustrés sur la fig I-8.

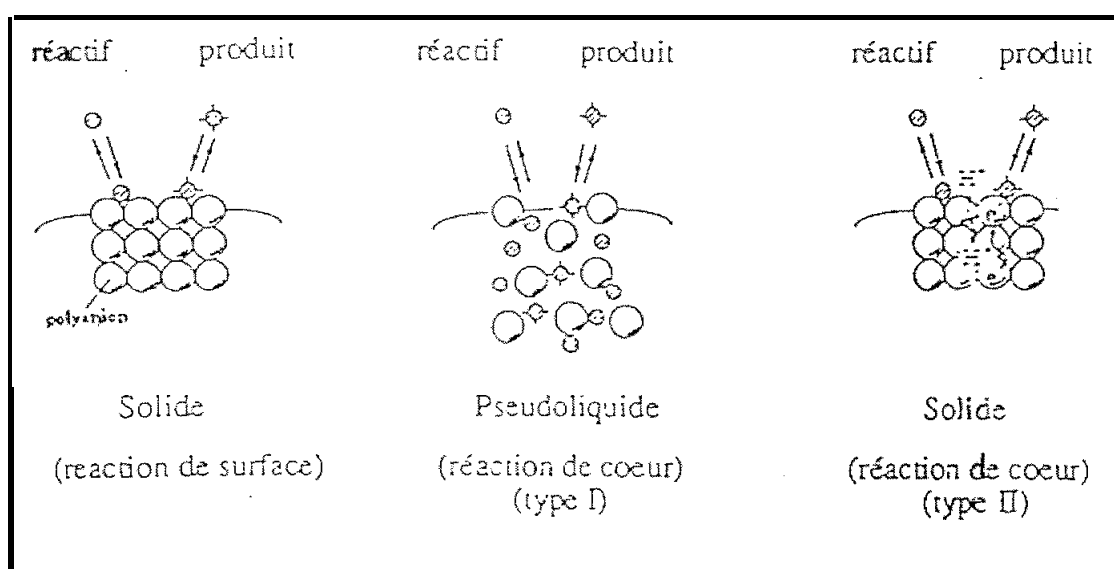


Figure I-8 : Les différents types de réactions de surface sur les polyoxométallafes

- Les réactions de surface font intervenir les couches externes du catalyseur, leur vitesse dépend de la surface du solide.
- Les réactions de cœur type 1 (Bulk-type I correspond à une catalyse acide) et type II (Bulk-type II correspond à une catalyse redox), dues à un phénomène de diffusion des réactifs dans la masse du catalyseur, sont très peu sensibles à la surface du solide. Par contre leur vitesse augmente avec la masse du catalyseur.

3- Application des HPA en catalyse:

Les premières tentatives d'application des polyoxométallates en catalyse, ont été résumées dans la revue publiée par Killefer et Linz en 1952 [52] et le brevet publié par G.A. Tsigdinos en 1978 [50]. Les polyoxométallates les plus étudiés sont ceux possédant la structure de KEGGIN à cause de leur plus haute stabilité et la facilité de leurs synthèses. L'intérêt de ces matériaux est dû à leur caractère bifonctionnel (propriétés acide-basique et rédox). Les applications des hétéropolyanions en catalyse sont nombreuses, nous citerons l'oxydation des α , β -aldéhydes insaturés, de la méthacroléine en acide méthacrylique.

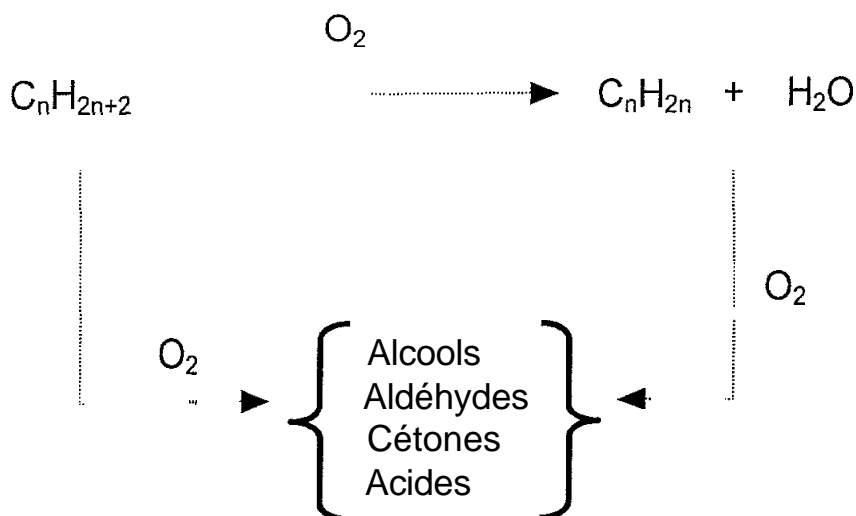
Le premier procédé industriel catalytique débuta en 1972 utilisant les HPA comme catalyseurs pour l'hydratation du propylène en phase liquide [52, 53]. Plus tard dans les années 80, d'autres procédés industriels d'une grande importance économique ont vu le jour au Japon, nous citerons l'hydratation de l'isobutylène (en 1984) ; l'hydratation du n-butène et la polymérisation du tétrahydrofurane (en 1987) [34, 35, 54].

4 - Réactivité des alcanes légers C2- C3 :

L'oxydation sélective des hydrocarbures C2- C3 [55], conduisant à la production d'éthylène, de propène [56, 57], de molécules aromatiques [58, 59] ou de composés organiques oxygénés [60, 61], présente un grand intérêt économique. Elle constitue une alternative potentielle à la production industrielle de l'éthylène et du propène via le vapocraquage ou le craquage catalytique des coupes pétrolières [62, 63]. Les composés éthyléniques, aromatiques ou oxygénés, plus réactifs que les alcanes de départ, sont utilisés comme produits de base dans la synthèse organique. En effet l'éthylène et le propène sont actuellement utilisés dans l'industrie comme intermédiaires pour la formation de nombreux dérivés organiques (figures I-9 et I-10).

Les travaux concernant l'activation des alcanes légers C2- C3 sont, pour l'instant, sur la voie d'une progression industrielle, seule l'oxydation du n-butane en anhydride maléique est bien maîtrisée industriellement grâce aux travaux effectués par Hodnett [64] sur une série de catalyseurs à base de vanadium et de phosphore V-P-O. Ces catalyseurs ont été commercialisés

Les deux réactions de transformation des alcanes C2- C3, présentant un intérêt à la fois sur le plan scientifique et économique , sont la déshydrogénation oxydante conduisant à la formation d'oléfines (éthylène, propène) et des composés oxygénés (acides acétique et acrylique et l'acroléine).



Ces deux réactions sont souvent accompagnées par des réactions secondaires en particulier l'oxydation totale des alcanes conduisant à la formation des oxydes de carbone COx et de H₂O.



Ces oxydes de carbone COx peuvent provenir de l'oxydation totale de l'alcane, de celle des produits de la réaction en particulier des oléfines plus réactives et/ou de certains intermédiaires réactionnels.

La formation des CO_x est plus favorable sur le plan thermodynamique que la déshydrogénation des alcanes. Leur importance dépend de la nature du catalyseur et des conditions expérimentales.

Produit principal : ———
 Produits dérivés : ———

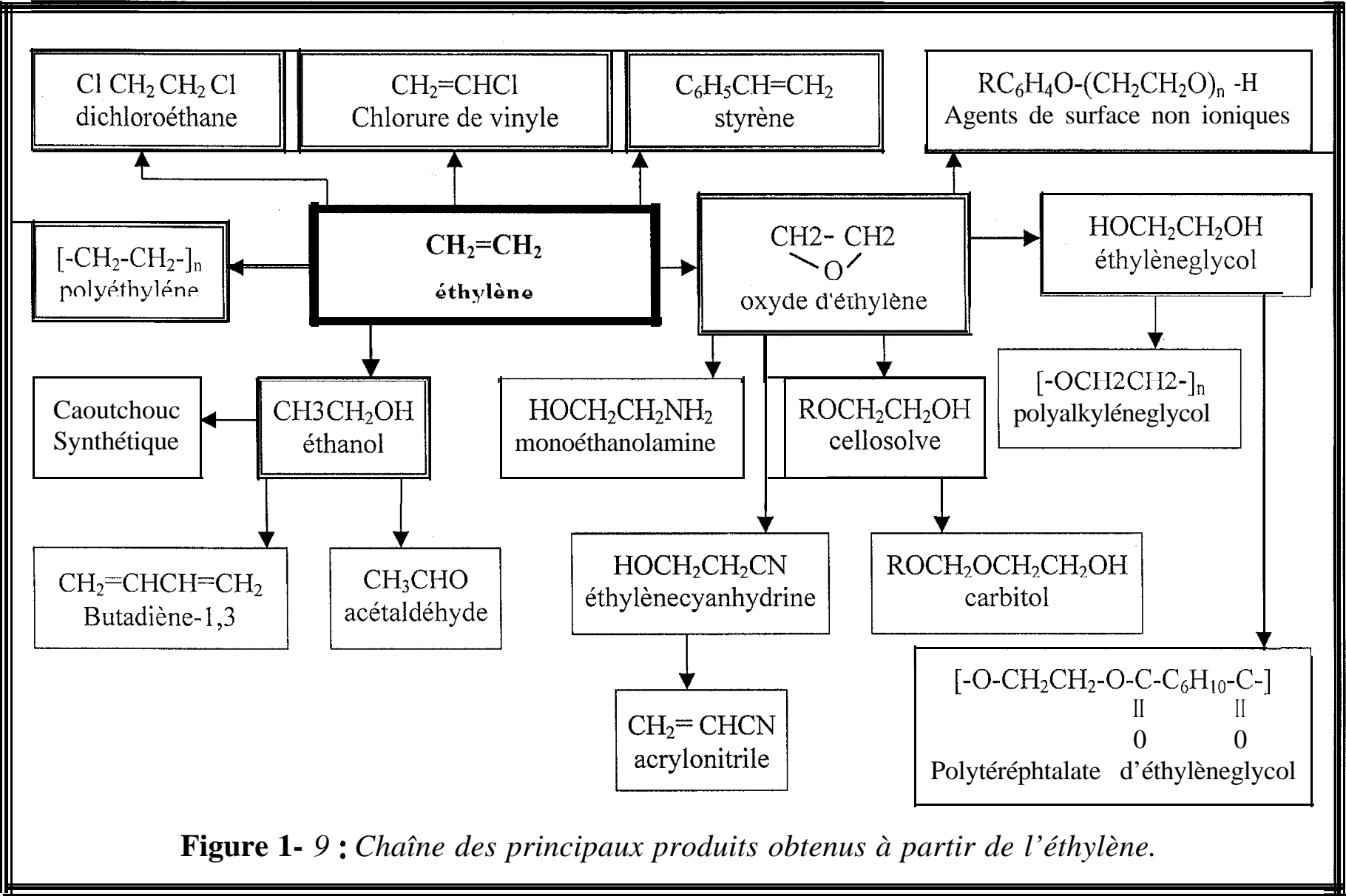


Figure 1- 9 : Chaîne des principaux produits obtenus à partir de l'éthylène.

Produit principal ———
 Produits dérivés ———

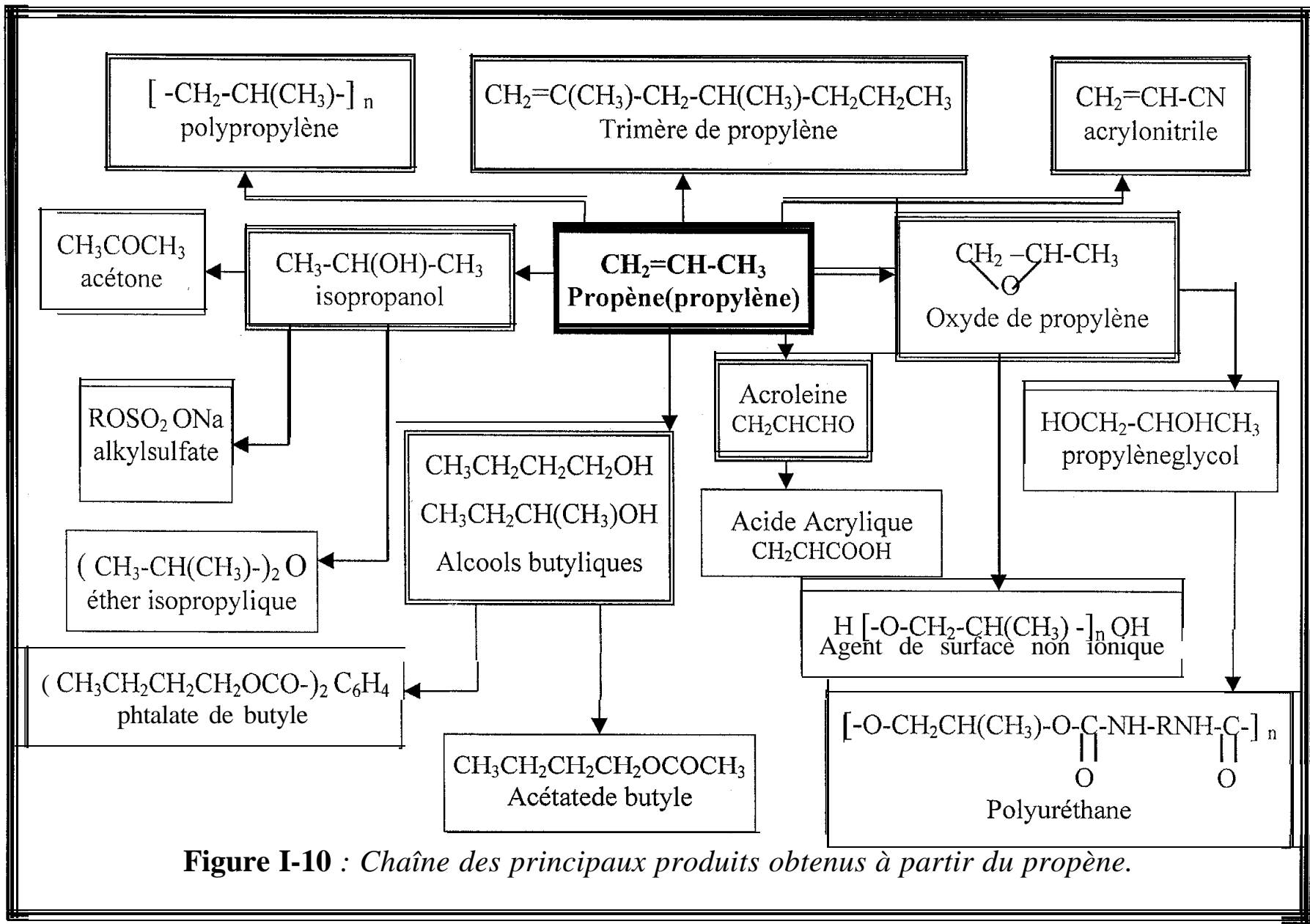


Figure I-10 : Chaîne des principaux produits obtenus à partir du propène.

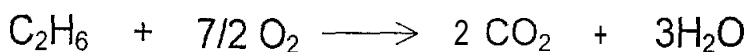
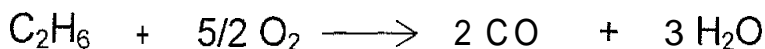
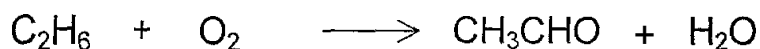
4- 1- L'oxydation ménagée de l'éthane:

La production de l'éthylène, par déshydrogénation oxydante de l'éthane en présence de l'oxygène moléculaire, du dioxyde de carbone ou du dioxyde d'azote est une réaction catalytique qui a été largement étudiée [65-69]. La formation de l'éthylène est toujours accompagnée par celle des produits secondaires tels que les produits de craquage et/ou les oxydes de carbone COx. La formation des COx est favorisée par la présence de l'oxydant dans le mélange réactionnel. Elle est plus importante avec l'oxygène moléculaire.

4- 1.a- Oxydation de l'éthane utilisant l'oxygène moléculaire:

4- 1.a-1/ Réactions de l'oxydation de l'éthane:

Les principales réactions d'oxydation ménagée de l'éthane en présence de l'oxygène moléculaire sont:



Les formulations catalytiques proposées dans l'oxydation de l'éthane en présence d'oxygène sont essentiellement à base de molybdène, vanadium, niobium, bismuth, chrome, oxydes de terres rares et ceux des métaux alcalino-terreux [70-73]. Les catalyseurs sont utilisés soit sous forme d'oxydes massiques soit supportés. Parmi les supports utilisés on peut citer la silice, l'alumine, l'oxyde de titane ou l'oxyde de magnésium.

4- 1.a-2/ Catalyseurs utilisés dans l'oxydation ménagée de l'éthane:

Les systèmes catalytiques actifs dans la déshydrogénation de l'éthane sont généralement à base d'oxydes métalliques possédant un cation de degré d'oxydation variable. Parmi les systèmes les plus couramment cités dans la littérature, on note les systèmes à base d'oxyde de molybdène ($\text{Mo}^{\text{VI}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{V}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{III}}$), d'oxyde de vanadium ($\text{V}^{\text{V}} \leftrightarrow \text{V}^{\text{IV}}$), d'oxyde de niobium ($\text{Nb}^{\text{V}} \leftrightarrow \text{Nb}^{\text{IV}}$) et d'oxyde de chrome ($\text{Cr}^{\text{V}} \leftrightarrow \text{Cr}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Cr}^{\text{II}}$). Ces oxydes sont souvent associés à des oxydes ayant des propriétés acide-basiques.

Les catalyseurs à base de vanadium du type V-P-O ont été décrits comme étant particulièrement actifs dans la déshydrogénation de l'éthane.

Les systèmes V-P-O et V-P-Bi-O dopés par le bismuth, décrits par J.M. Lopez Nieto et coll. [73], conduisent à la formation de l'éthylène, CO et CO₂. La conversion de l'éthane et le rendement en éthylène augmentent avec la teneur en bismuth dans la formulation catalytique. En revanche la sélectivité en éthylène subit une diminution de 77 à 64 % quand le rapport atomique Bi/V augmente de 0,0 à 0,3. L'absence du vanadium dans le catalyseur (solide BiPO₄) entraîne une chute des performances catalytiques (1,5% pour la conversion de l'éthane et 11% pour la sélectivité en éthylène). La présence du bismuth stabiliserait, selon les auteurs, les espèces V^{IV} de surface suggérées comme les sites actifs dans la déshydrogénation de l'éthane.

Les solides V-Al-Nb, Cr-Al-Nb et Cr-Al-Ta ont été étudiés dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane par Y. Liu et coll. [74]. Les produits de la réaction sont l'éthylène et le dioxyde de carbone. L'activité de ces catalyseurs a été comparée à celle des catalyseurs Mo-V-Nb, dont la formulation optimale Mo_{0.61}V_{0.31}Nb_{0.08}O_x a été décrite par M. Thorsteinson et coll. [75] comme l'un des meilleurs catalyseurs dans la production de l'éthylène à basse température. Pour le catalyseur V-Al-Nb, contenant le vanadium, l'activité catalytique est très peu sensible à la présence de Nb. En revanche pour le solide Cr-Al-Nb à base de chrome, elle varie comme celle des catalyseurs Mo-V-Nb, avec la teneur en Nb. La meilleure activité est observée pour un pourcentage en niobium environ de 4%.

Sur le catalyseur dopé au tantale, la meilleure activité est obtenue pour une teneur en Ta environ de 9%.

Des travaux, réalisés dans notre laboratoire sur la déshydrogénation de l'éthane sur des catalyseurs PMo, PW, PMoV et PMoNi supportés [72], ont conduit à des résultats satisfaisants. Une bonne conversion en éthane (jusqu'à 60%) et des sélectivités en éthylène dépassant 80% ont été observées sur les catalyseurs contenant le molybdène. La substitution du vanadium par le nickel, améliore à la fois la conversion de l'éthane et le rendement en éthylène. La présence de la phase NiMoO₄, citée comme étant active dans les réactions d'oxydation ménagée, est probablement responsable de cette augmentation des performances.

Les systèmes catalytiques contenant le nickel, utilisés généralement dans le reforming du méthane, ont été examinés dans l'oxydation déshydrogénante de l'éthane [76-80]. Une série de catalyseurs Ni/Al₂O₃ a été étudiée en fonction de la nature du précurseur de Al₂O₃ (alkoxyde d'aluminium, sulfate d'aluminium, nitrate d'aluminium, aluminat de sodium), du pourcentage de la phase active NiO, du dopant (P₂O₅, WO₃, MoO₃, B₂O₅) et des conditions de prétraitement du support et du catalyseur [78]. Les expériences montrent:

- les meilleurs résultats (57% de conversion de C₂H₆ et 67% de sélectivité en C₂H₄) pour Al₂O₃, préparé par hydrolyse de l'alkoxyde d'aluminium.
- une baisse de sélectivité en éthylène quand le pourcentage de la phase active augmente
- une diminution des performances catalytiques quand la température du prétraitement du support augmente.
- une augmentation de la conversion mais une baisse de la sélectivité en C₂H₄ au profit de celle de CO₂ sont observées quand la température de calcination du catalyseur augmente.
- une amélioration de l'activité de NiO/Al₂O₃ en présence de P₂O₅.

L'activité de l'oxyde de nickel, dans la déshydrogénation de l'éthane, a également été citée par T. Chen et Coll. [77]. L'activité catalytique vers la formation de l'éthylène a été relatée à la non stœchiométrie de l'oxyde de nickel NiO. La transition $Ni^{2+\delta} \rightarrow Ni^{2+}$, mettant en jeu de l'oxygène mobile, semblerait, selon les auteurs, responsable de la sélectivité en éthylène.

4- 1.a-3/ L'utilisation des hétéropolybdates dans l'oxydation de l'éthane:

La déshydrogénation de l'éthane en présence des hétéropolyanions a fait l'objet de peu d'études contrairement à l'oxydeshydrogénation du propane et de l'isobutane. Les quelques résultats connus à ce jour montrent une faible activité de ces composés dans cette réaction, mais une sélectivité en alcène élevée. Ceci est lié au fait que les hautes températures qui sont généralement utilisées pour activer les alcanes légers ($> 500^{\circ}C$) conduisent à la décomposition de l'hétéropolyanion entraînant une modification des propriétés acide-basique, redox et catalytiques.

Les revues bibliographiques [15, 63, 81] réalisées sur l'oxydation des alcanes légers en présence des HPA ont indiquée qu'il est toutefois possible d'améliorer leurs performances catalytiques :

- en les supportant pour augmenter la surface spécifique et obtenir une meilleure dispersion de la phase active (les HPA ont des surfaces spécifiques en général faibles). Certains supports acides stabilisent les HPA lorsque le pourcentage de la phase active est élevée ($> 20\%$).
- en introduisant des ions des métaux de transition pour augmenter leur pouvoir oxydant. L'hydrolyse partielle de ces ions et leur caractère acide de Lewis peuvent également contribuer à régénérer les sites acides de ces composés.

J.B. Moffat [82] a constaté que l'acide PMo_{12} supporté sur SiO_2 avec une charge supérieure à 20%, était stable à $450^{\circ}C$, testé dans la réaction d'oxydation de l'éthane en présence d'oxygène, l'HPA est sélectif en éthylène (70%), mais la conversion reste faible (3%). Au delà de $500^{\circ}C$, la conversion et

la sélectivité en alcène restent inchangées , il a été également observé que l'addition de quantités contrôlées d'ions Sb^{3+} dans les sels d'ammonium de l'acide PMo_{12} augmentait la stabilité thermique du composé , testé dans l'ODH de l'éthane [83]

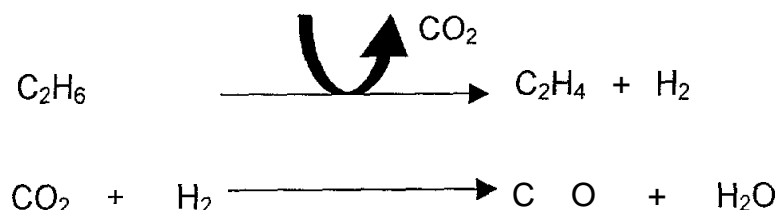
D'autres auteurs [72, 84] ont montré qu'un état partiellement réduit de l'ion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ stabilisait le composé dans les conditions opératoires de la réaction d'oxydation . Ce dernier est obtenu , par traitement thermique sous azote à $420\text{ }^{\circ}C$, du sel d'ammonium $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ ou du sel de pyridinium. Le catalyseur ainsi obtenu est sélectif en acide acétique dans l'ODH du l'éthane.

Les HPA utilisés comme précurseurs testé à $650\text{ }^{\circ}C$ sont très actifs ($>60\%$) et sélectifs en éthylène (75 -100 %) L'acide PMo_{12} supporté sur Al_2O_3 conduit à un rendement en éthylène de 36 % [72]

4- 1 .b- Oxydation de l'éthane utilisant le dioxyde de carbone:

4- 1.b-1/ Réaction de l'oxydation de l'éthane en présence de CO_2 :

En présence du dioxyde de carbone, les deux principales réactions d'oxydation de l'éthane sont :



La formation de l'éthylène s'accompagne le plus souvent de celle des produits de craquage tel que le méthane. La réaction de craquage de l'éthane peut s'écrire :



4- 2.b-2/ Catalyseurs utilisés dans l'oxydation de l'éthane par CO₂ :

Pour l'oxydation ménagée de l'éthane en présence de COs, les formulations catalytiques proposées sont à base de manganèse, d'oxydes de chrome ou de tungstène [65, 70, 85]. La transformation de l'éthane en éthylène se fait à des températures relativement élevées, généralement supérieures à 700°C.

Y. Liu et coll. [65] ont montré que les catalyseurs du type Na₂WO₄-Mn/SiO₂ sont très actifs et très sélectifs dans la transformation de l'éthane en éthylène à 800°C. Ces catalyseurs activent aussi bien l'éthane que le dioxyde de carbone. Une sélectivité en éthylène de 97% est obtenue pour des conversions de 53 et 44% environ respectivement de C₂H₆ et de CO₂. Des résultats, aussi intéressants que ceux de Y. Lui et coll., ont été obtenus par X. Longya et Coll. [70] sur les catalyseurs contenant le chrome et supportés sur la silicalite-2 type zéolithe (Cr/Si-2). Les catalyseurs Cr/Si-2 et modifiés Cr-Mn/Si-2, Cr-Mn-Ni-/Si-2 et Cr-Mn-La/Si-2 montrent une bonne activité et une excellente sélectivité dans la déshydrogénation de l'éthane par CO₂ (59 -64% de conversion de C₂H₆ et 80 -86% de sélectivité en C₂H₄). Le manganèse, le nickel et le lanthane jouent la rôle de promoteur, leur addition augmente les performances du catalyseur.

4- 1 .c- Mécanismes réactionnels

Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer la transformation de l'éthane en éthylène. Un mécanisme du type Mars-Van Krevelen faisant intervenir l'oxygène du réseau cristallin dans le processus d'oxydation a été admis par de nombreux auteurs [75, 86-90]. Le schéma réactionnel est représenté sur la figure I-1

Sur ce schéma, la molécule d'éthane, activée et chimisorbée à la surface du catalyseur, forme une espèce éthoxyde. Cette espèce peut conduire à la formation de l'éthylène, de l'acide acétique ou de l'acétaldéhyde. Les oxydes de carbone CO et CO₂ peuvent provenir de tous les intermédiaires réactionnels.

La formation de l'éthylène résulte de l'élimination d'un hydrogène en position β.

L'acide acétique est formé sur des sites qui favorisent à la fois une élimination d'un hydrogène en α et une oxydation conduisant une espèce carboxylate précurseur de l'acide acétique. L'acide acétique peut provenir également d'une réadsorption suivie d'une oxydation de l'éthylène et/ou d'une oxydation de l'acétaldéhyde.

L'acétaldéhyde est formé sur les sites favorisant l'élimination α ou par l'oxydation de l'éthylène formé. L'acétone provient de l'acétaldéhyde par une condensation aldolique.

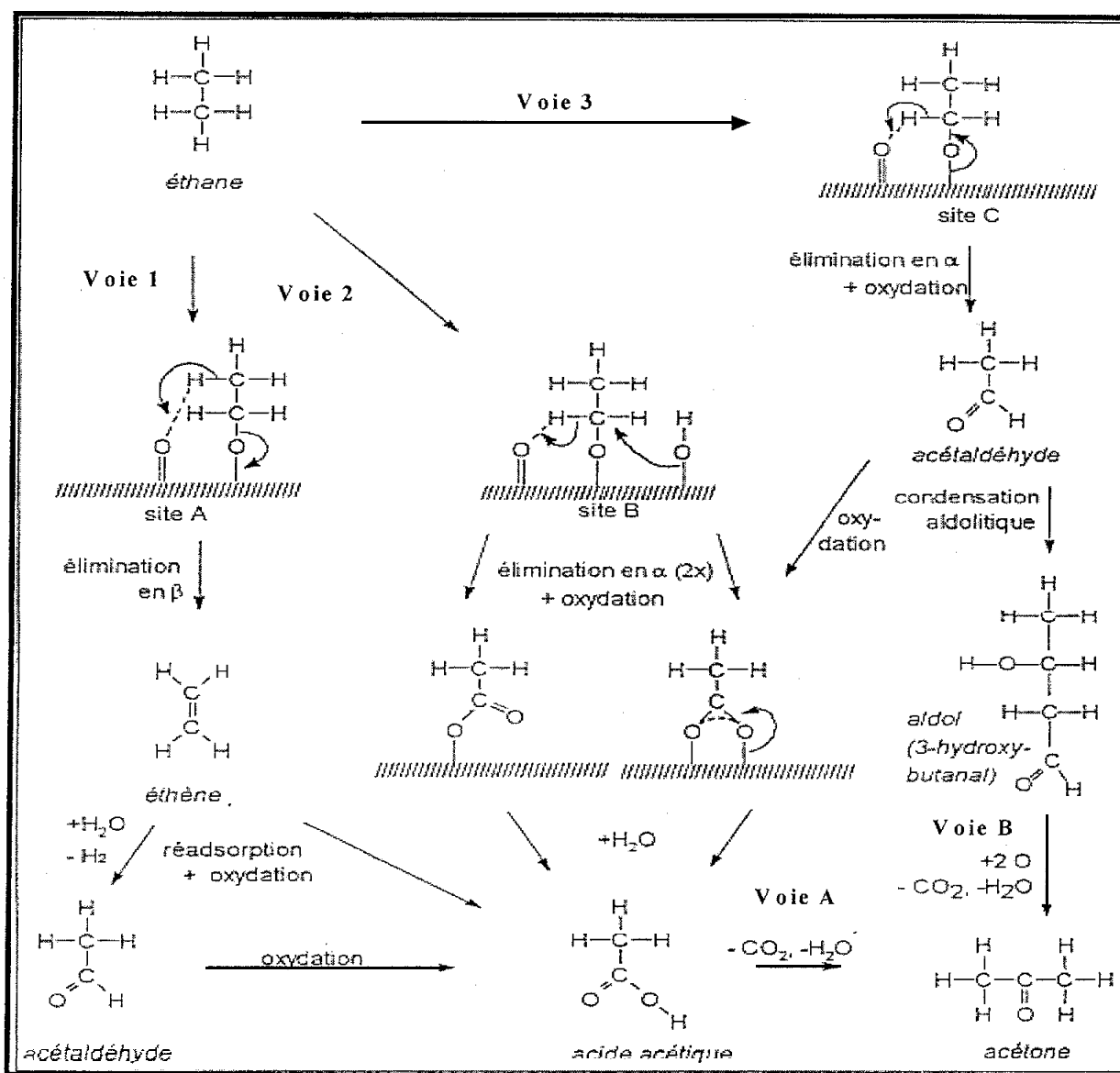
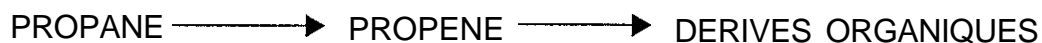


Figure I-1 1 : Mécanismes réactionnels proposés pour l'oxydation sélective de l'éthane.

4- 2- L'oxydation ménagée du propane

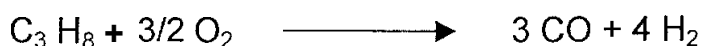
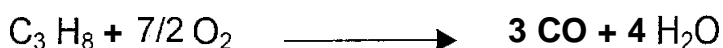
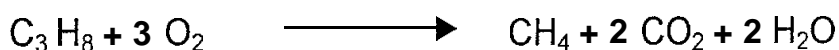
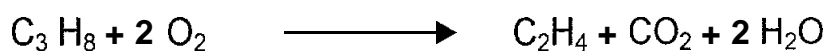
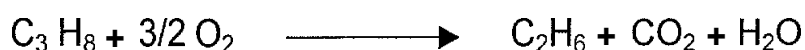
La valorisation du propane en dérivés organiques peut passer par sa transformation en propène.



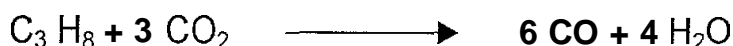
Cette voie, en deux étapes, semble plus facile à mettre en œuvre qu'une transformation directe, car les synthèses à partir du propène sont parfaitement maîtrisées à l'heure actuelle [91]. Par conséquent, l'étape importante pour la valorisation du propane est la production du propène. Les principales utilisations du propène ont été résumées sur la figure I-10 (donnée précédemment).

L'oxydation du propane, comme celle de l'éthane, se fait, non seulement en présence de l'oxygène moléculaire mais également en présence du protoxyde d'azote et du dioxyde de carbone.

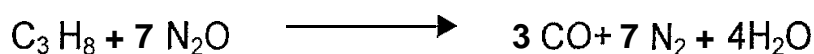
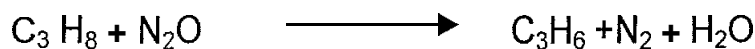
a/ en présence de l'oxygène, la conversion du propane peut conduire à la formation du propène, à celle des hydrocarbures C_2H_6 , C_2H_4 et CH_4 issus du craquage oxydant du propane et à celles des oxydes de carbone CO et CO_2



b/ l'oxydation du propane par le dioxyde de carbone (CO_2), agent oxydant plus doux que l'oxygène, conduit au propène et au monoxyde de carbone selon les réactions suivantes:



c/ en présence de N_2O , l'oxydation du propane conduit à la formation du propène, de l'azote et des oxydes de carbone CO et CO_2 selon les réactions suivantes:



Le protoxyde d'azote est généralement utilisé dans l'oxydation des hydrocarbures en composés oxygénés.

4- 2.a- Catalyseurs utilisés dans l'oxydeshydrogénation du propane :

Pour la déshydrogénation oxydante du propane, de nombreuses formulations catalytiques ont été décrites dans la littérature. Ce sont essentiellement les systèmes à base de vanadium [V-P-O, V-Mg-O, Les vanadates de terres rares LnVO_4], de molybdène (utilisé principalement sous forme de molybdate), de chrome, de matériaux zéolithiques et de polyoxométallates. Les catalyseurs d'oxydation du propane, comme ceux de l'éthane, utilisent des oxydes à base d'éléments ayant des degrés d'oxydation variables. Pour les propriétés acide-basiques des systèmes catalytiques, ces oxydes sont souvent associés à des oxydes acides ou basiques.

4- 2.a-1/ Les systèmes catalytiques à base de vanadium:

De nombreux systèmes catalytiques contenant le vanadium, ont été développés.

Le système V-Mg-O, cité comme particulièrement intéressant dans l'oxydation du propane, a été étudié par plusieurs auteurs. Kung et coll. [92] suggèrent comme phase active, dans l'oxydeshydrogénation du propane, l'orthovanadate de magnésium $Mg_3V_2O_8$. En revanche, Volta et coll [93] proposent le pyrovanadate de magnésium α - $Mg_2V_2O_7$ comme phase la plus active et la phase $Mg_3V_2O_8$, selon ces auteurs, est responsable de l'oxydation totale du propane. Pour Delmon et coll. [94] et Fang et Coll. [95], l'activité du catalyseur est due à la présence des deux phases entre lesquelles il existe un phénomène de synergie.

Les vanadates de terres rares ont également été utilisés comme catalyseurs d'oxydation du propane. Leur activité s'est avérée limitée comparée à celle des vanadates de magnésium [96-100]. Dans un travail plus récent, Z. M. Fang et coll. [101] ont réussi à synthétiser des orthovanadates de terres rares L_nVO_4 ($L_n=Y, Ce, Yb$) possédant une bonne activité catalytique dans la déshydrogénation oxydante du propane à basse température. Leurs performances catalytiques, comparables à celles de l'orthovanadate de magnésium $Mg_3(VO_4)_2$, sont par contre très supérieures à celles des orthovanadates de terres rares rapportés dans la littérature. Les auteurs attribuent l'activité de leurs matériaux à leur structure tétragonal et la réduction partielle de L_nVO_4 en L_nVO_3 qui améliore les propriétés rédox du catalyseur.

L'oxyde de vanadium V_2O_5 a été le plus utilisé dans les processus rédox et particulièrement dans les réactions de déshydrogénation des alcanes. Les propriétés catalytiques de V_2O_5 supporté dépendent généralement de la charge de vanadium déposée sur le support, de la nature du support et des promoteurs.

F. Arena et coll. [102] ont étudié l'activité catalytique de l'oxyde de vanadium V_2O_5 supporté sur MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 et sur la zéolithe HY dans l'oxydation du propane. Les propriétés rédox et acide-basique du support sur la structure et la réactivité du vanadium ont été examinées. Les résultats de la réactivité ont montré, contrairement à ce qui est établi, qu'il n'existerait aucun lien entre le caractère acide-basique du support et la sélectivité en propène. Les meilleures sélectivités en propène ne sont pas observées sur les supports basiques comme attendu mais en présence des supports acides Al_2O_3 et SiO_2 .

Sur les systèmes à base de V_2O_5 supportés sur les oxydes de gallium et d'indium V-In et V-Ga [103], les résultats d'activité, dans l'oxydation du propane, ont montré, en revanche, que les performances des catalyseurs dépendent à la fois de la charge de V_2O_5 déposée sur le support et de la nature du support. Sur In_2O_3 , aucune réaction de déshydrogénation du propane n'est observée, les seules réactions de transformation du propane sont l'oxydation totale en oxydes de carbone et le craquage en méthane et éthylène avec une conversion du propane n'excédant pas 11%. Sur les échantillons V-In, malgré la présence du vanadium, la combustion du propane prédomine, les oléfines sont observées avec une faible sélectivité. Par contre, les systèmes à base d'oxyde de gallium, Ga_2O_3 , $0.5\%V_2O_5/Ga_2O_3$ et $1.5\%V_2O_5/Ga_2O_3$ (pourcentage en poids), conduisent à la formation du propène avec une bonne sélectivité. L'oxyde de gallium pur possède une faible activité. La meilleure activité est observée sur le catalyseur ayant la plus faible teneur en oxyde de vanadium $0.5\% V_2O_5/Ga_2O_3$. Les meilleures sélectivités en propène sont observées à faible conversion. L'analyse XPS révèle, pour les composés V-In, la présence des espèces V^V . Par contre pour les composés V-Ga, elle indique la présence du vanadium réduit V^{IV} . Ces résultats peuvent traduire une interaction entre le vanadium et le support Ga_2O_3 .

M. Baerns et coll. [104] ont montré, sur les catalyseurs VO_x/Al_2O_3 , le rôle de l'agent oxydant (O_2 ou N_2O) dans l'activation du propane. Lorsque l'oxygène est remplacé par le protoxyde d'azote, le taux de conversion du propane et la formation des oxydes de carbone CO_x diminuent tandis que la sélectivité en propène augmente. La baisse d'activité en présence de N_2O est due au fait que N_2O n'oxyde pas complètement les sites catalytiques du solide. Le remplacement de O_2 par N_2O augmente l'état de réduction du catalyseur qui est le facteur clé dans la déshydrogénation du propane en propène. Ces résultats ont été vérifiés par les mesures de conductivité électrique et de différence de potentiel de surface.

4- 2.a-2/ Catalyseurs contenant le molybdène :

Les systèmes catalytiques à base de molybdène, actifs dans les réactions d'oxydation partielle et particulièrement dans les réactions de déshydrogénation oxydante, sont nombreux. Par exemple les systèmes Ni-Co-Mo [105], V-Nb₆Mo/TiO₂ [106], K-MnMoO₄ [107] et K₂MoO₄ [108] donnent des résultats prometteurs dans l'oxydéshydrogénation des alcanes. Pour améliorer l'activité de ces catalyseurs, de nombreuses études se sont intéressées à leur dopage par les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs) [109-112].

Ainsi une série de catalyseurs à base de molybdène, supportés sur les oxydes mixtes SiO₂-TiO₂ et dopés par les métaux alcalins (Li, Na, K, Cs), ont été développés par R.B. Watson et coll. [113]. Les résultats de la réactivité ne montrent aucune corrélation entre le rendement en propène et la masse atomique de l'alcalin. Le rendement en propène ne varie pas régulièrement en fonction de la taille de l'alcalin, il augmente dans l'ordre Cs, Li, Na, K à basse température (450°C) et dans Li, Na, Cs, K à haute température (550°C). Selon les auteurs, la différence entre les performances de ces catalyseurs ne peut s'expliquer uniquement en termes de modification directe de la surface du catalyseur par le promoteur alcalin. Mais d'autres paramètres comme la dispersion de la phase active, les interactions du support avec l'alcalin et les espèces de molybdène peuvent également affecter le comportement du solide.

Les molybdates des métaux de transition (Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Bi) et particulièrement ceux de nickel et de cobalt sont actifs dans la déshydrogénation des alcanes légers C₂-C₄ [114,115]. En raison de leurs performances catalytiques relativement élevées (10% de conversion de propane et 89% de sélectivité en propène), les molybdates de nickel sont les plus étudiés dans l'oxydation du propane [115-120].

C. Mazzocchia et coll. [115] ont étudié les propriétés des molybdates de nickel dans l'oxydation ménagée du propane et ont mis en évidence le rôle de la structure et celui de l'oxygène du réseau dans la formation du propène.

4- 2.a-3/ Catalyseurs à base de polyoxométallates:

Les catalyseurs à base d'hétéropolyanions de structure de Keggin ($XM_{12}O_{40}^{n-}$), présentent des propriétés catalytiques intéressantes dans l'oxydation des alcanes légers [11,13,121,122,123]. Ils sont capables d'activer ces hydrocarbures à des températures relativement faibles (300-400°C). L'intérêt de ces matériaux est dû à leur caractère bifonctionnel (propriétés acide-basique et rédox), à leur préparation aisée et la stabilité de leur structure. Les systèmes catalytiques les plus étudiés sont à base des phosphomolybdates ($M = Mo$), ils se sont révélés particulièrement intéressants dans l'oxydation partielle du propane en propène et en acides acétique et acrylique [84].

Misono et all. [124] ont étudié plusieurs catalyseurs à base de HPA de type PMo_{12} . Ces catalyseurs diffèrent par la nature du contre-ion à valence multiple (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}). Les catalyseurs conduisent principalement à la formation de l'acide acrylique. Des produits secondaires tels que l'acroleïne, l'acide acétique, les oxydes de carbone et le propène sont également observés. La substitution d'un atome de Mo par un atome d'un vanadium entraîne une augmentation de l'activité et de la sélectivité en acide acrylique. Ces résultats ont été également observés par d'autres auteurs [125-128]

L'activité catalytique des systèmes $H_3PMo_{12}O_{40}$, $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$ (Py) (catalyseur traité par la pyridine), dans l'oxydation du propane, a été examinée par W. Li et coll. [84]. La conversion du propane, entre 1 et 10%, augmente dans l'ordre: $H_3PMo_{12}O_{40} < (NH_4)_3PMo_{12}O_{40} < H_3PMo_{12}O_{40}(Py)$. L'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$, non traité, présente une faible conversion du propane et conduit principalement à la formation du propène avec une sélectivité dépassant 70%. En revanche, le catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$, traité par la pyridine, montre une meilleure activité et une bonne sélectivité en acides acétique et acrylique. L'augmentation de l'activité catalytique, observée sur $H_3PMo_{12}O_{40}(py)$ et la différence entre la distribution des produits obtenus sur les deux catalyseurs { propène pour $H_3PMo_{12}O_{40}$ et composés oxygénés pour $H_3PMo_{12}O_{40}(py)$ }, est due, selon les auteurs, à une évolution de la surface du solide en relation avec le prétraitement.

L'activité catalytique du sel $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ a été également examinée avant et après prétraitement thermique à 450°C sous azote. Le catalyseur, quasiment inactif avant prétraitement, devient, après prétraitement, actif et produit principalement de l'acide acétique.

Le schéma réactionnel de la figure I-16 explique la formation de l'acide acrylique en présence du catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}(py)$.

L'importance de la réduction partielle des atomes de Mo du polyanion PMo_{12} a été également souligné dans l'oxydation du propane, les auteurs ont montré que l'activité de $H_3PMo_{12}O_{40}$, dépend à la fois du caractère acide du catalyseur et de la réductibilité de celui-ci

L'activation de la liaison C-H du propane et l'activation de l'oxygène moléculaire nécessitent, en plus de l'acidité de surface, la présence des espèces Mo réduites [11, 72].

Les phosphomolybdates réduits testé à 360°C, conduisent à une conversion de l'ordre de 8% avec une sélectivité en acide acrylique de 29%, alors qu'à l'état oxydé, il conduit principalement au propène avec une plus faible activité [9,10].

4- 2.b- Mécanismes réactionnels :

De nombreux mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation du propène, des oxydes de carbone, des composés organiques (acides acétiques et acrylique, acroléine, éthanol) et des produits de craquage.

4- 2.b-1/ Formation du propène:

La plupart des mécanismes, proposés dans la littérature, font intervenir l'oxygène du réseau du système catalytique [129]. La formation du propène obéirait donc à un mécanisme du type Mars-Van Krevelen [86]. Elle serait initiée par l'abstraction de l'oxygène du réseau qui peut conduire soit à une espèce anionique [130], cationique [131] ou à un alcoxyde [132] comme intermédiaire réactionnel. Selon la nature de l'intermédiaire réactionnel, trois schémas ont été suggérés (figures 1- 12, 1- 13 et 1- 14) :

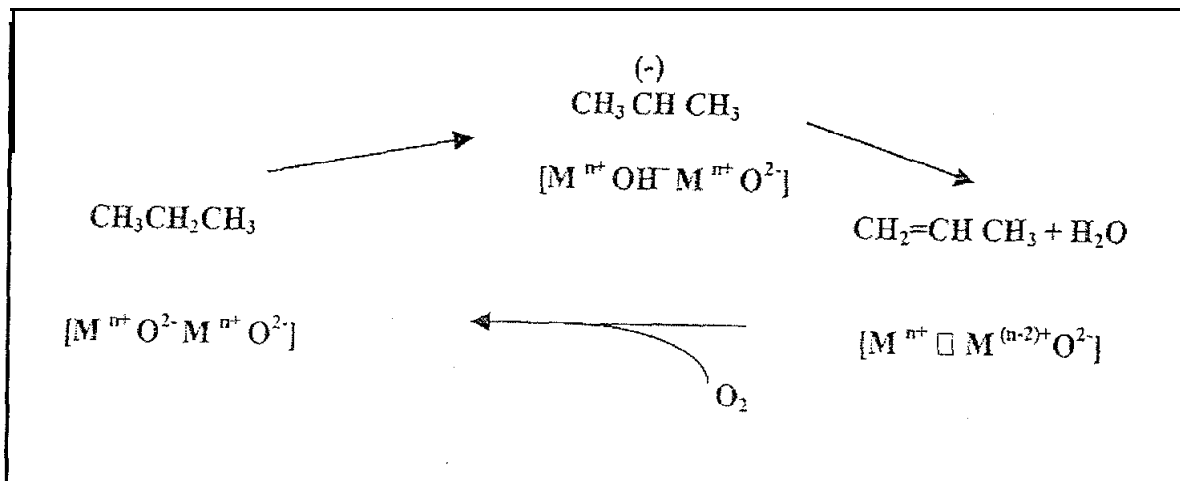


Figure 1- 12: Formation du propène: mécanisme anionique.

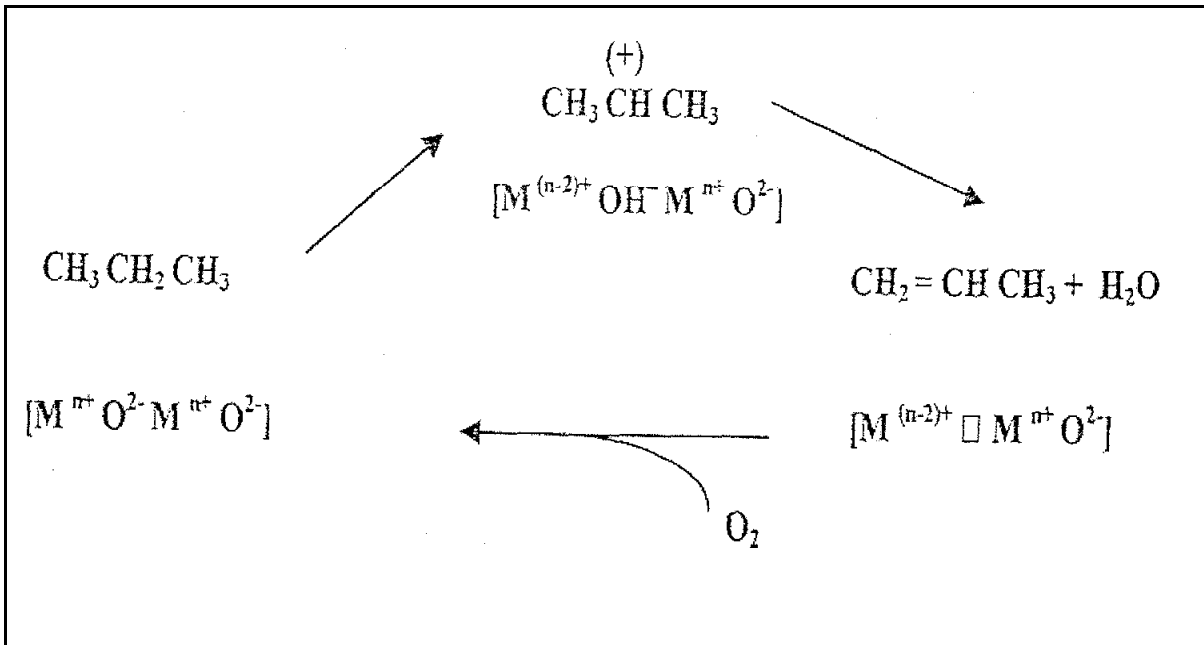


Figure I- 13: Formation du propène : mécanisme cationique.

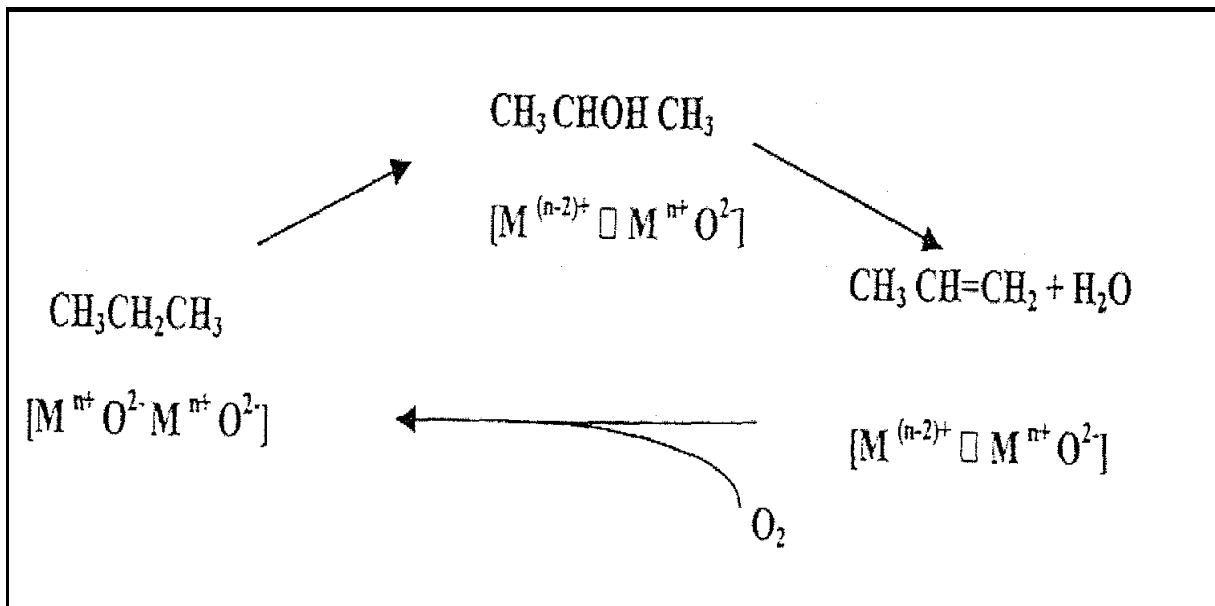


Figure 1- 14: Formation du propène: un mécanisme passant par un alcoxyde.

4- 2.b-2/ Mécanisme de la formation des CO_x :

La combustion du propane suit, selon M.Baldi et coll [133], deux chemins réactionnels différents. Le schéma réactionnel de la figure 1- 15, proposé par ces auteurs, explique la formation des oxydes de carbone à partir d'une espèce intermédiaire identifiée par spectroscopie IR comme étant le 2-propoxide. Cette espèce peut se convertir en propène (voie1) ou en CO₂ via l'acétone adsorbée (voie 2). La formation de CO et CO₂ peut également provenir de l'oxydation du propène (voie 1). La voie 1 est favorisé en présence d'un déficit d'oxygène alors que la voie 2 est prédominante en présence d'un excès d'oxygène.

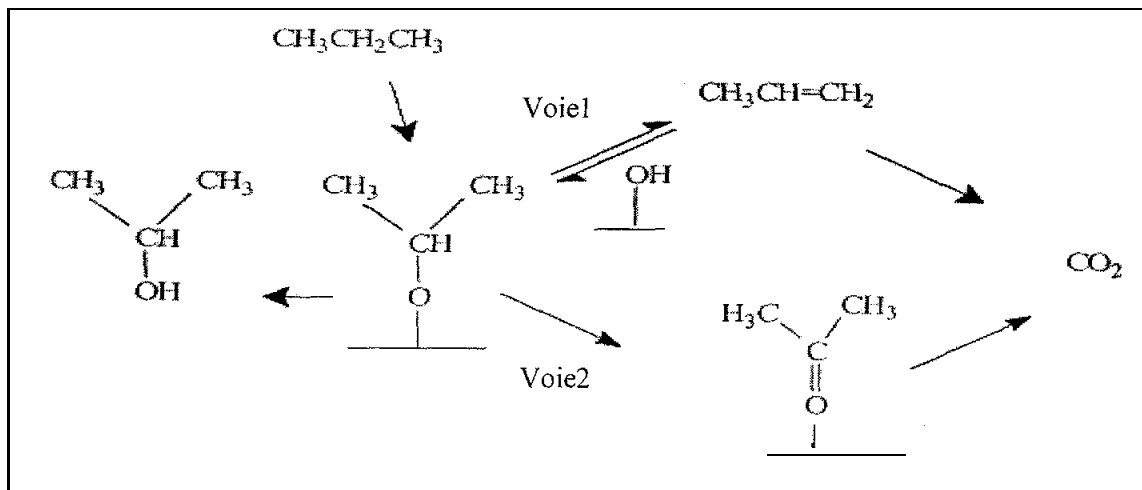


Figure I- 15 : Mécanisme réactionnel proposé pour la formation de CO₂ dans l'oxydation du propane.

4- 2.b-3/ Mécanisme conduisant à la formation des produits organiques :

Le schéma réactionnel de la figure 1- 16 a été proposé pour expliquer la formation de l'acide acrylique sur le catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}(py)$ [9].

L'oxygène moléculaire réagit avec deux protons et deux électrons pour former une molécule de H_2O et une espèce $Mo\text{---}O$ dans laquelle l'oxygène peut jouer le rôle d'espèce active dans l'oxydation du propane

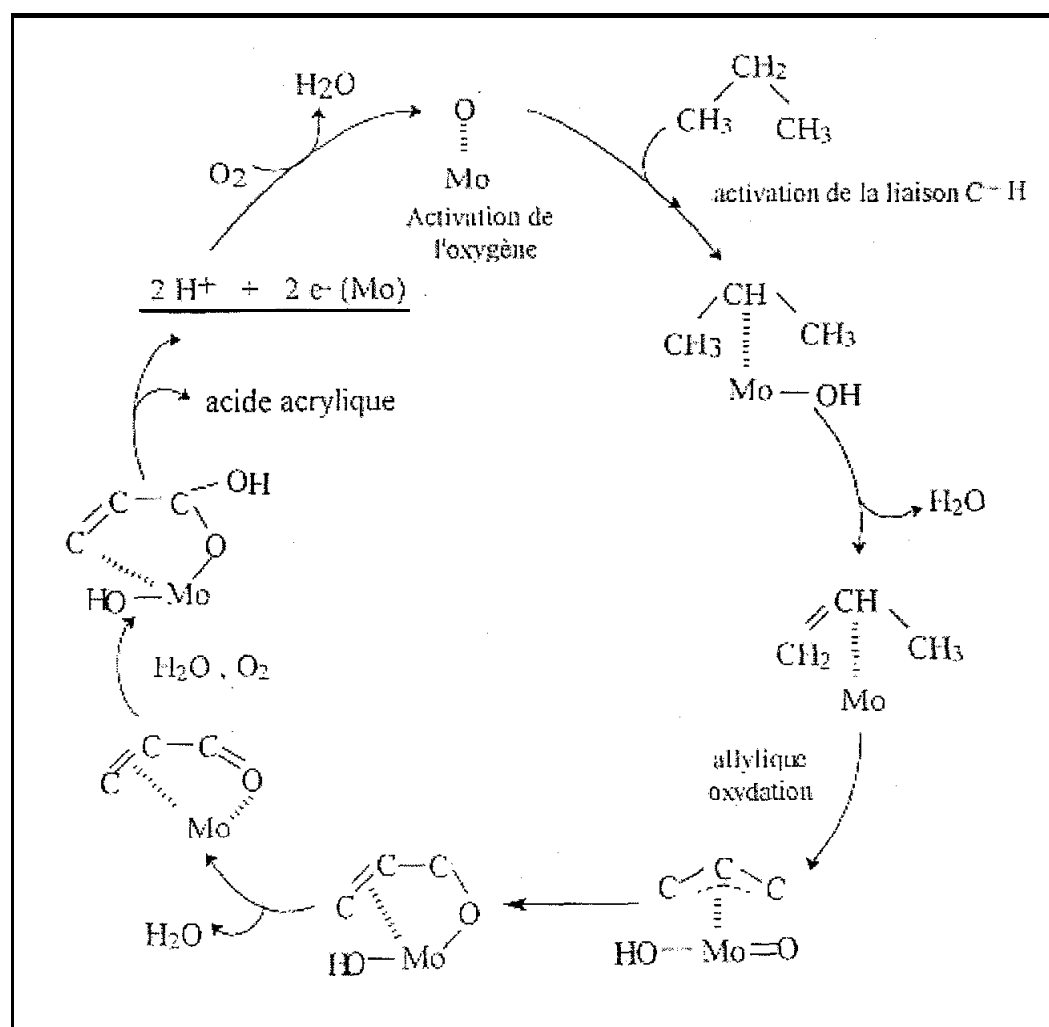


Figure I- 16 : Mécanisme proposé dans l'oxydation du propane sur le catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}(py)$.

 **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES** 

- [1] Y. Liu, J. Wang, G. Zhou, M. Xian, Y. Bi and K. Zhen, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 73, 2 (2001) 199-208
- [2] L.R. Mentasty, O. F. Gorriz, and L. E. Cadus, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, (1999) 396-404.
- [3] R.K. Grasselli and J.D. Burrington, *Adv. Catal.*, 30, (1981) 133.
- [4] F. Arena, F. Frusteri, S. Coluccia, G. Martra and A. Parmaliana, 4^{ième} European Congress On Catalysis, Rimini, Italy, Sept. 5-10, 1999.
- [5] R. B. Watson and U. S. Ozkan, *Stud. Surf. Sci. And catal.*, 130 B, (2000) 1883-1 888.
- [6] H.H. Kung , *Adv. in Catal.* , 40, (1994) 1.
- [7] J.V. Kojevnikov, *Russian Chemical Review* , N° 9, (1987) 1417.
- [8] S.S. Hong and J. B. Moffat, *Appl. Catal.* , 109, (1994) 117.
- [9] W. Ueda, Y. Suzuki, W. Lee and S. Imaoka, *Surf. Sci and Catal.*, Vol 101, (1996) 1065-1074.
- [10] W. Ueda, Y. Suzuki, *Chem. Lett.* , (1995) 541-542.
- [11] M. Misono, N. Mizuno, K. Inumaru, G. Koyano, and X. Hong Lu, 3rd World Congress on Oxidation catalysis, R. K. grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney and J. E. Lyons (Editions), 35, (1997) Elsevier Science B.V.
- [12] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono , " Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds" , *Adv. in catal.* , 41, (1996) 113.
- [13] M. T. Pope, " Heteropoly and Isopoly Oxometalates. " *springer-verlag* , Berlin, 1983.
- [14] M. T. Pope , and A. Müller , "Polyoxometalates From Platonics solids to Anti-retroviral Activity " (M.T. Pope and A. Müller, Eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
- [15] I. V. Kozhevnikov , " Catalysis by Heteropoly acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions" , *Chem. Rev.* , 98, (1998) 171-198.
- [16] J. Berzelius , *Am.Phys.(Leipzig)* , 6, (1826) 369.
- [17] M.C. Marignac, *Ann.Chim.Phys.*, 3 , (1862) 5.
- [18] P. Souchay , " Polyanions et polycations " , Gauthier-Villars , Paris (1963)

- [19] **P. Souchay** , Masson , "ions minéraux condensés" (1969).
- [20] **K. Nomiya , K. Ohsawa, T. Taguchi , M. Kaneko and T. Takayama** , Bull. Chem. Soc Jpn. , 71 , (1998) 2603-2610.
- [21] **N. Essayem , S. Kieger , G. Coudurier and J.C. Védrine**, in : Proceedings of the 11th International congress on catalysis ; Stud. Sufr. Sci. Catal. , Vol 101 (A) , eds. **J. W. Hiightower , W. N. Delgass , E. Iglesia and A. T. Bell** (Elsevier, Amsterdam, 1996) p.591.
- [22] **J. Gregg and R. Stock**, J. Chem. Soc. Faraday Trans. , 53, (1957) 1355.
- [23] **J. Gregg and M. Tayyab**, J. Chem. Soc. Faraday Trans. , 74, (1978) 348.
- [24] **T. Okuhara, A. Kasai , N.Hayakawa, Y.Yoneda and M. Misono**, J. of Catal. , 83, (1983) 121
- [25] **H. Hayashi , J.B Moffat**, J. of Catal. , 77 , (1982) 473.
- [26] **J.F. Keggin** , in :
Proc. Roy. , Soc. London , A1 14, (1934) 75.
Nature, 131, (1933) 968.
Idid., 132, (1933) 351.
- [27] **J.S. Anderson** , Nature, 140 , (1937) 850.'
- [28] **I. Linvist**, Acta. Cryst., 5 , (1952) 667.
- [29] **B. Dawson**, Acta. Cryst., 6 , (1953) 113.
- [30] **Y. Jeannin , G. Herve and A. Proust**, (a) inorg. Chem. Ada. , 189 , (1992) 319, (b) Weakly, T.J.R. , struct. Bonding, 18, (1974) 131.
- [31] **P. Souchay** , Bull. Soc. Chim. , France, 18, (1951) 365.
- [32] **Baker L. C. W. and Figgis J. S.**, J. Am. Soc. ,92 , (1970) 3794.
- [33] **D' Amour, H.** , Acta. Crystallogr. , B32 , (1976) 729.
- [34] **M. Misono**, catal. Rev-Sci.Eng., 29, 30 , (1987) 269 et 30, (1988) 339.
- [35] **Misono. M.** , in " Prod. 10th Int.Congr.Catal., Budapest. 1992" , P.69, Elsevier , Amsterdam, and Academiai Kiado, Budapest (1993).
- [36] **Misono. M. , Sakata K. , Yoneda Y. , and Lee W.Y.** , in " Proc. 7th Int.Congr.Catal., Tokyo, 1980" , P. 1047. Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [37] **G.M. Brown, M.R. Noe-spirley , W.R. Busing , H.A. Levy**, Acta. Cryst. , B33 , (1977) 1038.
- [38] **N. Essayem , Y.Y. Tong , H. Jobic and J.C. Védrine**, Appl. Catal. General (A) , 194-195, (2000) 109-122 .

- [39] **B.H. Ergorg , W. Bench , Th. Ilkenhans , R. Schlögl , N. Deutch. , Catal. Lett. , 20: (1993) 203.**
- [40] **I. V. Kozhevnikov , Russ. Chem. Rev. , 56, (1987) 811.**
- [41] **R.J. Gillespie, Acc. Chem. Res. , 1, (1968) 202 ; Olah, G.A. , Prakash, G.K.S. , and Sommer. J. , "superacids." Wiley , New York, 1985.**
- [42] **Lefebvre. F. , F.X.L. Cai and A. Auroux , J. Mater. Chem. , 4, (1994) 125.**
- [43] **A. Auroux And J.C. Védrine , Stud. Surf. Sci. Catal. , 20, (1985) 31 11.**
- [44] **P.Y Gayraud , N. Essayem and J.C. Védrine, Catal. Lett. , 56, (1998) 35-41.**
- [45] **N. Essayem , R. Frety, G. Coudurier and J.C. Védrine , J. Chem. Soc. , Faraday Trans. , 93 (17), (1997) 3243-3248.**
- [46] **N. Essayem , G. Coudurier , M. Fournier and J.C. Védrine, Catal. Lett., 34, (1995) 223-235.**
- [47] **Mizuno. N. , Watanabe T. and Misono. M. , J. Phys. Chem. , 94, (1990) 890.**
- [48] **K. Eguchi , Y. Toyozawa , N. Yamazoe and T. Seiyama, J. of Catal., 83, (1983) 32.**
- [49] **K. Eguchi, N. Yamazoe and T. Seiyama, Nippon Kagaku Kaishi , 336 (1981)**
- [50] **Tsigdinos , G.A., Top.Curr. Chem., 76 , (1978) 1.**
- [51] **Misono. M. , Stud. Surf. Sci. Catal. , 75, (1993) 69.**
- [52] **Killefer , D.H. and Linz.A. , " Molybdenum Compounds" , P.87 , Interscience, Newyork , 1952.**
- [53] **Y. Onoue, Y. Mizutani, S. Akiyama and Y. Izumu, CHEMTECH. , 8 , (1978) 432.**
- [54] **Misono M., and Nojiri. N. , App. Catal., 64, 1 (1990), Nojiri. N. and Misono M. , ibid. , 93, (1993) 103.**
- [55] **S. Albonetti , F. Cavani and F. Trifiro , Cata. Rev. -Sci. Eng. , 38 , (1996) 413.**
- [56] **J. Le Bars, A. Auroux, S. Trautmann and M. Baerns, in Proceedings, DGMK Conference on Selective Oxidation in PetroChemistry, Goslar, Germany DGMK (German Society for Petroleum and Coal Science and Technology), Hamburg, 1992, P.59**
- [57] **G. Belussi, G. Centi , S. Perthoner and F. Trifiro, in Catalytic Selective Oxidation (S.T. Oyama and J.W. Hightower, eds.) , American Chemical Society, Washington, DC, 1992, P.281.**
- [58] **Y. C. Kim , W. Udea and Y. Moro-oka , Catal. Today ,13, (1992) 673.**
- [59] **M. Ai , Catal. Today, 12, (1992) 679**
- [60] **M. Roy, H. Ponceblanc, J.C. Volta, Topics in Catalysis , 101-109, (2000) I-4.**

- [61] P.Barthe, and G. Blanchard , Fr Patent 90 ,12, (1990) 519, assigned to Rhone poulenc Chimie.
- [62] F. Cavani, F. Trifirò, Stud. Surf. Sci. And Catal. , Vol. 19, (1998) 561-567.
- [63] F. Cavani, F. Trifirò, Catal. today , 51, (1999) 561-580.
- [64] B.K. Hodnett , Cata. Rev. -Sci. Eng. , 27, (1985) 373
- [65] Y. Liu, J. Xue , X. Liu, R. Hou , S. Li , Stud. In Surf. Sci. And catal., Vol. 119 , (1998) 593-597.
- [66] R. Lødeng , O.A. Lindvåg , S. Kvisle , H. Reier-Nielsen , A. Holmen, Stud. In Surf. Sci. And catal., Vol. 119, (1998) 641-646.
- [67] S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa , S. Hamakawa and K. Suzuki , Stud. In Surf. Sci. And catal., Vol. 130 B, (2000) 1829-1834.
- [68] A. Erdohelyi and F. Solymosi, J. Catal. 129 (1991) 497-510
- [69] F. Cavani, F. Trifirò, Catal. Today, 24 (1995) 307
- [70] X. Longya , L. Liwu , W. Qingxia , Y. Li, W. Debao and L. Weichen, Stud. In Surf. Sci. And catal., Vol. 119, (1998) 605-610.
- [71] O. Despons , R.L. Keiski, G.A. Somorjai , Catal. lett. , 19, (1993) 17.
- [72] N. Haddad , C. Rabia, M.M. Bettahar, A. Barama, Stud. Surf. Sci. And Catal. , 130 B, (2000) 1841-1846.
- [73] J.M. López Nieto, V.A. Zazhigalov, B. Solsona, I.V. Bacherikova, Stud. In Surf. Sci. And catal., Vol. 130 B, (2000) 1853-1858.
- [74] Y. Liu, P. Cong , R.D. Doolen , H.W. Turner and W.H. Weinberg, Stud. In Surf. Sci. And catal., Vol. 130B , (2000) 1859-1864.
- [75] E.M. Thorsteinson , T.P. Wilson, F.G. Yong and P.H. Kasai , J. Of Catal. ,52, (1978) 116-132.
- [76] Y. Schuurman, V. Ducarme, T. Chen, W.Li, C. Mirodatos and G.A. Martin, Appl. Catal. , 163 , (1997) 227
- [77] T. Chen , W. Li , C. Yu, R. Jin and H. Xu , Stud. In Surf. Sci. And catal., Vol. 130B , (2000) 1847-1852.
- [78] X. Zhang, G. Yu , Y. Gong, D'E. Jiang and Y. Xie , Stud. In Surf. Sci. And catal., Vol. 1308 , (2000) 1835-1840.
- [79] V. Ducarme and G.A. Martin , Catal. Lett. , 23, (1994) 97.
- [80] T. Chen , W. Li , C. Yu, In Book "Advances in Catalysis Research " , H.B. Zhang (editor , Xiamen, China, 1996, p. 273)
- [81] F. Cavani, Catal. today , 41, (1998) 73-86.

- [82] J.B. Moffat, App. Catal. A General , 146, (1996) 65-86.
- [83] F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifirò, Catal. today , 28, (1996) 319.
- [84] W. Li and W. Ueda, 3rd World Congress on Oxidation catalysis, , R. K. grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney and J. E. Lyons (Editions) (1997) 433- 442.
- [85] Y. Liu, S. Shen, Appl. Catal., 121, (1995).
- [86] P. Mars, D. W. Van Krevelen : Oxidations carried out by Means of Vanadium Oxide Catalysts, Chem. Eng. Sci. , 3, (1954) 41.
- [87] S. T. Oyama, J. Catal., 128, (1991) 210.
- [88] F. A. Cotton, T. LaCour, A. G. Stanislawski, J.Amer. Chem. Soc., 9 (1974) 754.
- [89] M. Merzouki, B. Taouk, L. Tessier, E. Bordes , P. Courtine : Correlation between Catalytic and Structural Proprieties of Modified Molybdenum and Vanadium Oxides in the oxidation of Ethane in Acetic Acid or Ethylene in ; " Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis " 19-24 July 1992, Budapest, Hungary (editors: L. Guzzi et al.), (1993) 753.
- [90] L. Tessier, E. Bordes, M. Gubelmann- Boneau , Catal. Today , 24 (1995) 335.
- [91] F. Cavani, F. Trifirò, Catal. Today, 36, (1997) 431-439.
- [92] M. A. Char, D. Patel, H.H. Kung, J. Catal. , 109, (1988) 463.
- [93] A. Guerreo-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J.L.G. Fierro, V. Soenen, J. M. Herrmann, J.C. Volta, Stud. Surf. Sci Catal., 72. (1992) 203.
- [94] X.T. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X.X. Guo, B. Delmon, J. Catal. , 148, (1994) 56.
- [95] Z. M. Fang , W.Z. Weng, H.L. Wan and K.R. Tsai, J. Mol. Catal. (China), 9, (1995) 401.
- [96] A. Corma, J.M. Lopez-Nieto, N. Parèdes, M. Perez, Y. Shen, H. Cao , S. L. Suib, Stud. Surf. Sci Catal., 72, (1992) 213.
- [97] J. Castiglioni, P. Poix, R. Kieffer, Stud. Surf. Sci Catal., 75, (1993) 2309
- [98] B. Zhaorigetu, R. Kieffer, J.-P. Hindermann, Stud. Surf. Sci Catal., 101, (1996) 1049.
- [99] C.T. Au, W.D. Zhang , H.L. Wan, Catal. Lett., 37, (1996) 241.
- [100] C.T. Au, W.D. Zhang, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 93, (1997) 1195.
- [101] Z. M. Fang, J. Zou, W.Z. Weng and H.L. Wan, Stud. Surf. Sci Catal., 119, (1998) 629-634.
- [102] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, G. Martra and S. Coluccia, Stud. Surf. Sci Catal., 119, (1998), 665670.
- [103] B. Sulikowski, A. Kubacka, E. Wloch, Z. Schay , V. C. Corberán and R.X. Valenzuela , Stud. Surf Sci Catal., 1308, (2000) 1889-1894.

- [104] E.V. Kondratenko and M. Baerns , 4th World congress on oxidation Catalysis, Vol 1, (2001) 131-138.
- [105] D.L. Stern, R. Grasselli , J. Catal. , 167, (1997) 550 .
- [106] F.C. Meunier, A. Yasmeen, J.R.H. Ross, Catal. Today, 37, (1997) 33.
- [107] S.A. Driscoll, D.K. Gardener, U.S. Ozkan, J. Catal. , 147, (1994) 379.
- [108] A. Erdohelyi, F. Mate, F. Solymosi , J. Catal. , 135, (1992) 563.
- [109] W.D. Moss , Catal. Rev. -Sci. Eng. ,24(4) , (1983) 591.
- [110] M.C. Abello, M.F. Gomez, L.E. Cadus , Catal. Letters , 53, (1998) 53.
- [III] C.L. O'Yong, J. Phys. Chem. ,93, (1989) 2016.
- [112] B. Notari , Adv. Catal., 41, (1996) 253.
- [113] B. Rick Watson and S. Umit Ozkan, Stud. Surf. Sci Catal., 1306, (2000) 1883-I 888.
- [114] M. Sautel, G. Thomas, A. Kaddouri , C. Mazzocchia and R. Anouchinsky, Appl. Catal. A: General, 555, (1997) 217-228.
- [115] C. Mazzocchia, A. Kaddouri , E. Tempesti and R. Del Rosso, Stud. Surf. Sci Catal., 130A, (2000) 785-790.
- [116] C. Mazzocchia, R. Anouchinsky, A. Kaddouri , M. Sautel and G. Thomas, J. Therm. Anal. ,40, (1993) 1253.
- [117] C. Mazzocchia, A. Kaddouri , R. Anouchinsky, M. Sautel and G. Thomas , Sol. State ion. , 63-65, (1993) 731.
- [118] C. Mauocchia, Ch. Aboumrad, E. Tempesti ,J.M. Hermann and G. Thomas, Catal. Lett., 10, (1991) 181
- [119] R. Del Rosso , C. Mauocchia, P. Gronchi, P. Centola, Prod. X Congr. Catal. , L'Aquila ,Italy, 8-I 1/9, 1996, P.143.
- [120] C. Mazzocchia, Ch. Aboumrad and E. Tempesti , Eur. Patent, 90-400137, 1990, US Patent, 5086032,1992
- [121] Y. Moro-Oka and and W. Ueda, Catalysis , Royal Society of Chemistry ,Vol. II (1994) 223
- [122] F. Cavani and F. Trifiro, Catalysis , Royal Society of Chemistry , Vol. 11 (1994) 247.
- [123] R.J.J. Jansen , Recl. Trav. Chim. Pays- Bas, 113, (1994) 115.
- [124] N. Mizuno, M. Tateishi , M. Iwamoto, App. Catal. A : General ,128, (1995) L 165-L 170.
- [125] G. Centi , M. Burttni and F. Trifiro , Appl. Catal. , 32 (1987) 353.

- [126] H. Imai, T. Yamaguchi and M. Sugiyama, Asahi Chemical Industry Co., Japan , 145249 (1988).
- [127] K. Negai , Y. Nagaoka, H. Sato and M. Osu, Sumitomo Chemical Co., Japan 106839 (1991).
- [128] G. Centi , J. L. Nieto, C. Iapalucci, K. Bruckman and E.M. Serwicka, App. Catal., 46, (1989) 197.
- [129] M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary and J. C. Lavalley ,Appl. Catal. A : General, 145, (1996) 1-48.
- [130] R. Wang, M. Xie, P. Lie and C. Nguyen, Catal. Lett., 24, (1994) 67.
- [131] G. Busca, G. Centi and F. Trifiro, Appl. Catal. , 25, (1986) 265.
- [132] Y. S. Yoon, W. Ueda and Y. Moro-Oka , Catal. Lett., 35, (1995) 57-64.
- [133] M. Baldi , V. Sanchez Escribano, J. M. Gallardo Amores, F. Milella, E. Finocchio , C. Pistarino and G. Busca, Stud. Surf. Sci Catal., Vol. 119 , (1998) 635-640 .

Chapitre II :

Techniques

Expérimentales

Dans ce chapitre nous avons détaillé les différentes **techniques** expérimentales utilisées pour la caractérisation des catalyseurs étudiés et avons résumé aussi les principaux paramètres expérimentaux de chaque technique.

1- Mesure de la surface spécifique par la Méthode B.E.T :

Les mesures des surfaces spécifiques des catalyseurs, étudiés avant réaction, ont été effectuées en utilisant la méthode conventionnelle développée par Brunauer -Emmett et Teller (en abrégé B.E.T). Le modèle proposé consiste en une physisorption (absorption physique) en multicouches de molécules gazeuses sur une surface de solide en fonction des pressions du gaz.

L'équation (1) appelée "équation d'état de B.E.T " conduira après un développement mathématique à l'expression (2) appelée " la transformée de l'isotherme B.E.T "

$$V_a = V_m \times \frac{C \times P}{(P - P_0) \times [1 + P/P_0 \times (C-1)]} \quad \dots(1)$$

L'expression (2) relie les paramètres qui permettront le calcul de la surface spécifique du solide dans les conditions d'équilibre et dans un intervalle de faibles pressions.

$$\frac{P/P_0}{V_a (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \times c} + \frac{(C - 1) \times P/P_0}{V_m \times c} \quad \dots(2)$$

➤ La physisorption utilisée est celle de l'azote sur une surface d'un échantillon solide , les paramètres de l'équation précédente sont :

P : pression de N₂ à l'équilibre.

P₀ : pression de vapeur saturante du gaz adsorbat à la température de l'expérience.

P / P₀ : ce rapport est appelé " pression relative "

V_a : volume adsorbé à la pression P.

V_m : volume adsorbé à la monocouche dans les conditions normales de pression et de température

c : constante d'adsorption de B.E.T caractéristique du système gaz- solide (affinité entre la surface du solide et le gaz adsorbat).

➤ Connaissant **P** , **P₀** et **V_a** , le tracé du graphe B.E.T représentant $P/P_0 / V_a (1 - P/P_0)$ en fonction de P/P_0 conduit à une droite avec une linéarité parfaite dans le cas où $0,05 < P/P_0 < 0,35$ La valeur de C et **V_m** peut être déterminée graphiquement à partir d'un calcul déduit de la pente et de l'ordonné à l'origine.

(pour une adsorption de l'azote à basse température, les valeurs de C sont très élevées et on peut déterminer **V_m** par la méthode du point unique).

➤ Connaissant l'aire δ , la surface spécifique (A) est calculée à partir de la relation suivante:

$$A \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{V_m \times N \times \delta}{22414}$$

δ : aire occupée par une molécule d'azote , elle est égale à 16,2 Å².

N : représente le nombre d'Avogadro (égale à 6,023 10²³).

22414 (**ml**) : volume molaire d'un gaz dans les conditions normales de pression et de température.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil **COULTRONICS MICROMERITICS** de type **ACCUSORB 2100 E** (figure II-1). Avant d'effectuer les mesures, les solides ont été soumis à un dégazage sous vide à 100°C pendant une nuit permettant l'élimination des molécules adsorbées à la surface du solide.

On fait adsorber une certaine quantité d'azote à l'échantillon solide pendant 12 heures , ensuite on le desorbe et la quantité d'azote adsorbée à la surface est mesurée par des différences de pression (N_2)

L'équation B.E.T nous permet de calculer la quantité d'azote nécessaire à une monocouche pour une adsorption qui couvre toute la surface de l'échantillon solide. La distribution des tailles des pores a été déterminée à partir de la courbe de désorption de l'azote.

Une quantité de gaz hélium est envoyée (avant d'effectuer des mesures) dans le circuit de l'appareillage, ceci permet le calcul du volume de toute la tuyauterie (canalisations).

Les paramètres expérimentaux de cette mesure sont :

Mesure de la surface spécifique:

Masse de l'échantillon (catalyseur) : 0,2 - 1,0 g.

Gaz dosé : N_2

Température de dosage : -195,8 °C.

Nombre de points du graphe BET déterminés pour chaque mesure : 05

Température de dégazage : 250°C

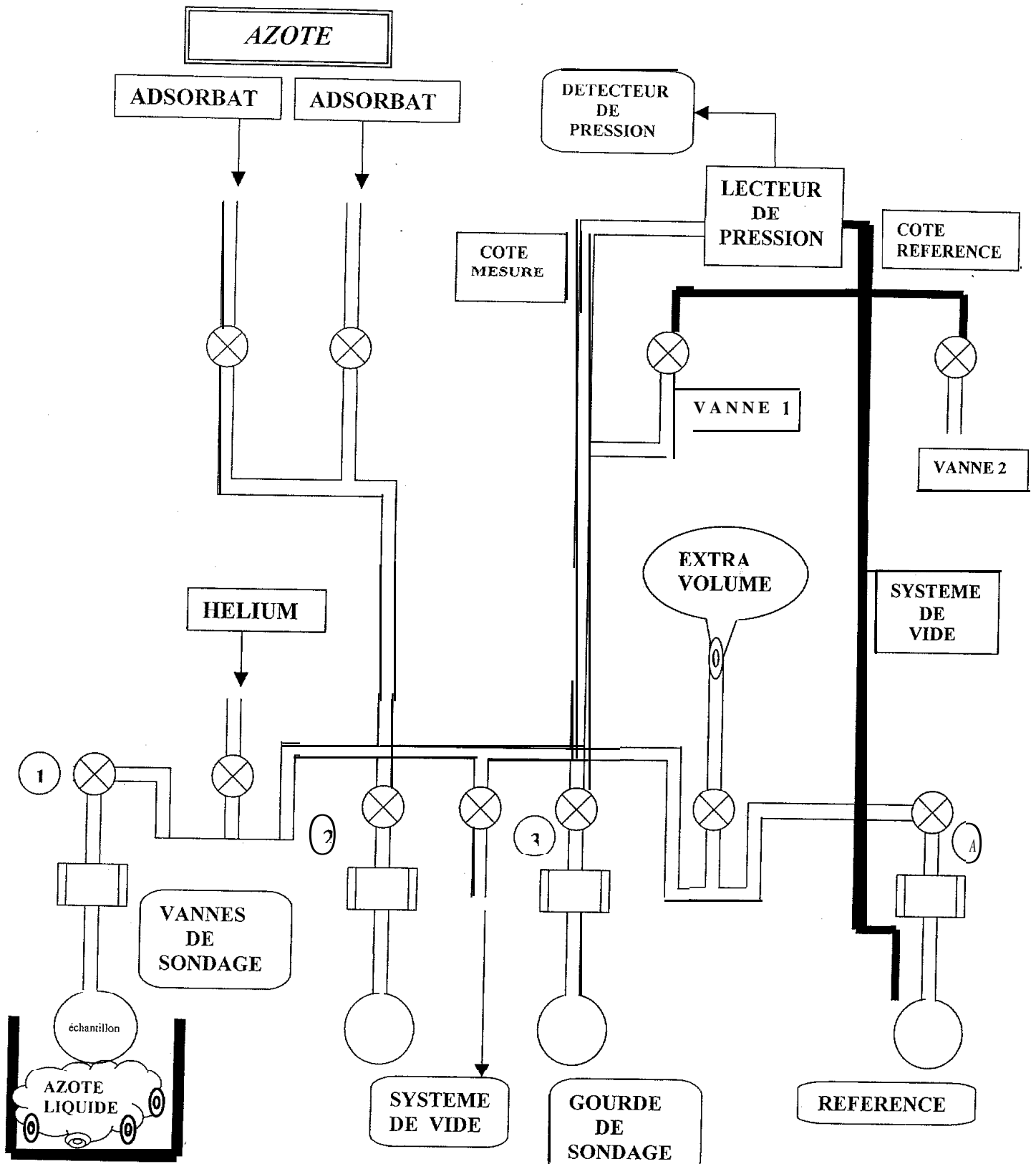


Figure II-1 : Montage du BET.

2- Analyse cristallographique par diffraction des rayons X :

L'utilisation de la diffraction des rayons X permet la confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés, la méthode utilisée pour cette diffraction de rayon X est la méthode des poudres avec les paramètres suivants : λ fixé, θ variable

Les conditions pour que l'échantillon émette des rayons X diffractés est donnée par la loi de Bragg:

$$\sin \theta = n \lambda_{K\alpha} / 2 \cdot d(hkl)$$

Avec:

$d(hkl)$: distance interréticulaire entre les plans (hkl)

θ : angle formé par les rayons X incidents avec les plans (hkl) .

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

hkl : indices de Miller.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil Diffractomètre à poudre de type PHILIPS PW 1710, particulièrement adapté pour travailler avec un monochromateur focalisant en S. Les intensités des raies et l'angle de diffraction (2θ) sont obtenus sous forme d'un diffractogramme sur un enregistreur.

Grâce au fichier ASTM (American society for testing Material) nous pouvons identifier les raies correspondantes aux phases cristallines.

Les paramètres expérimentaux de cette analyse DRX sont :

Analyse par diffraction des rayons X :

masse de l'échantillon (catalyseur) : 1,0 gramme.

$\lambda_{K\alpha}$ du rayonnement (${}_{29}\text{Cu}$) : 1,5406 Å (λ fixe).

domaine de 2θ : 2 - 80 °.

λ_k du filtre utilisé (${}_{28}\text{Ni}$) : 1,488 Å

épaisseur du filtre : 15 μm

3- Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie IR est l'une des méthodes d'analyse la plus appropriée dans l'étude des polyoxométallates. Elle permet de vérifier la structure de Keggin du polyanion dans l'intervalle de fréquence 250-1200 cm^{-1} .

L'analyse par spectroscopie IR a été réalisée sur un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de type NICOLET MAGNA Modèle IR 560.

Les solides sont pastillés dans du KBr et leurs spectres IR enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

4- Thermodésorption programmée d'ammoniac suivie par thermogravimétrie:

les propriétés acides des catalyseurs supportés et supportés-modifiés ont été évaluées par la méthode de thermodésorption programmée de l'ammoniac (TPD).

Le principe de la méthode est le suivant :

- Le solide subit un prétraitement thermique sous air à 300°C pendant 03 heures, suivi d'un dégazage sous vide à 350 °C pendant 03 heures.
- L'ammoniac est ensuite introduite sous une pression de 50 mbar jusqu'à stabilisation de la masse totale du catalyseur (vérifiée par spectroscopie de masse). On note la quantité maximale d'ammoniac chimisorbée par le catalyseur.
- la désorption de l'ammoniac sous vide est suivie par chromatographie, de la température ambiante jusqu'à 450 °C.

Les paramètres expérimentaux des mesures TPD sont :

Masse de l'échantillon : 60 mg.

Vitesse de montée de la température de calcination: 5°C/mn.

Température de calcination : 300°C

Durée de calcination: 3 heures

Pression sous vide (dégazage) : 10" m bar

Température de dégazage: 350°C

Vitesse de montée de la température de désorption de NH₃ : 5°C/mn.

Durée de la désorption : 01 journée

5- TEST CATALYTIQUE :

5- 1 - Description de l'appareillage utilisé dans la réaction d'oxydation de l'éthane :

La réaction d'oxydation ménagée de l'éthane a été étudiée à la pression atmosphérique (760 mmHg), sur le montage représenté par le schéma de la figure (II-7).

1. L'appareillage RDP 830 "SOTELEM" (réacteur dynamique sous pression) comporte les parties suivantes:

➤ Un **four** (F) , [figure (II-8 .a)] , possède les dimensions suivantes :

- Longueur = 270 mm.
- Diamètre extérieur = 200 mm.
- Diamètre intérieur = 60 mm.

Ce four est lié à un régulateur de température disposé à l'extérieur du circuit catalytique de la figure (II-7) .

9 Un **réacteur** (R), figure (II-8 .b), en quartz , est muni d'un disque fritté de 13 mm de diamètre et de porosité = 2, sur lequel est déposé une masse de catalyseur sous forme d'une couche mince. Ce réacteur est placé verticalement dans l'enceinte du four de telle façon que le disque fritté soit centré à l'intérieur du four.

➤ Un **régulateur de température** " HERRMANN-MORITZ 28480 chansant " pouvant atteindre une température maximale de 1200 °C, il permet de programmer la température de la réaction et sa sonde permet de réguler la température au sein du four.

➤ **Deux régulateurs des cordons chauffants** "IVAC" permettent de chauffer les cordants chauffants (résistances chauffantes) qui enveloppent toutes les canalisations pour éviter toute condensation des produits.

➤ Un **saturateur** (S) (II-7), est utilisé pour les réactions introduisant de la vapeur d'eau comme effet stabilisant.

- **(05) cinq tubes capillaires** (C1, C2, C3, C4, C5), parallèles entre eux et placés en aval du réacteur, leur rôle est de stabiliser la pression à l'intérieur du réacteur et de permettre la détente des gaz à la sortie du réacteur.
- 3 (04) Quatre enceintes thermostatées (E1, E2, E3, E4)** permettent le chauffage des accessoires de l'appareil RDP 830 (four de calcination et de réaction, saturateur, tubes capillaires) pour éviter toute condensation des réactifs.
- **Une série de vannes (de V₁ à V₂₃)** disposées avec un certain arrangement (dans l'enceinte 3), contrôle le passage des gaz à l'aide d'une commande manuelle :
- ❑ Quand V₁₄, V₁₅ sont fermées et V₁₆ ouverte on a le passage direct du mélange réactionnel (**sans** passer par le réacteur) vers l'analyse FID / TCD disposés en série.
 - ❑ Quand V₁₄, V₁₅ sont ouvertes et V₁₆ fermée : le mélange réactionnel passe par le réacteur avant d'être analysé par FID / TCD
 - ❑ Quand V₁₀ , V₁₃ sont fermées : les réactifs ne passent pas par le saturateur.
 - ❑ Les vannes de V₁ à V₉ sont reliées aux robinets R₁, R₂, R₃ et aux manomètres (M1, M2, M3) pour contrôler le passage des gaz.
 - ❑ Les vannes de V₁₇ à V₂₂ sont reliées aux tubes capillaires, la vanne V₂₃ reliée au robinet R4 est placée à la sortie générale de l'appareillage.
- **Des manodétendeurs (MD)** fixés à chaque bouteille de gaz pour contrôler les pressions des réactifs. Ils assurent l'alimentation du réacteur en gaz- réactifs.
- **Trois manomètres (M1, M2, M3)**, disposés à la sortie de chaque débitmètre, jouent le rôle d'une commande de pression des gaz

2. L'appareillage de la partie analyse comporte :

- **Un chromatographe à ionisation de flamme (FID)** : "DELSI instruments" de type GC 121 DFL, avec un détecteur à ionisation de flamme. Il possède (02) deux colonnes d'analyse (l'une est considérée comme référence), elles sont en acier inoxydable avec des dimensions de : 04 m de longueur et de 1/8 inch de diamètre, elles ont été remplies avec une phase stationnaire (tableau II-I) conditionnée sous azote (gaz vecteur = N_2) à la température de 473°K pendant une nuit avec un débit de 1 l/h .
- **Un chromatographe à conductibilité thermique (TCD)**: "DELSI instruments" de type IGC 121 ML ,avec un détecteur catharométrique (un pont de wheatston), il possède (02) deux colonnes en acier inoxydable de 04 m de longueur et de 1/8 inch de diamètre , une colonne d'analyse et une colonne de référence (tableau II-I), les deux colonnes ont été conditionnées sous Hélium (gaz vecteur = He) à la température 473°K pendant (12) douze heures avec un débit de 1 l/h.

Le tableau II.1 et II.2 résumant les conditions et résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau II. 1 : conditions de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Chromatographes	FID	TCD
Phases stationnaires: - Colonne de référence - Colonne d'analyse	- Porapack N - Porapack N	- Porapack Q - Carbosieve S _{II}
Longueurs des colonnes (mètres)	04	04
Diamètre extérieur (inch)	1/8	1/8
Température de détection (K)	403	373
Température du four en programmation (K)	323 (à t ₁ = 07 minutes) 395 (à 348 30 minu(às)	323 (à t ₁ = 05 minutes) t ₁ = 20 minutes)
Température de l'injecteur (K)	403	373
Température des accessoires (K)	343	343
Vitesse de montée de la température du four (K/ mn)	276	275

Tableau 11.2 résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse

Chromatographes	FID	TCD
Produits détectés et séparés	éthane (C ₂ H ₆), méthane (CH ₄), éthylène (C ₂ H ₄), éthanol (C ₂ H ₅ OH), acide acétique (CH ₃ COOH).	C ₂ H ₆ , CH ₄ , CO , CO ₂ , O ₂ , N ₂ , H ₂ O.

➤ **Intégrateur- calculateur** : les deux chromatographes cités précédemment sont reliés à un sélecteur (sel-2) "SHIMADZU-corporation-KYOTO" connecté à un intégrateur "SHIMADZU C-R3A chromatopac " qui permet le calcul des aires des pics détectés et le temps de rétention dans la colonne des produits formés. La programmation des données de l'intégrateur a été introduit comme suit :

- SLOPE = 70 (seuil de détection du pic)
- 3 WIDTH = 5 (largeur du pic à mi- hauteur)
- 3 ATTENUATION = 2
- 3 MIN AREA = 500 (surface minimale)
- SPEED = 3 (vitesse de déroulement du papier)

➤ **Deux coffrets automatiques** : "121 INTERSMAT" reliés chacun au FID, TCD permettant l'injection automatique des produits.

5- 2- Etalonnages Chromatographiques :

Le facteur de réponse d'un composé est la réponse du chromatographe au signal du composé détecté par le détecteur, on le définit par :

$$K_{fi} = \frac{n_i \cdot 10^{-6}}{S_i} \quad [1]$$

Avec:
$$n_i \text{ (moles/ h)} = \frac{X_i (\%) \cdot D}{22,4 \cdot 100} \quad [2]$$

équation [1] :

n_i : nombre de moles total à l'entrée du réacteur ,calculé grâce à la formule [2].

S_i : la surface du pic intégrée du composé <<i>> calculé grâce à l'intégrateur.

équation [2] :

D : le débit total du mélange gazeux à l'entrée du réacteur (l / h)

X_i (%) : le pourcentage volumique du composé <<i></i> dans le mélange réactionnel.

➤ **Calcul des facteurs de réponse des produits gazeux :**

Pour déterminer les facteurs de réponse des composés gazeux (C₂H₆ , CH₄, CO, CO₂) , nous avons utilisé les bouteilles étalons suivantes:

Bouteilles étalons	Composition
C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ : 100%
CH ₄ /Argon	CH ₄ : 10%, Ar : 90%
CO/CO ₂ /H ₂	CO : 15.4%, CO ₂ : 5.24%, H ₂ : 79.36%
Air	O ₂ : 20%, N ₂ : 80%

Le tableau II.3 donne les facteurs de réponse des produits gazeux obtenus dans la réaction d'oxydation de l'éthane

Tableau 11.3 : Facteurs de réponse des produits gazeux obtenus dans la réaction d'oxydation de l'éthane

Composé	Surfaces moyennes (Si)	Facteur de réponse (K _f)
C ₂ H ₆	61723616	7,2327 .10 ⁻⁴
CH ₄	1605967	2,77. 10 ⁻³
CO	65254	0,105
CO ₂	22489	0, 103
O ₂	57506	0, 155
N ₂	240899	0, 147

➤ **Calcul des facteurs de réponse des produits liquides :**

L'étalonnage de l'éthanol a été effectué dans CCl₄ Pour différentes fractions de C₂H₆, le tableau II.4 donne le nombre de moles d'éthanol injectées et les surfaces Si correspondantes données par l'intégrateur..

Tableau II.4 : nombre de mole de C₂H₅OH injectée et surface Si correspondantes données par l'intégrateur.

Fraction (%)	10	30	60	100
Nombre de moles de C ₂ H ₅ OH	1,056 10 ⁻⁶	3,16 10 ⁻⁶	6,3 10 ⁻⁶	1,056 10 ⁻⁶
Surface moyenne (Si)	51262	185882	372890	557067
Volume injecté (μ l)	0,6	0,6	0,6	0,6

La figure II-4 représente les variations de la surfaces Si en fonction du nombre de mole de C₂H₆ La courbe obtenue est une droite dont l'inverse de la pente est égale à $10^{-6} \cdot K_f (C_2H_5OH)$

Le facteur de réponse $K_f (C_2H_5OH) = 0,188 \cdot 10^{-4}$

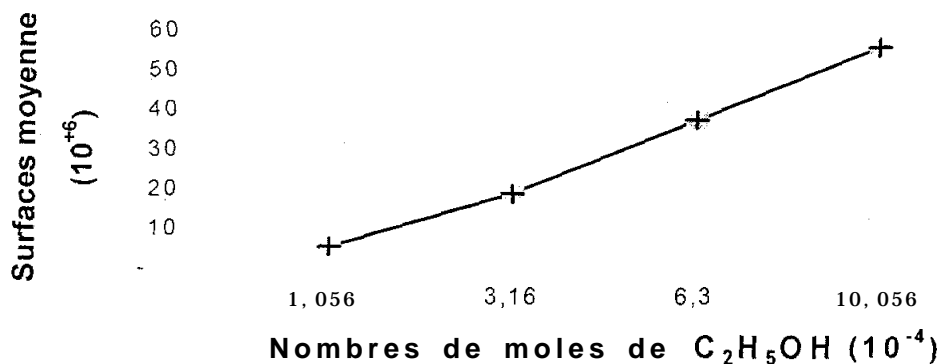


Figure II-4 : variation de la surface moyenne (Si) en fonction du Nombre de moles de C₂H₅OH.

Les figures suivantes (fig. II-5 , fig. II-6) représentent des chromatogrammes obtenus durant une réaction d'oxydation de l'éthane:

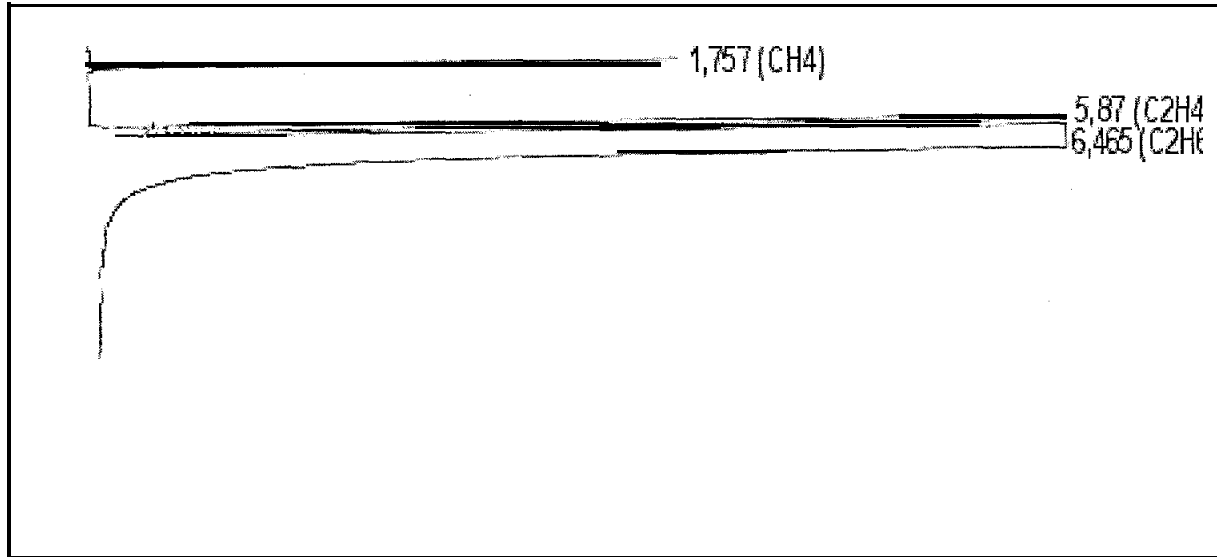


Figure II-5 :Chromatogramme obtenu sur le FID.

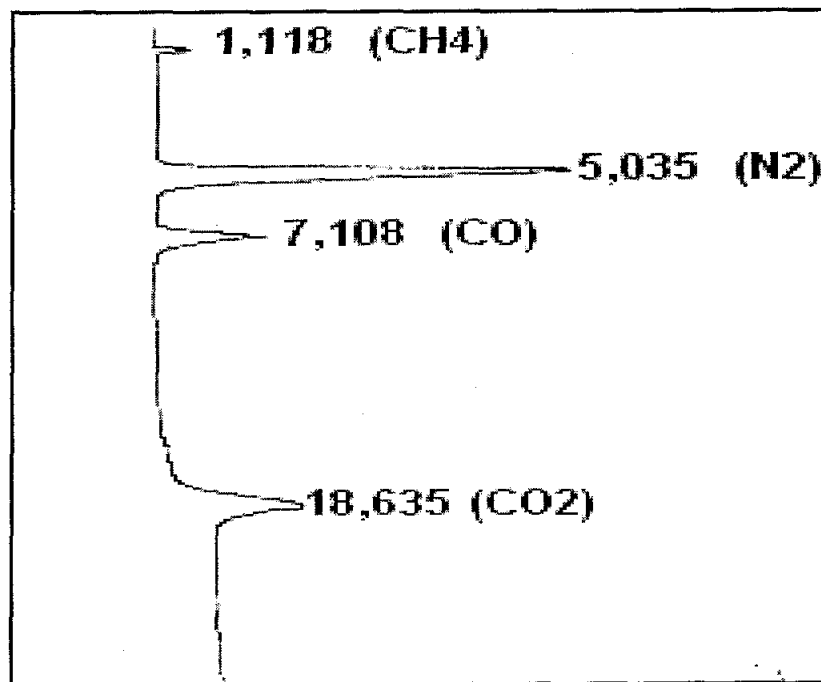


Figure II-6 :Chromatogramme obtenu sur le TCD.

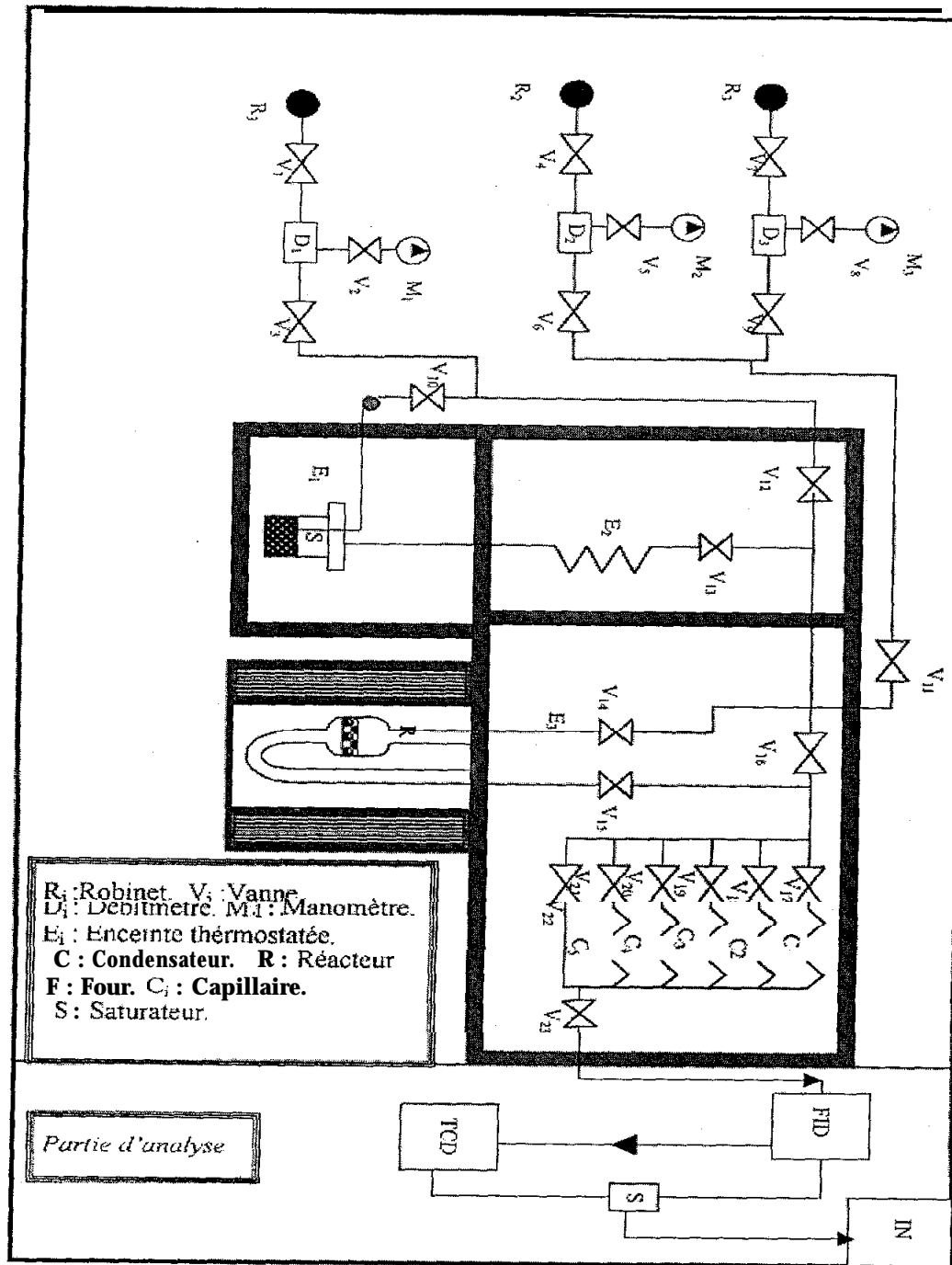


Figure II-7 : Schéma du montage utilisé en oxydation ménagée de l'éthane.

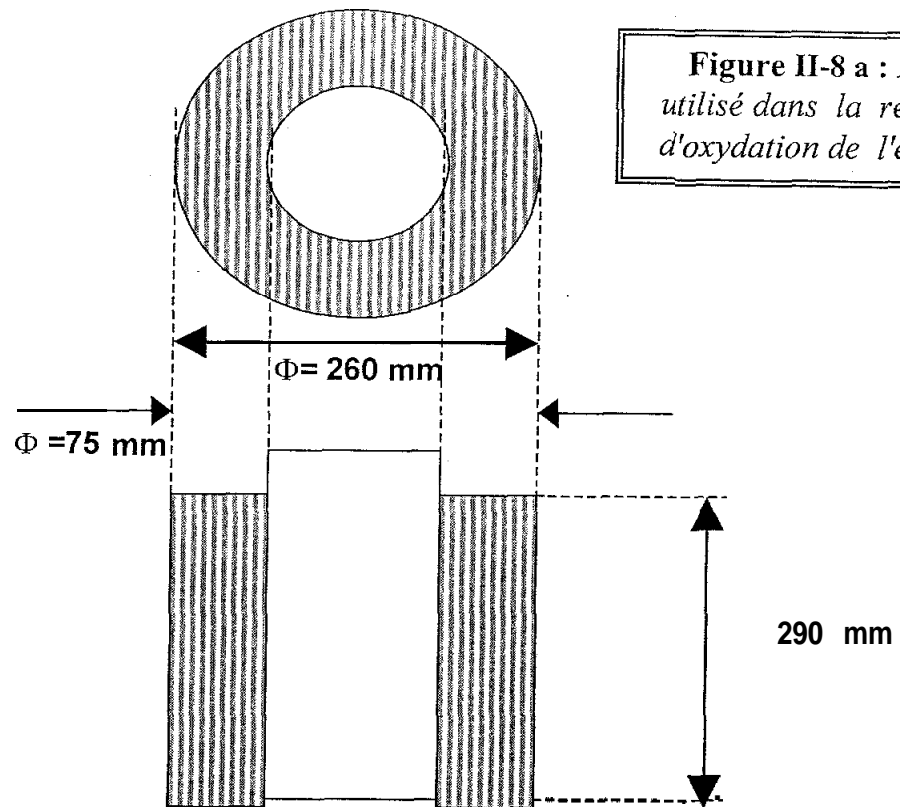
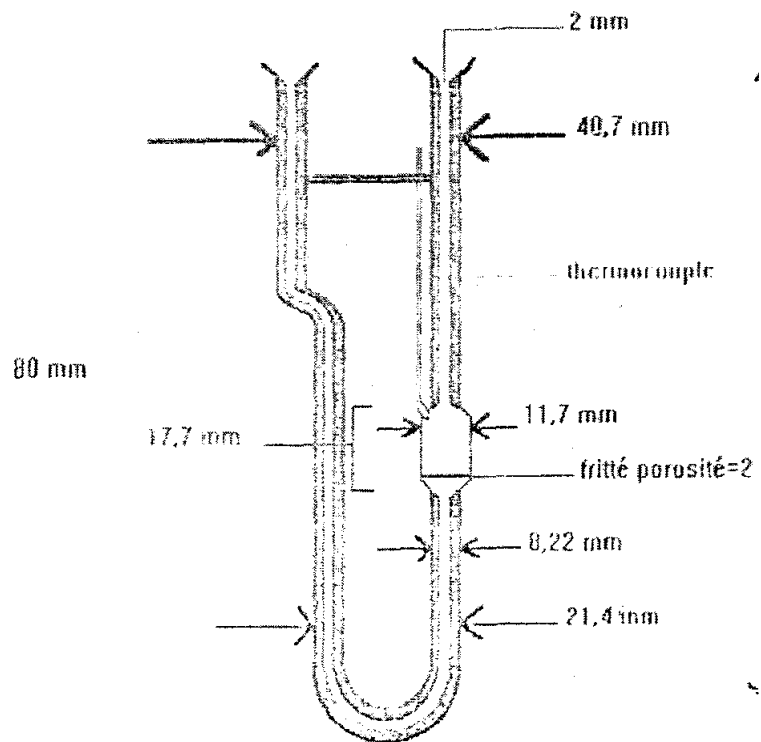


Figure II-S b : Réacteur utilisé dans la réaction d'oxydation de l'éthane.



5- 3- Réalisation du montage utilisé dans la réaction d'oxydéshydrogénation du propane :

Les réactions catalytiques de l'oxydéshydrogénation du propane sur les catalyseurs à base de l'hétéropolyanion PMo_{12} ont été effectuées sur le montage mis au point dans le cadre de ce travail de recherche , Figure (II-9) , Il comporte deux parties: montage catalytique et le circuit général.

1. Le Montage catalytique comporte :

➤ **un réacteur :**

le réacteur figure (II-10) , est un tube en Pyrex sous forme de "U " muni d'un disque fritté de 13 mm de diamètre avec une porosité ≈ 2 sur lequel est déposé 0.5 g de catalyseur en poudre sous forme de couche mince.

Le réacteur est disposé verticalement à l'intérieur du four, ses deux extrémités sont en position coaxiales et le fritté doit être au centre du four pour éviter tout gradient de température et de pression.

➤ **Un four:**

Le four (figure II-9) de marque Prolabo, est de forme cylindrique et possède les dimensions suivantes :

- diamètre extérieur : 60 mm.
- diamètre intérieur: 200 mm.
- longueur : 255 mm.

Il est disposé verticalement à une hauteur idéale pour contenir tout le réacteur et il est relié au régulateur de température appelé "MINICOR"

3 Un Programmeur de température (Minicor) :

Le programmeur de température appelé Minicor 41 (CORECI) (figure II-9) , a pour rôle de réguler et de programmer la température du four.

Le MINICOR est étalonné à l'aide d'un thermocouple CHROMEL-ALUMEL avec deux branches, l'une est en contact avec le lit catalytique et l'autre branche est plongée dans de la glace (cette branche joue le rôle de référence).

Le thermocouple est relié à une sonde introduite dans le four qui permet de contrôler la température du lit catalytique. Ce thermocouple est relié aussi à un millivoltmètre qui affiche le voltage correspondant à la température réelle à l'intérieur du four. Pour connaître les valeurs des températures, il suffit de consulter les fiches de conversion voltages-températures correspondant au thermocouple CHROMEL-ALUMEL.

Le MINICOR est relié à un contacteur pour une sécurité maximale en courant.

➤ **Un saturateur :**

Le saturateur est composé de trois réservoirs (1,2,3) [Figure II-11] :

L'un contient le réactif maintenu à une température T_1 et les deux autres sont des gardes anti-retours maintenus à des températures T_2, T_3 (avec $T_1 \geq T_2 > T_3$), dans nos expériences les réservoirs 1 et 2 plongent dans un bain thermostaté de température égale à 10°C .

Le saturateur est muni d'un cryostat avec une référence : RM6T. LAUDE.

Un gaz vecteur (l'azote) permet d'entraîner la vapeur saturante du réactif vers le réacteur.

➤ **Un débitmètre:**

Il existe deux types de débitmètres dans ce montage:

- Le débitmètre massique, de type brooks (fig. II-9), fixe le débit du gaz diluant (l'azote).
- Le débitmètre à bulles de savon (fig. 11-9) fixe le débit du propane, celui de O_2 et du mélange = propane + O_2 + gaz diluant (N_2).

➤ **un piège à glace :**

Représenté sur la figure (11-9) , condense les vapeurs d'eau et les produits oxygénés pour éviter leur passage au TCD

➤ **Un mélangeur pour le mélange gazeux :**

Il homogénéise le mélange gazeux en stabilisant sa pression de sortie (les gaz du mélange réactionnel ont des pressions d'entrée différentes) .

2. Le circuit général de l'appareil est constitué de :

9 Une vanne à quatre voies:

Cette vanne (V_4) figure (II-12) nous permet de contrôler le passage soit vers la voie qui permet le prétraitement (avant réaction) [le prétraitement des catalyseurs se fait en envoyant un flux d'oxygène vers le réacteur] , soit vers la voie qui permet la réaction.

9 Une vanne à six voies:

Cette vanne (V_6) figure (II-12) permet de sélectionner soit le passage vers le réacteur ou vers le chromatographe , soit le passage du chromatographe vers le réacteur.

9 Une vanne d'injection:

Elle permet d'injecter les produits de la réaction dans la colonne d'analyse. La boucle d'injection permet d'injecter 0,1 ml de produits et réactifs.

9 L'analyse chromatographique:

Les deux chromatographes utilisés pour cette analyse sont de type HP 5701 montés en série avec le réacteur figure (II-9). Ces chromatographes sont dotés l'un, d'un détecteur FID et l'autre, d'un détecteur TCD disposés en parallèle.

□ Le détecteur à ionisation de flamme (FID):

Le FID de type HP 5701 permet la séparation et l'analyse des produits: C_3H_8 , C_3H_6 , C_2H_4 , C_2H_3CHO et C_2H_5OH . Les deux colonnes utilisées sont en acier inoxydable sous forme de spirales , leur longueur est de 15 m chacune , leur diamètre est de "1/8" inch. Les colonnes ont été conditionnées sous azote (gaz vecteur = N_2) à la température de 275°C pendant une journée avec un débit de 1 l/h.

▣ **Le détecteur à conductivité thermique (TCD) :**

Le TCD HP 5387 permet la détection de produits organiques et non organiques (CO, CO₂, H₂, H₂O). Les deux colonnes utilisées sont en acier inoxydable de longueur de 1 mètre chacune, leur diamètre est de "1/8" inch, le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène. Nous avons conditionné la colonne de référence sous azote à la température de 300°C pendant une journée et la colonne d'analyse à 250°C pendant une journée.

Les tableaux II.5 et II.6 résument les conditions et les résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (FID et TCD)

Tableau II.5 : Conditions de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Chromatographes	FID	TCD
Phases stationnaires: - Colonne de référence - Colonne d'analyse	- Porapack R - Porapack R	- Tamis moléculaire 5A - Porapack Q
Longueurs des colonnes (mètres)	1,50	01
Diamètre extérieur (inch)	1/8	1/8
Température de détection (°C)	200	150
Température du four (°C)	130	50
Température de l'injecteur (°C)	200	150
Température des accessoires (°C)	200	150
Gaz Vecteur	N ₂ de pureté 99%	H ₂ de pureté 99%

Tableau II.6 : Résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Chromatographes	FID	TCD
Produits détectés et séparés	propane (C_3H_8), propène (C_3H_6), éthylène (C_2H_4), acétone (CH_3COCH_3), acroléine ($CH_2=CHCHO$), acide acrylique ($CH_2=CHCOOH$) acide acétique (CH_3COOH).	C_3H_8 , C_3H_6 , C_2H_4 , CO , CO_2 , N_2 et O_2 , H_2O .

Toutes les canalisations du circuit sont chauffées avec des cordons chauffants (pour éviter toute condensation des produits dans ces conduits) , à une température de 300°C. A la sortie générale du FID est disposé un piège à glace pour condenser et piéger les produits polymérisants allant vers le TCD.

0 Intégrateur:

L'intégrateur (II-9) enregistre les signaux obtenus à partir de l'analyseur (FID/ TCD) pour les interpréter. Il donne la concentration de chaque composé présent dans le mélange réactionnel et fournit les temps de rétention des produits et réactifs L'intégrateur utilisé pour le FID est du type ENICA 21 (E21) - DELSI INSTRUMENTS 220V. L'intégrateur utilisé pour le TCD est de type INTERSMAT ICR-1 B.

5- 4- Etalonnages Chromatographiques :

▪ Facteurs de réponse des produits gazeux et liquides:

Les facteurs de réponse des composés gazeux (C_3H_8 , C_3H_6 , C_2H_4 , CO, COs) et des produits liquides (CH_3COCH_3 , $CH_2=CHCHO$, $CH_2=CHCOOH$), formés lors de la réaction de déshydrogénation du propane, ont été déterminés à partir de mélanges étalons. Les résultats sont résumés dans le tableau II.7 :

Tableau II.7 : Valeurs des facteurs de réponse selon le détecteur utilisé

composé	Facteur de réponse (K_f) dans le détecteur FID	Facteur de réponse (K_f) dans le détecteur TCD
C_3H_8	$4,095 \cdot 10^{-2}$	3,02
C_3H_6	$4,377 \cdot 10^{-2}$	2,6
C_2H_4	$8,11 \cdot 10^{-2}$	3,23
acétone	$1,5 \cdot 10^{-2}$	/
Acroléine (acro)	$9,012 \cdot 10^{-2}$	/
CO	/	3,47
CO ₂	/	2,34
N ₂ + O ₂	/	3,79

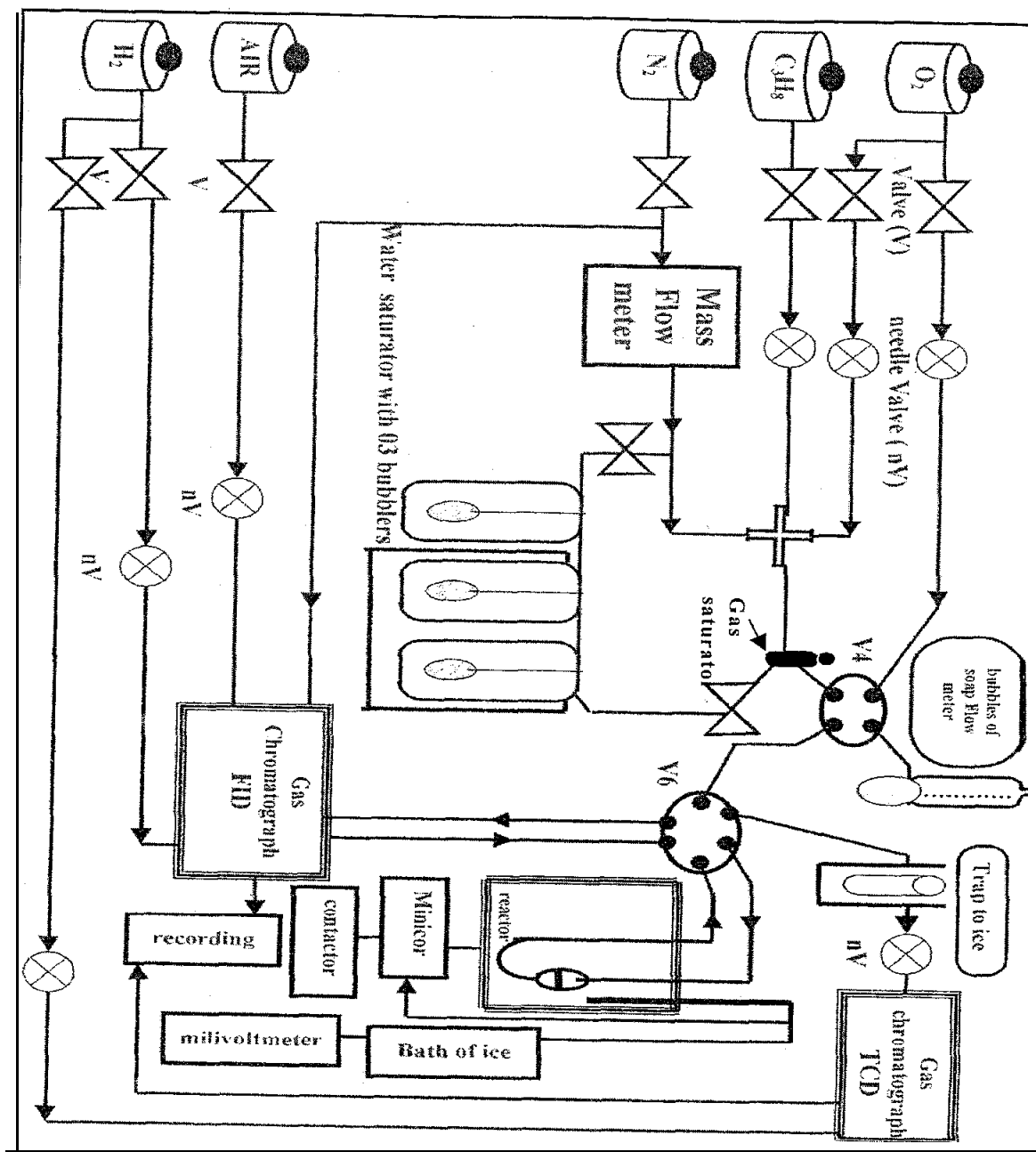


Figure (II-9) : Montage catalytique réalisé pour la réaction d'oxydation propane.

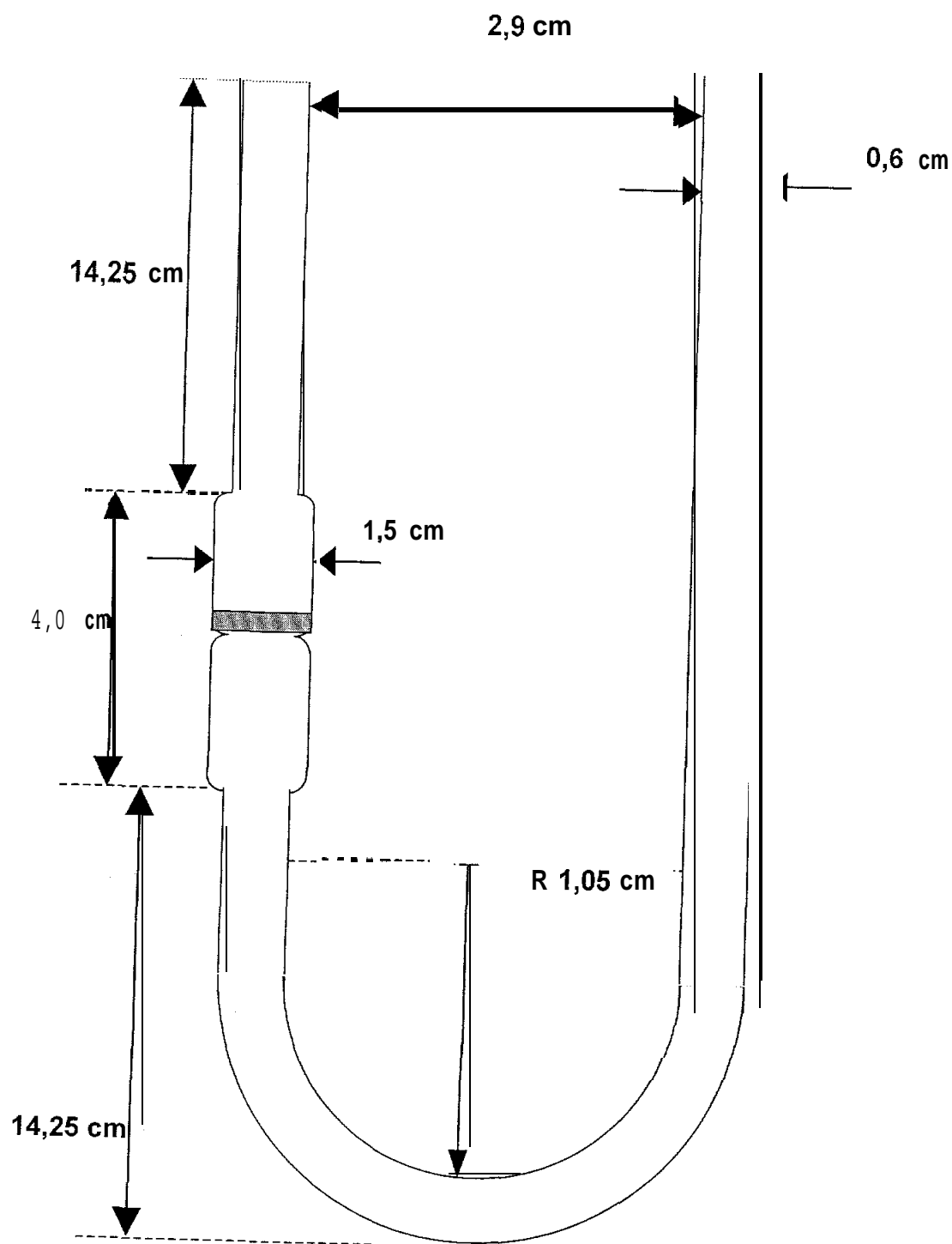


Figure II-10: Réacteur utilisé dans la réaction d'oxydation du propane

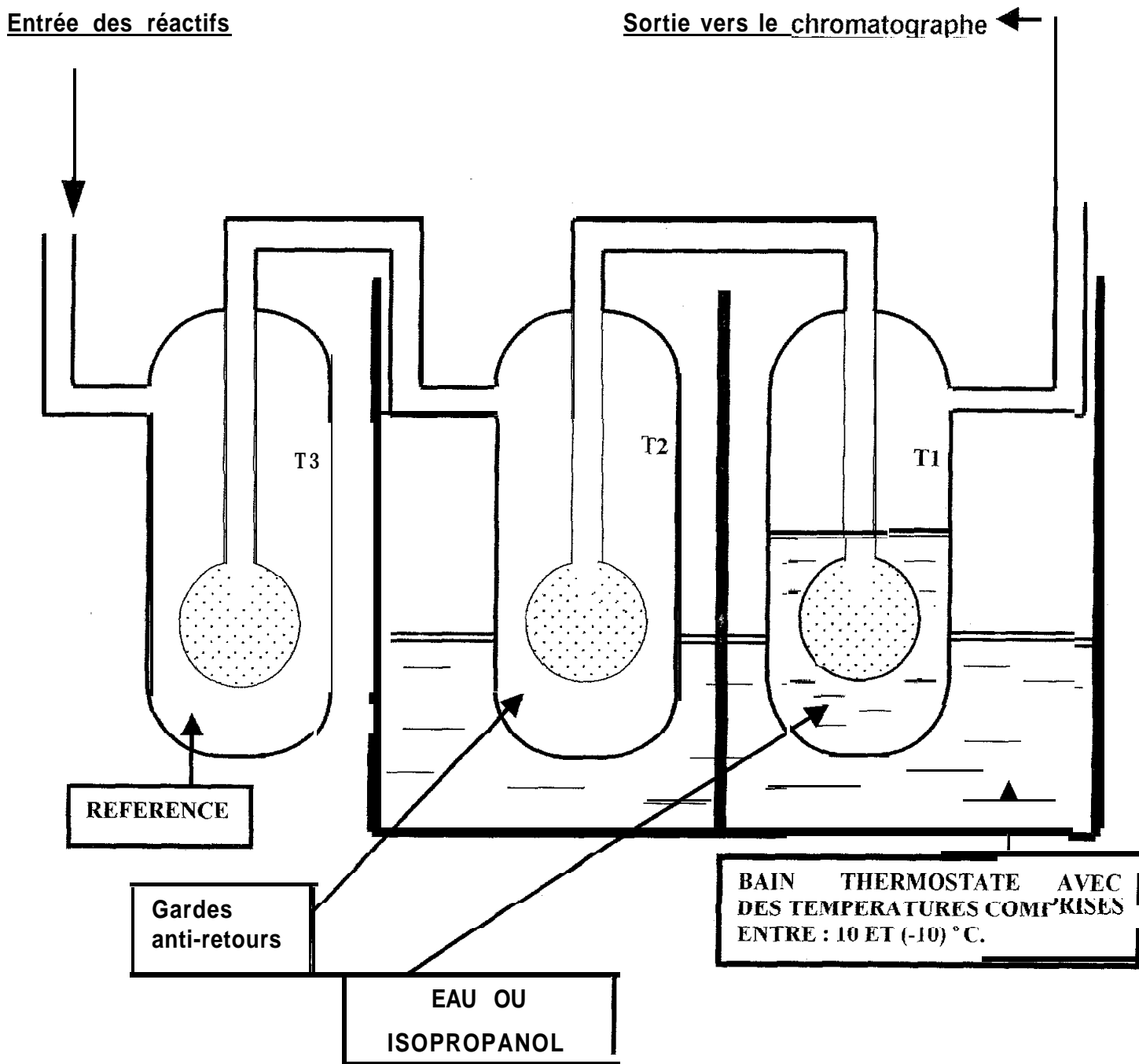


Figure II-11 : Le saturateur ($T_1 \geq T_2 > T_3$).

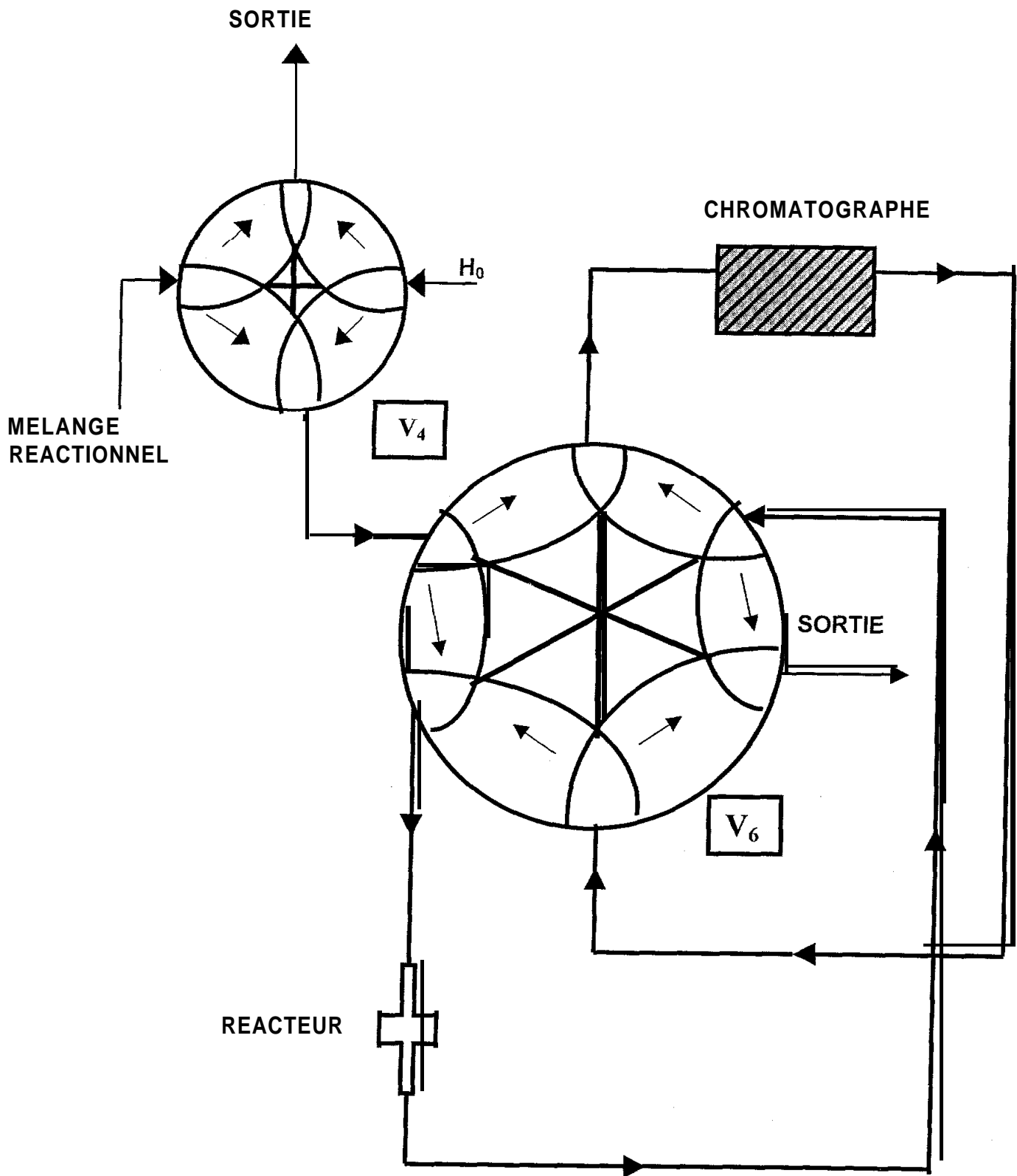


Figure II-12 : Les Vannes V_4 et V_6 .

Chapitre III :

Préparation et Caractérisations des Catalyseurs

PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS:

Les catalyseurs étudiés dans les réactions de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane sont des solides à base de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$, ce dernier a été préparé selon les méthodes décrites dans la littérature [1, 2]

Dans cette étude, deux types de catalyseurs ont été préparés :

- **Les catalyseurs supportés:** $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ supporté sur TiO_2 (Anatase) ou $\alpha-Al_2O_3$ (alpha corundum) (notés PMo_{12} /support).
- **Les catalyseurs supportés-modifiés :** $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ supporté sur TiO_2 (Anatase) ou $\alpha-Al_2O_3$ (alpha corundum) et modifié par l'ajout d'un ion métallique M^{n+} d'un métal de transition: $M^{n+} = Ni^{2+}, Fe^{3+}$ ou Co^{2+} [notés $(PMo_{12}-M)$ /support].

Les différents solides ont été caractérisés par: leur surface spécifique déterminée par la méthode BET, la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et par leur acidité de surface mesurée par la chimisorption d'ammoniac.

1- PREPARATIONS DES CATALYSEURS:

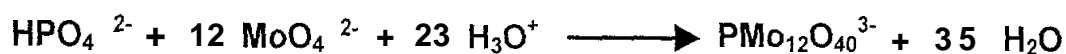
1- 1. Synthèse de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$:

L'acide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ s'obtient par dissolution de son sel de sodium $Na_2HPMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ en milieu acide.

- Préparation du sel $Na_2HPMo_{12}O_{40}, 13H_2O$:

Il a été préparé à partir du molybdate disodique et des acides phosphorique et perchlorique: à 290,4 g de Na_2MoO_4 (1,2 moles) dissout dans 420 ml d'eau à la température ambiante, on ajoute 6,8 ml de H_3PO_4 à 80% (0,1 mole de phosphore), puis 284 ml de $HClO_4$ à 70%(11,7 M). Lors de l'acidification , la solution devient jaune et le sel $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ précipite. On laisse la solution revenir à la température ambiante puis on filtre.

La synthèse du sel de sodium se fait selon l'équation de la réaction suivante :

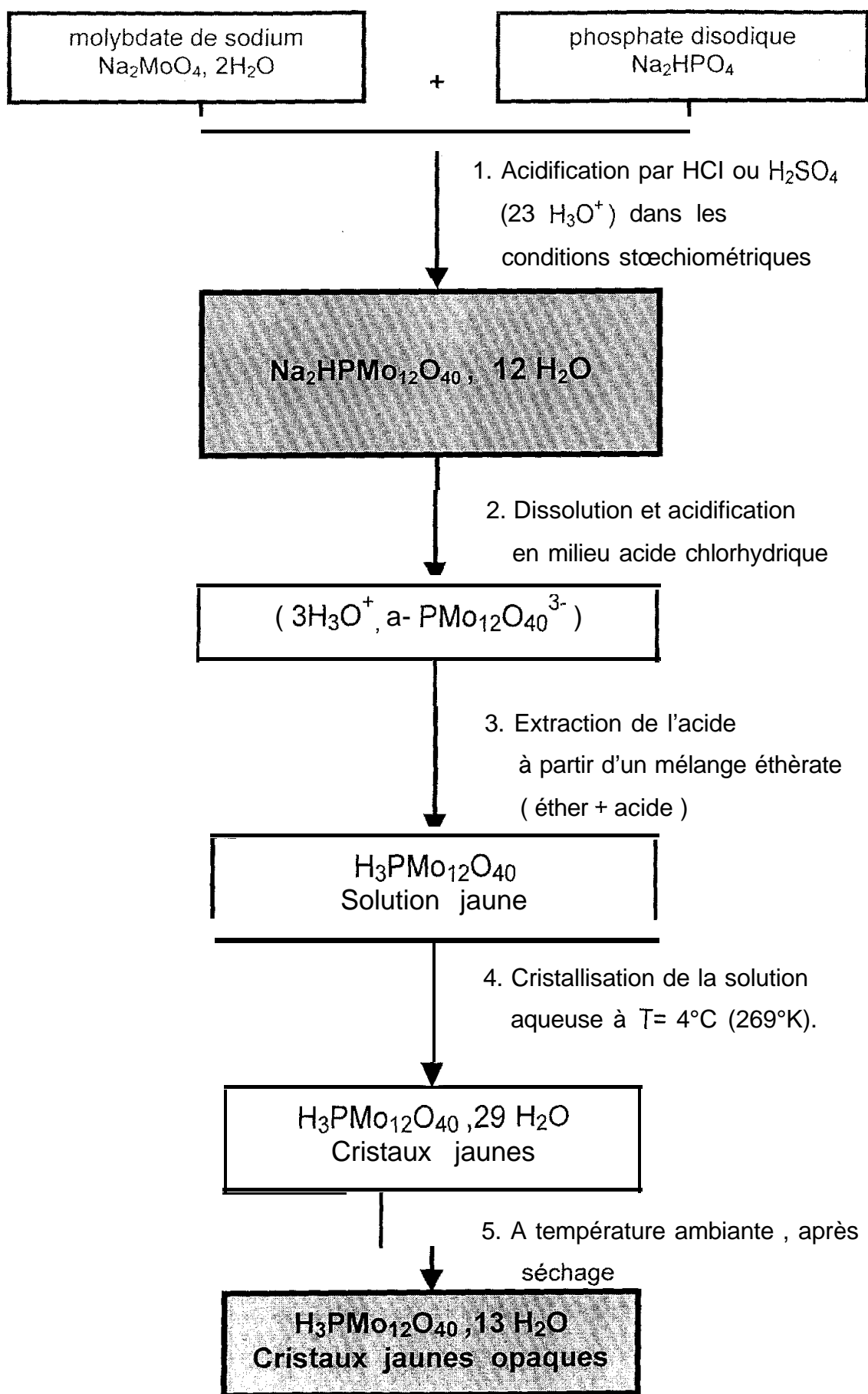


- Préparation de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$:

Pour obtenir l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$, on dissout environ 100 grammes de sel $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ dans 400 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 2 M (1 volume d'acide pour 3 volumes d'eau). L'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$ est extrait à l'éther éthylique. On ajoute des fractions de 200 ml d'éther éthylique à la solution d'acide précédente jusqu'à l'obtention d'une phase organique formée par l'association PMo_{12} -éther éthylique- eau Cette dernière est séparée de la phase aqueuse par décantation.

A la phase organique isolée, on ajoute la moitié de son volume en eau et on laisse évaporer l'éther à la température ambiante. La cristallisation de l'acide se fait à froid à une température de 4°C . Au bout de quelques jours , il y a apparition de gros cristaux jaunes transparents correspondant à l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ hydraté à 29 H_2O qu'il suffit de laisser à l'air libre pour obtenir l'acide hydraté à 13 molécules d'eau. Les cristaux de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ sont de couleur jaune opaque, stables à la température ambiante. Pour éviter toute dégradation, celui-ci est conservé au froid à la température de 4°C.

Les différentes étapes de la préparation de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ noté PMo_{12} sont résumées sur le schéma suivant :



1- 2. Préparation des catalyseurs supportés : x% PMo₁₂/support

Les catalyseurs x% PMo₁₂/support contenant 15, 20, 25 et 30 % en acide H₃PMo₁₂O₄₀ et supportés sur TiO₂ -anatase ou α-Al₂O₃ ont été préparés par la méthode d'imprégnation

- La méthode consiste à verser lentement la solution de H₃PMo₁₂O₄₀ sur le support. Le mélange est ensuite placé sous agitation pendant 02 heures, puis porté à 50°C (au bain de sable) jusqu'à évaporation totale de l'eau (pendant une durée environ de 05 heures, l'agitation étant maintenue)
- Le solide obtenu est séché à l'étuve (50°C) pendant une nuit pour éliminer toute trace d'eau. Il est ensuite finement broyé.

Les compositions nominales des catalyseurs supportés et les concentrations des solutions ayant servi à les préparer sont portées dans le tableau III.1 :

Tableau 111.1: *Composition nominale des catalyseurs et concentration en acide des solutions utilisées pour leur préparation.*

Composition nominale des catalyseurs supportés sur α-Al ₂ O ₃	Concentration de la solution H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ (M)	Composition nominale des catalyseurs supportés sur TiO ₂	Concentration de la solution H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ (M)
15 % PMo ₁₂ /α-Al ₂ O ₃	6,427 10 ⁻²	15 % PMo ₁₂ / TiO ₂	5,827 10 ⁻²
20 % PMo ₁₂ /α-Al ₂ O ₃	9,712 10 ⁻²	20 % PMo ₁₂ / TiO ₂	8,093 10 ⁻²
25 % PMo ₁₂ /α-Al ₂ O ₃	9,105 10 ⁻²	25 % PMo ₁₂ / TiO ₂	10,556 10 ⁻²
30 % PMo ₁₂ /α-Al ₂ O ₃	8,741 10 ⁻²	30 % PMo ₁₂ / TiO ₂	13,244 10 ⁻²

Les masses de l'acide et du support ainsi que les volumes de mouillage, utilisés pour la préparation des catalyseurs sont rassemblés dans le tableau III.2 :

Tableau 111.2 : Masse de l'acide solide, masse des supports et volume de mouillage ,utilisés pour la préparation

Masses et → volumes pourcentages massiques en acide ↓	Masse du support (TiO ₂ ou Al ₂ O ₃) (g)	Masse de H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , 13H ₂ O (g)	Volume de mouillage de TiO ₂ (ml)	Volume de mouillage de α-Al ₂ O ₃ (ml)
15%	17	3	25	17
20%	16	4	24	16
25%	15	5	23	15
30%	14	6	22	14

1 - 3. Préparations des catalyseurs supportés modifiés:

***x%* (PMo₁₂-M)/support**

Les sels des métaux de transition (M : Fe, Cu, Ni, Co...etc) ne peuvent être obtenus que sous forme de sels mixtes insolubles de formule Cs_xM_yH_zPMo₁₂O₄₀ ou (NH₄)_xM_yPMo₁₂O₄₀ [3]. Dans nos préparations, nous avons introduit les ions Mⁿ⁺ dans le solide supporté, en le mélangeant à la solution d'acide PMo₁₂O₄₀³⁻

Les catalyseurs supportés -modifiés [x%(PMo₁₂-M) /support, x= 15, 20, 25, 30] ont été préparés par imprégnation du support par un mélange constitué de 50% d'acide H₃PMo₁₂O₄₀ et de 50% de nitrates métalliques [x/2 % d'acide H₃PMo₁₂O₄₀ et x/2% de nitrates métalliques (x/2% = 7,5 ; 10 ; 12,5 ; 15)]. Les nitrates de métaux utilisés pour la préparation des catalyseurs sont : [Co(NO₃)₂ ,6H₂O ; Ni(NO₃)₂ ,6H₂O ; Fe(NO₃)₃ ,9H₂O]. La préparation de l'acide supporté- modifié comporte deux étapes:

- la première étape consiste à préparer la phase active en mélangeant x/2% de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ et x/2% de nitrate métallique sous agitation pendant cinq minutes.
- la deuxième étape consiste à imprégner le support par la phase active sous agitation pendant 02 heures. Le mélange est porté à sec dans un bain de sable à 50°C pendant une demi-journée (l'agitation étant maintenue). Le solide obtenu est placé à l'étuve (50 °C) pendant une nuit, puis broyé. Le broyage du solide permet d'homogénéiser la porosité de la surface du catalyseur.

Les masses de l'acide et du support et les volumes de mouillage utilisés pour la préparation des catalyseurs supportés- modifiés sont les mêmes que ceux résumés dans le tableau 111.2.

Les valeurs des concentrations des solutions des sels utilisés pour la préparation des catalyseurs sont résumées dans les tableaux III.3 et III.4

Tableau III.3 : Concentrations des solutions utilisées dans la préparation des catalyseurs supportés sur $\alpha-Al_2O_3$ et modifiés par Co, Ni, Fe.

Pourcentage massique en phase active $PMo_{12}-M$	Concentration de la solution (M) de $H_3PMo_{12}O_{40}$ (M=2059,25g/ mole)	Concentration de la solution (M) de nitrates de cobalt (M=291,04 g/ moles)	Concentration de la solution (M) de nitrates de nickel (M=290,79 g/ moles)	Concentration (M) de la solution de nitrates de fer (M=403,994 g/ moles)
15%	$7,805 \cdot 10^{-2}$	1,735	1,67	2,0
20%	$6,622 \cdot 10^{-2}$	2,121	1,064	2,984
25%	$5,356 \cdot 10^{-2}$	2,272	1,140	1,40
30%	$5,750 \cdot 10^{-2}$	2,00	1,127	1,26

Tableau III.4 : *Concentration des solutions utilisées dans la préparation des catalyseurs supportés sur TiO₂-anatase et modifiés.*

Pourcentage massique en phase active PMo ₁₂ -M	Concentration de la solution de H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ (M)	Concentration de la solution de nitrate de cobalt (M)	Concentration de la solution de nitrate de nickel (M)	Concentration de la solution de nitrate de fer (M)
15%	7,284 10 ⁻²	1,697	1,703	2,014
20%	6,475 10 ⁻²	2,828	2,620	1,413
25%	6,389 10 ⁻²	2,610	1,637	1,46
30%	5,827 10 ⁻²	2,679	2,689	1,52

Toutes les concentrations de l'acide sont supérieures à 10⁻² M, ce qui indique que l'acide n'est pas décomposé avant imprégnation. Ce dernier se décompose à des concentrations inférieures à 10⁻² M .

2 - CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS :

Tous les catalyseurs ont été caractérisés avant et après réaction par la technique BET, la diffraction des RX, la spectroscopie infrarouge et par la technique de chimisorption d'ammoniac.

2- 1. Détermination des surfaces spécifiques (B.E.T) des catalyseurs:

Nous avons effectué des mesures de surfaces BET pour tous les catalyseurs avant réaction. Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux III.5 et 111.6.

Chapitre III Préparation et Caractérisations des Catalyseurs

Tableau III.5 : Surface spécifique (m^2/g) de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ et des supports TiO_2 et $\alpha-Al_2O_3$.

Composés	Surface spécifique (m^2/g).
Acide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$	2,8
Support TiO_2 - anatase	80
Support $\alpha-Al_2O_3$	10

Tableau 111.6 : Surfaces spécifiques (m^2/g) des catalyseurs supportés et des catalyseurs supportés -modifiés.

Catalyseurs / x %	Pourcentage à 15%	Pourcentage à 20%	Pourcentage à 25%	Pourcentage à 30%
X% PMo_{12} / TiO_2	7,4	8,9	9,1	12,4
X% ($PMo_{12}-Co$) / TiO_2	14,7	20,9	17,7	21,4
X% ($PMo_{12}-Ni$) / TiO_2	9,4	4,2	18	20,3
X% ($PMo_{12}-Fe$) / TiO_2	31,3	72,1	12,9	44,5
X% $PMo_{12} / \alpha-Al_2O_3$	10,4	13,7	13,8	9,2
X% ($PMo_{12}-Co$) / αAl_2O_3	20,3	22,9	26,6	15,4
X% ($PMo_{12}-Ni$) / αAl_2O_3	13,5	5,8	14,8	4,6
X% ($PMo_{12}-Fe$) / αAl_2O_3	30,6	94,4	58,6	29,6

A partir des résultats des tableaux III.5 et III.6 , nous remarquons que la surface spécifique de l'acide, qui est de l'ordre de $3 m^2/g$, peut être améliorée en présence des supports et des ajouts métalliques. Les surfaces spécifiques des catalyseurs dépendent du pourcentage de la phase active, de la nature du support et de celle de l'ajout métallique.

- 1- La surface spécifique varie d'une manière irrégulière avec le pourcentage de la phase active.
- 2- Le support augmente la surface spécifique du catalyseur. Les catalyseurs supportés sur l'alumine présentent les plus grandes surfaces spécifiques pour des pourcentages inférieurs à 30%
- 3- La surface spécifique du catalyseur augmente en présence du cation métallique. L'augmentation varie dans l'ordre suivant: **Fe>Co>Ni**.

La figure III-1 montre l'évolution de la surface spécifique des catalyseurs X% ($PMo_{12}-M$) / $\alpha-Al_2O_3$ en fonction du pourcentage de la phase active. Les catalyseurs à base de fer présentent les plus grandes surfaces BET. Pour ces catalyseurs, la surface spécifique varie considérablement avec le pourcentage de la phase active (entre 30 et 94 m^2/g). La plus grande surface est observée pour le catalyseur contenant 20% en phase active.

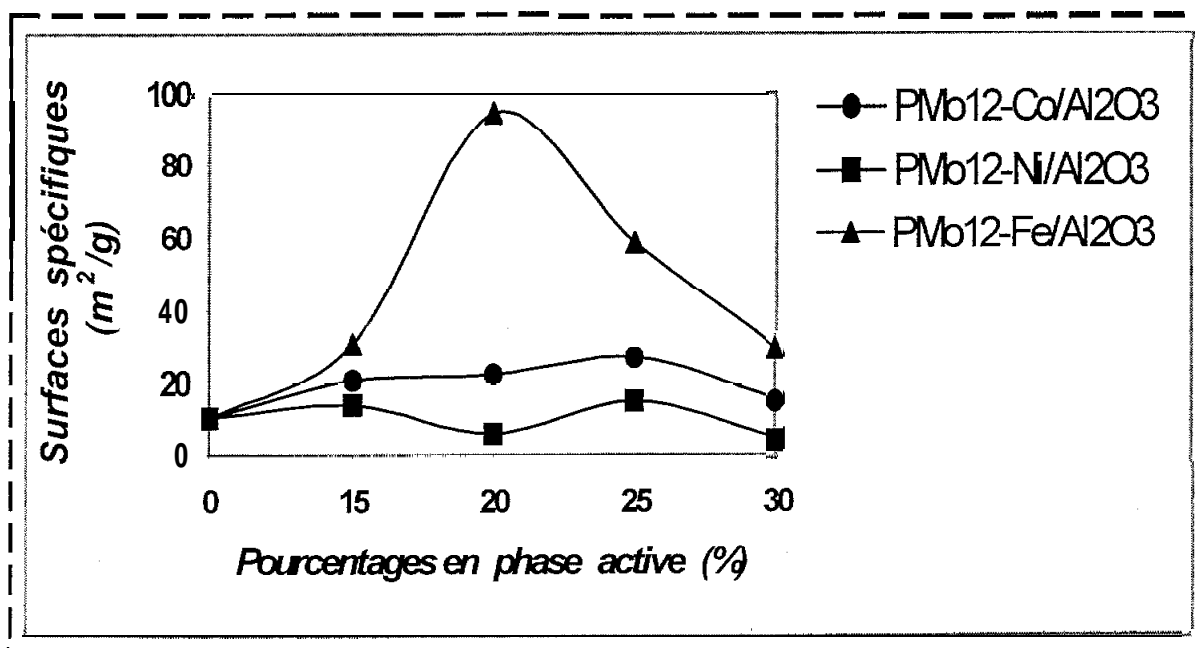


Figure 111-1 : Variation de la surface spécifique en fonction du pourcentage de la phase active pour les catalyseurs: $PMo_{12}-Co/Al_2O_3$, $PMo_{12}-Ni/Al_2O_3$, $PMo_{12}-Fe/Al_2O_3$

2- 2. Caractérisation par spectroscopie IR :

2- 2.a/ Catalyseur massique :

La figure III-2 représente le spectre IR de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$. Les quatre (04) bandes de vibration caractéristiques de l'acide sont : vas P-Oa: 1064, vas M-Od : 963 , vas M-Ob-M : 871, vas M-Oc-M : 786 cm^{-1}

Les autres bandes caractéristiques du squelette sont comprises dans le domaine : 250-200 cm^{-1} . Ces bandes n'apparaissent pas sur nos spectres IR dont l'enregistrement a été effectué entre 4000 et 400 cm^{-1} .

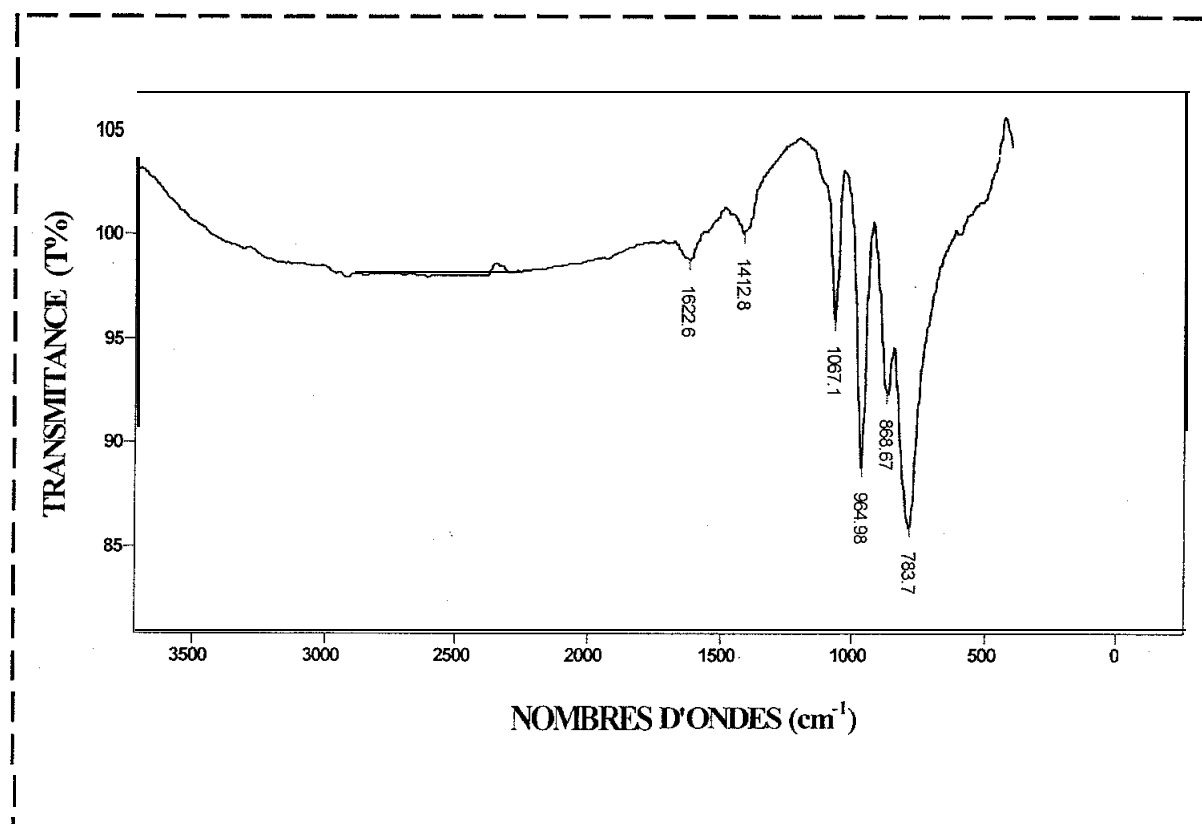


Figure III-2 : Spectre IR avant réaction de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$

2- 2.b/ Catalyseurs supportés:

La figure III- 3 représente les spectres IR du catalyseur 20% $\text{PMo}_{12}/\text{TiO}_2$ avant réaction de déshydrogénation de l'éthane (a) et du support TiO_2 (b). Les bandes de vibration situées à 1068 et 972 cm^{-1} sont celles de l'hétéropolyanion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, elles correspondent aux liaisons P-O, et M-O_d. Le léger déplacement vers les faibles fréquences de M-O_d (972 au lieu 964, 980 cm^{-1}) est attribué à l'influence du support

Les autres bandes de l'acide sont masquées par la large bande de vibration de TiO_2 qui s'étend de 800 à 450 cm^{-1} .

En présence du support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure III-4), comme dans le cas de TiO_2 , seules les bandes de vibration de l'acide situées à 1065 et 963 cm^{-1} sont observées, mais leur intensité est très faible. Ces résultats indiqueraient que la structure du polyanion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est conservée. Ces observations rejoignent celles de J. B. Moffat [4]. Il a constaté que lorsque l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est supporté sur SiO_2 avec des pourcentages élevés ($\geq 20\%$), la structure de Keggin n'est pas détruite, par contre lorsque le pourcentage est faible, l'interaction support- HPA est importante, ce qui conduit à la décomposition du polyanion.

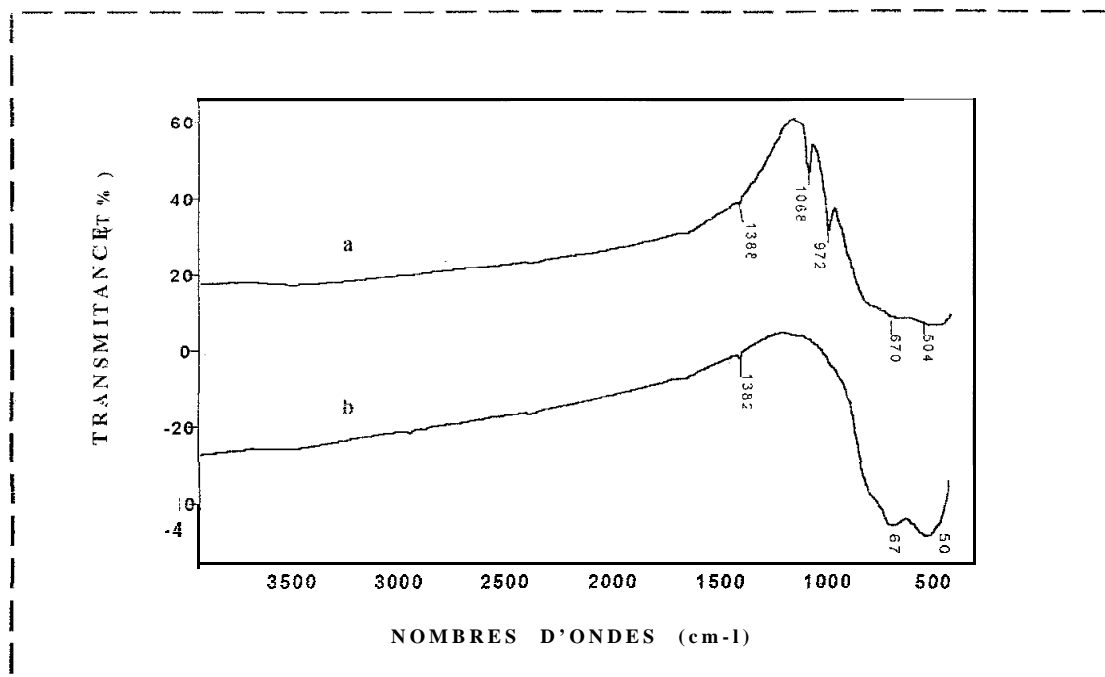


Figure III-3 : Spectres IR avant réaction du catalyseur:20% PMo₁₂/TiO₂ (a), du support TiO₂- anatase (b).

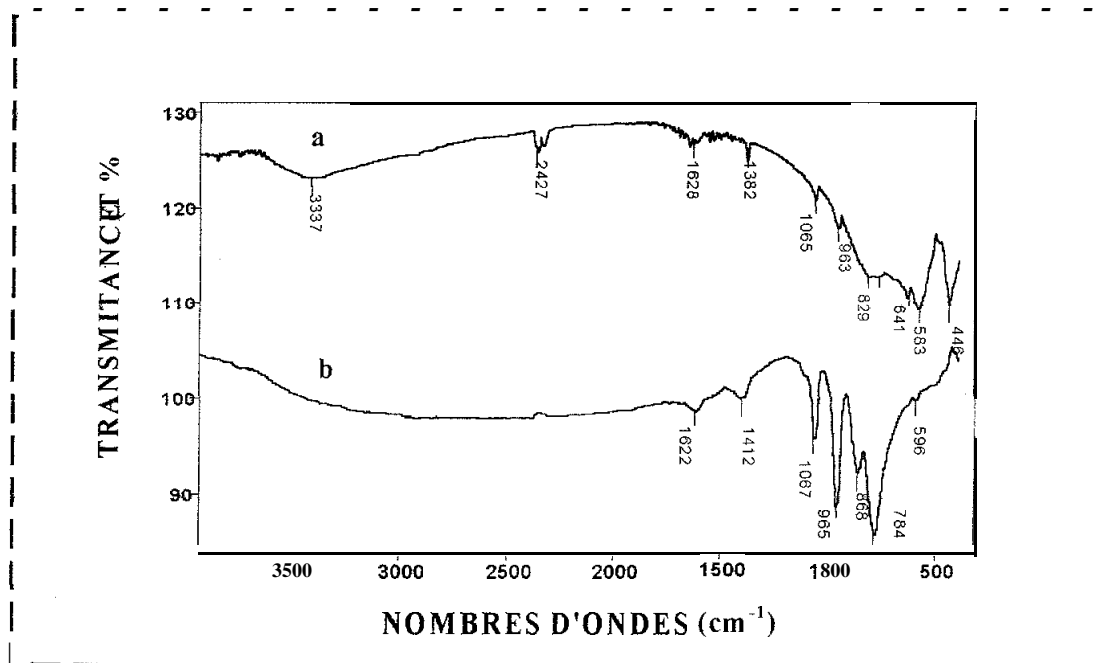


Figure III-4 : Spectres IR avant réaction du catalyseur, 20% PMo₁₂/α-Al₂O₃ (a) et de l'acide H₃PMo₁₂O₄₀ (b).

2- 2.c/ Catalyseurs supportés et modifiés:

Le spectre IR du catalyseur 20% ($\text{PMo}_{12}\text{-Co}$)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure 111-5-c) est différent de celui de 20% PMo_{12} / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure 111-5-b). Les deux bandes de vibration de l'acide (P -O, , M-O_d) ne sont pas observées sur le spectre IR contenant le cobalt La présence du cobalt se manifeste par l'existence de 2 bandes situées à 1628 et 1382 cm^{-1} Ces dernières se déplacent légèrement vers les hautes fréquences et leur intensité augmente lorsque le pourcentage en phase active croit (figure III-6). L'absence des bandes de vibration qui caractérisent l'acide PMo_{12} implique que le polyanion s'est décomposé. Cette décomposition est liée à la faible quantité d'acide sur le support, qui n'excède pas les 10% de la masse active.

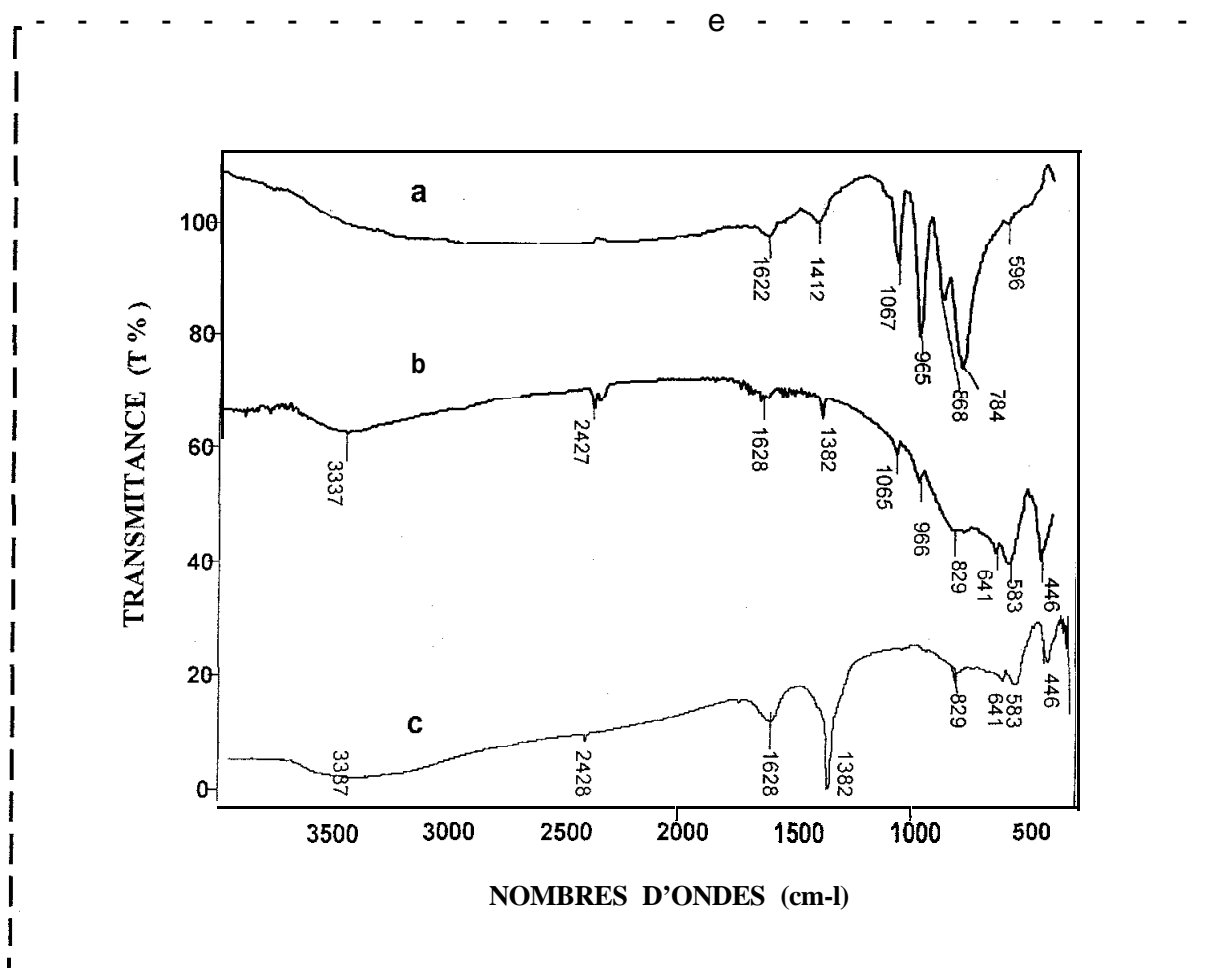
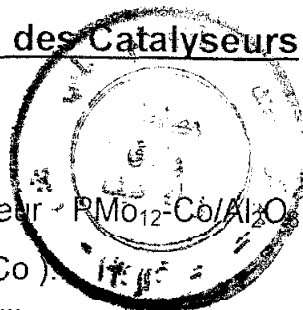


Figure III-5 : Spectres IR avant réaction des catalyseurs :
 (a) Acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (b) acide supporté 20% PMo_{12} / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,
 (c) 20% ($\text{PMo}_{12}\text{-Co}$)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



La figure III-6 représente les spectres IR du catalyseur $PMo_{12}-Co/\alpha-Al_2O_3$ pour les différents pourcentages de la phase active ($PMo_{12}-Co$). Les bandes situées à 1635 et 1389 cm^{-1} augmentent d'intensité lorsque le pourcentage croit, on peut les attribuer avec certitude à la présence du cobalt.

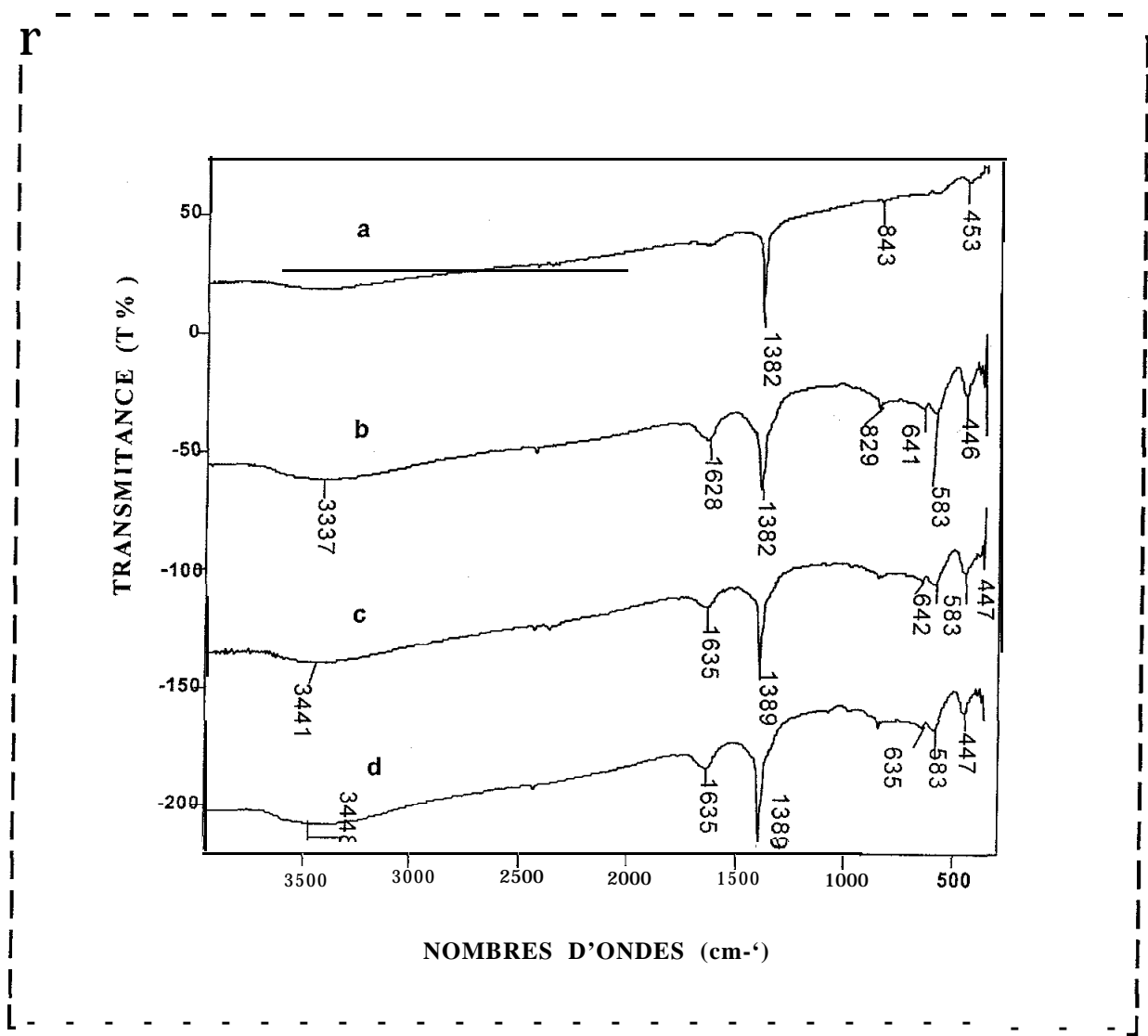


Figure III-6: Spectres IR avant réaction des catalyseurs: (a) 15% $(PMo_{12}-Co)/\alpha-Al_2O_3$, (b) 20% $(PMo_{12}-Co)/\alpha-Al_2O_3$, (c) 25% $(PMo_{12}-Co)/\alpha-Al_2O_3$, (d) 30% $(PMo_{12}-Co)/\alpha-Al_2O_3$.

Le tableau 111.7 résume les différentes fréquences des bandes de vibration du catalyseur 20% (PMo₁₂-Co)/α-Al₂O₃, avant (a) et après l'oxydation de l'éthane (b) et du propane (c) à 500°C.

Il ressort de ce tableau que les valeurs des fréquences attribuées au cobalt, dépendent de l'environnement de celui-ci, la différence entre les fréquences observées avant et après réaction est liée à la transformation des nitrates en oxydes à 500°C. Cette différence dépend de la nature de l'alcane

La figure III- 7 illustre l'évolution de la structure du solide 20% (PMo₁₂-Co)/α-Al₂O₃ après oxydeshydrogénation de l'éthane à 500 °C .

Tableau III.7 : Fréquences des bandes de vibration du catalyseur

20% (PMo₁₂-Co)/α-Al₂O₃ :

(a) avant réaction

(b) après la réaction d'oxydation de l'éthane : Tr= 500°C; C₂H₆/O₂= 5; m_{cat.} =0. 5 g

(c) après la réaction d'oxydation du propane : Tr= 500°C; C₃H₈/O₂= 2; m_{cat.} =0.5 g

Catalyseurs	Fréquences (cm ⁻¹)	Attribution aux bandes de vibration
20% (PMo ₁₂ -Co)/ α-Al ₂ O ₃ (a)	a/ 446, 583 ,641, 829 b/ 1382, 1628 ci 3692-3032	a/ α-Al ₂ O ₃ b/ M-NO ₃ ⁻ (liaison M-O) c/ O--H de l'alumine (hydroxyle lié)
20% (PMo ₁₂ -Co)/ αAl ₂ O ₃ (b)	a/ 464, 586, 631, 836 b/ 1382,1626 cl 2847, 2930 d/ 3692-3032	a/ α-Al ₂ O ₃ b/ liaison M-O c/ liaison O-H intramoléculaire (bandes larges chélates) d/ O--H de l'alumine (hydroxyle lié)
20% (PMo ₁₂ -Co)/ αAl ₂ O ₃ (c)	a/ 438, 579, 636, 829 b/ 1380, 1572 cl 2846,2929 d/ 3692-3032	a/ α-Al ₂ O ₃ b/ liaison M-O c/ liaison O--H intramoléculaire bandes larges =chélates) d/ O--H de l'alumine (hydroxyle lié)

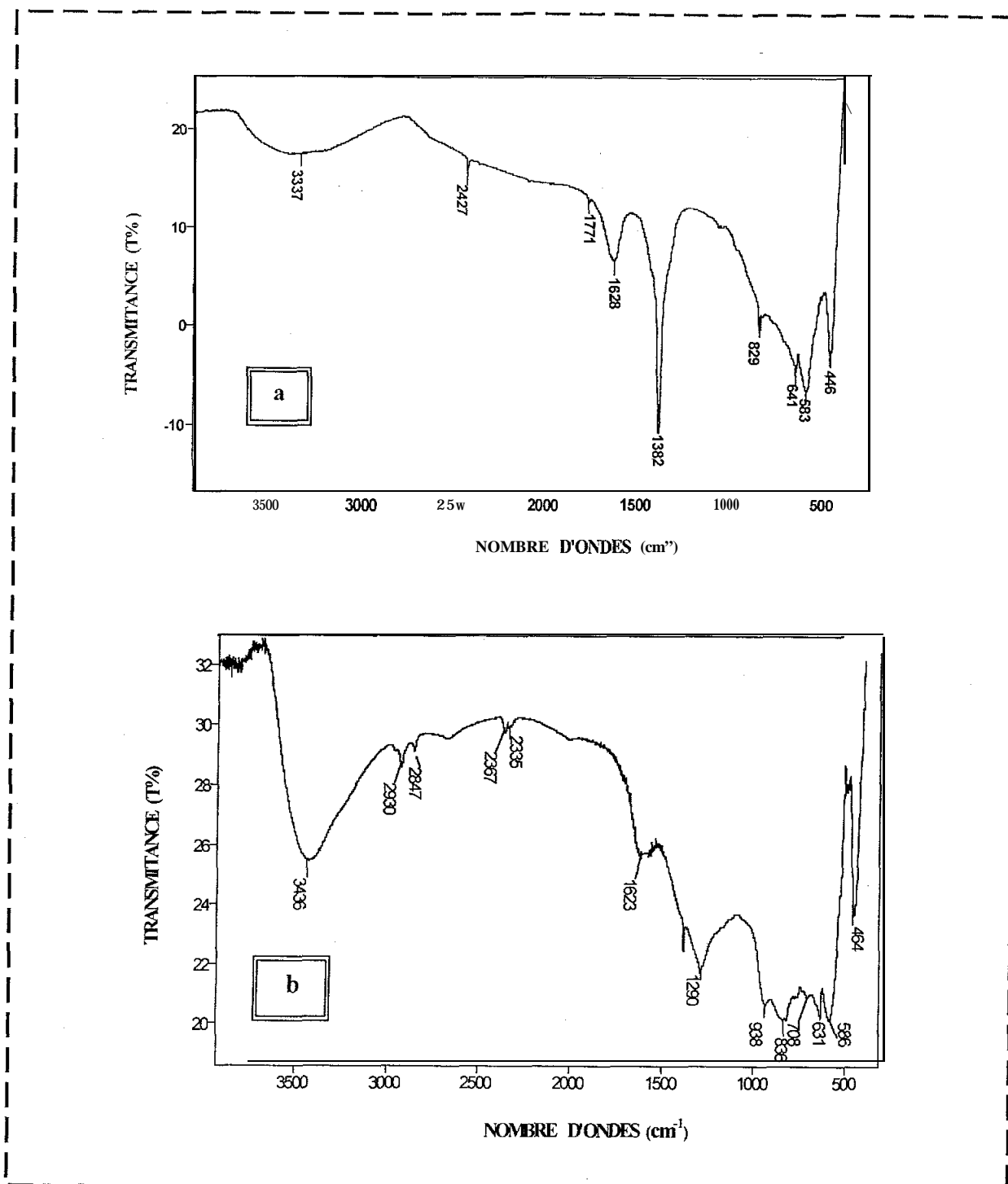


Figure III- 7 : Spectres IR des catalyseurs 20% (PMo₁₂-Co)/α-Al₂O₃ Avant (a) et après (b) oxydeshydrogénation de l'éthane à 500°C.

Chapitre III Préparation et Caractérisations des Catalyseurs

Le tableau III.8 donne les attributions des différentes bandes de vibration observées avant (a) et après (b) réaction d'oxydation du propane. La figure III-X représente les spectres IR des catalyseurs 20% (PMo₁₂-M)/ α -Al₂O₃ (avec M = Co, Ni, Fe) enregistrés avant réaction.

- Avant réaction, les trois spectres sont semblables et ne présentent qu'une faible différence due probablement à l'interaction PMo₁₂-métal-support
- Après réaction d'oxydation du propane à 500 °C, le tableau III.8 montre que la bande de vibration située vers 1620-1636 disparaît dans le cas des solides contenant le nickel et le fer. Ceci pourrait être attribuée à la formation des oxydes dans nos conditions réactionnelles.

Tableau III.8 : fréquences des bandes de vibration des catalyseurs

20% (PMo₁₂-M)/ α -Al₂O₃ (M= Co, Ni, Fe)

(a) avant réaction.

(b) après la réaction d'oxydation du propane Tr= 500°C; C₃H₈/O₂= 2;
m_{cat.}=0.5 g.

Catalyseurs	Fréquences (cm ⁻¹)	Attribution aux bandes de vibration
20%((PMo ₁₂ -Co)/ α -Al ₂ O ₃) (a)	a/ 446, 583, 641, 829 b/ 1382, 1628 c/ 3692-3032	a/ α -Al ₂ O ₃ b/ M-NO ₃ ⁻ (liaison M-O) c/ O-H de l'alumine (hydroxyle lié)
20% (PMo ₁₂ -Ni)/ α -Al ₂ O ₃ (a)	a/ 445, 586,631, 823 b/ 1380, 1630 c/ 3692-3032	a/ α -Al ₂ O ₃ b/ M-NO ₃ ⁻ (liaison M-O) c/ O-H de l'alumine (hydroxyle lié)
20%(PMo ₁₂ -Fe)/ α -Al ₂ O ₃ (a)	a/ 432, 580, 637, 829 b/ 1380, 1623 c/ 3692-3032	a/ α -Al ₂ O ₃ b/ M-NO ₃ ⁻ (liaison M-O) c/ O-H de l'alumine (hydroxyle lié)
20%(PMo ₁₂ -Co)/ α -Al ₂ O ₃ (b)	a/ 438, 579, 636, 829 b/ 1380, 1572 c/ 2846,2929 d/ 3692-3032	a / α -Al ₂ O ₃ b/ liaison M-O c/ liaison O-H intramoléculaire (bandes larges =chélates) d/ O-H de l'alumine (hydroxyle lié)
20% (PMo ₁₂ -Ni)/ α -Al ₂ O ₃ (b)	a/ 445, 586, 636, 823 b/ 1380 c/ 3692-3032	a/ α -Al ₂ O ₃ b/ M-O c/ O-H de l'alumine (hydroxyle lié)
20%(PMo ₁₂ -Fe)/ α -Al ₂ O ₃ (b)	a/ 445, 586, 637, 817 b/ 1380 c/ 3692-3032	a/ α -Al ₂ O ₃ b/ M-O c/ O-H de l'alumine (hydroxyle lié)

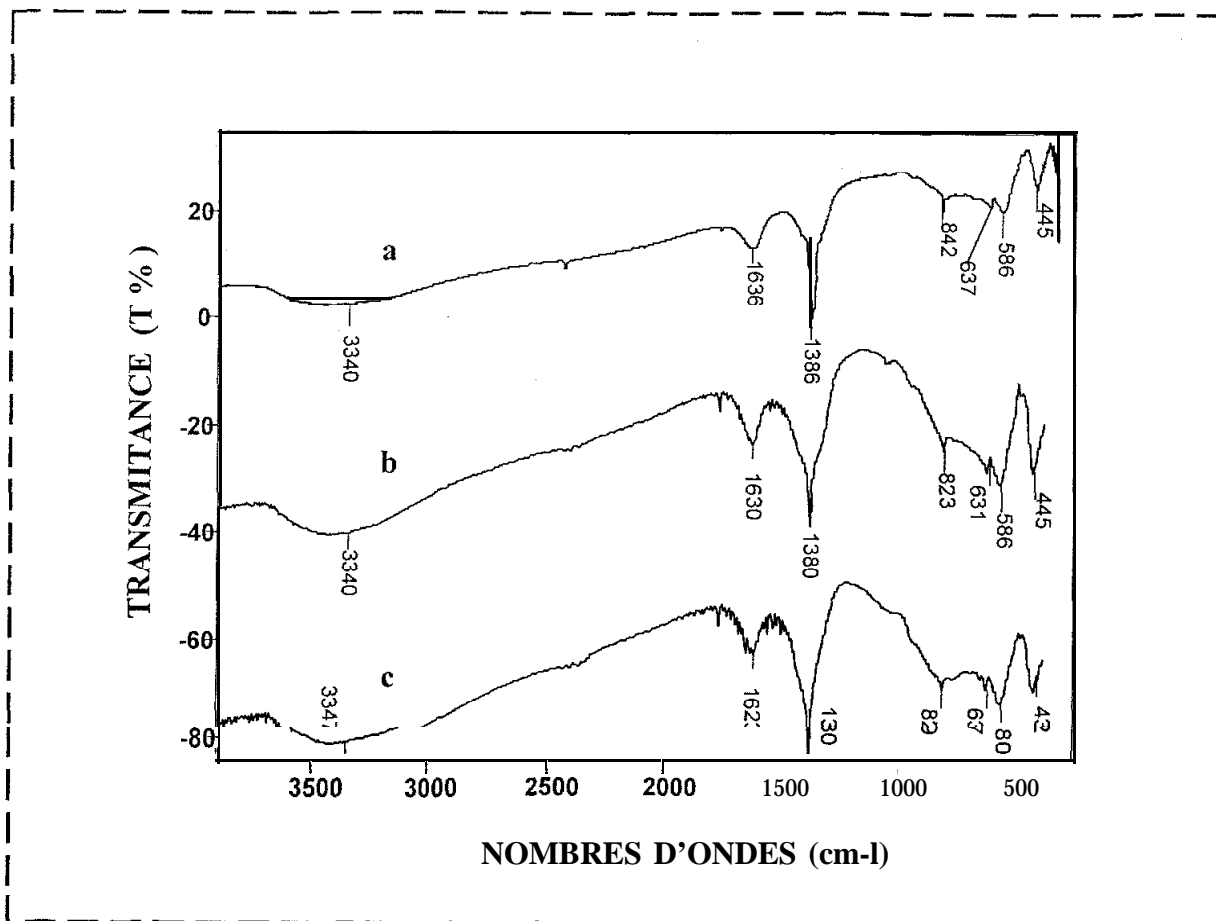


Figure III- 8 : Spectres IR des catalyseurs : (a) 20% (PMo₁₂-Co)/ α -Al₂O₃
 (b) 20% (PMo₁₂-Ni)/ α -Al₂O₃, (c) 20% (PMo₁₂-Fe)/ α -Al₂O₃ avant réaction .

L'analyse par spectroscopie IR des catalyseurs supportés et des catalyseurs supportés-modifiés avant et après réaction de déshydrogénation de l'éthane et du propane a montré que l'hétéropolyanion PMo₁₂O₄₀³⁻ n'est conservé après imprégnation du support que si le pourcentage de l'acide est élevé. L'espèce PMo₁₂ intervient comme précurseur du catalyseur dans la réaction d'oxydéshydrogénation des alcanes.

2- 3. Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X :

Les résultats des analyses obtenues par diffraction des rayons X sont illustrés sur les figures III- 9 à III- 11 , qui représentent les diffractogrammes de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ massique avant réaction (fig. III- 9), de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ supporté à 20% sur Al_2O_3 avant réaction (fig. III- 10-a) ou sur TiO_2 avant réaction (fig. III- 10-b) et de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ supporté à 20% sur Al_2O_3 et modifié par le cobalt avant et après réaction d'oxydéshydrogénation de l'éthane à 500 °C (fig. III- 1 la, 11 b). Les diffractogrammes des autres catalyseurs étudiés sont donnés en annexe. Pour l'ensemble des catalyseurs, les spectres RX montrent des solides bien cristallisés.

2- 3.a/ Catalyseur massique :

La figure III- 9 représente le spectre RX de la structure triclinique de l'acide molybdophosphorique ($H_3PMo_{12}O_{40}, 13 H_2O$). Son domaine est compris entre $2^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ et les raies les plus intenses sont situées entre $25^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$.

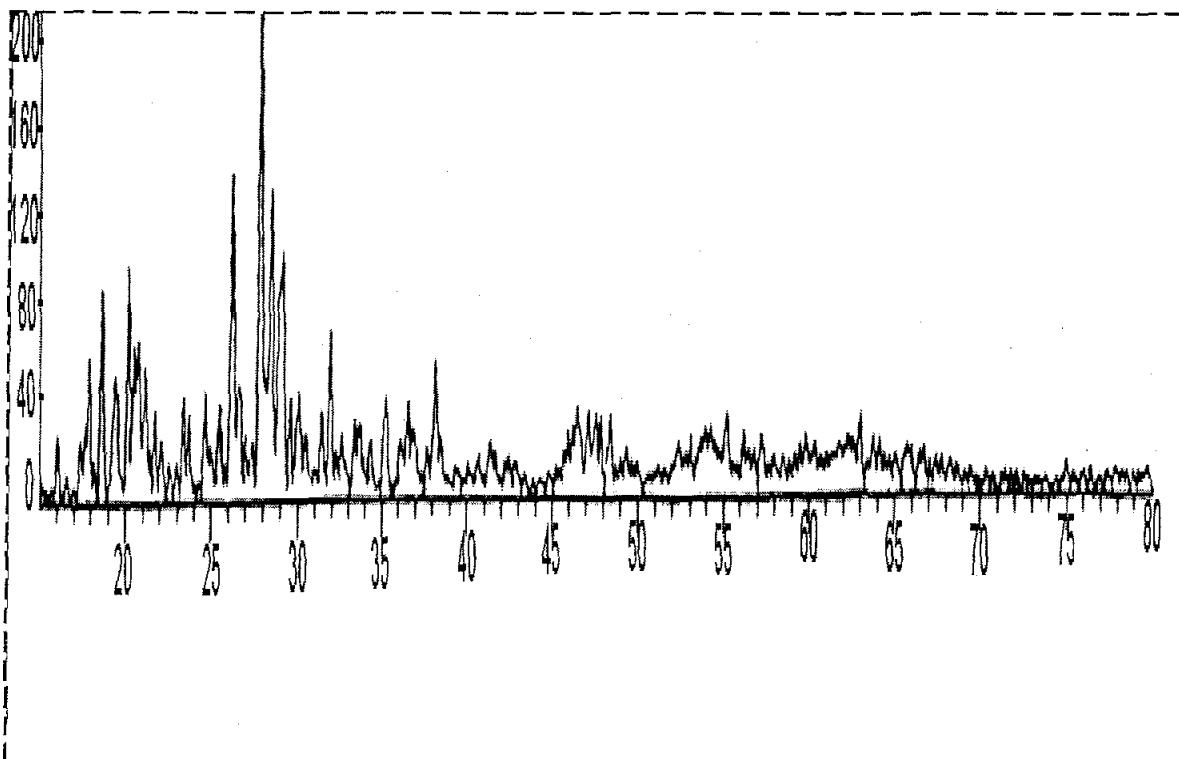


Figure III- 9 : Diffractogramme de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ avant réaction.

2- 3.b/ Catalyseurs supportés :

Les diffractogrammes de $\text{PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{PMo}_{12}/\text{TiO}_2$ (20%) avant réaction ne mettent en évidence que des phases cristallisées correspondant aux supports. Les raies principales de l'acide ne sont pas observées, alors qu'en spectroscopie IR certaines bandes de vibration de l'acide apparaissent bien que leur intensité soit très faible

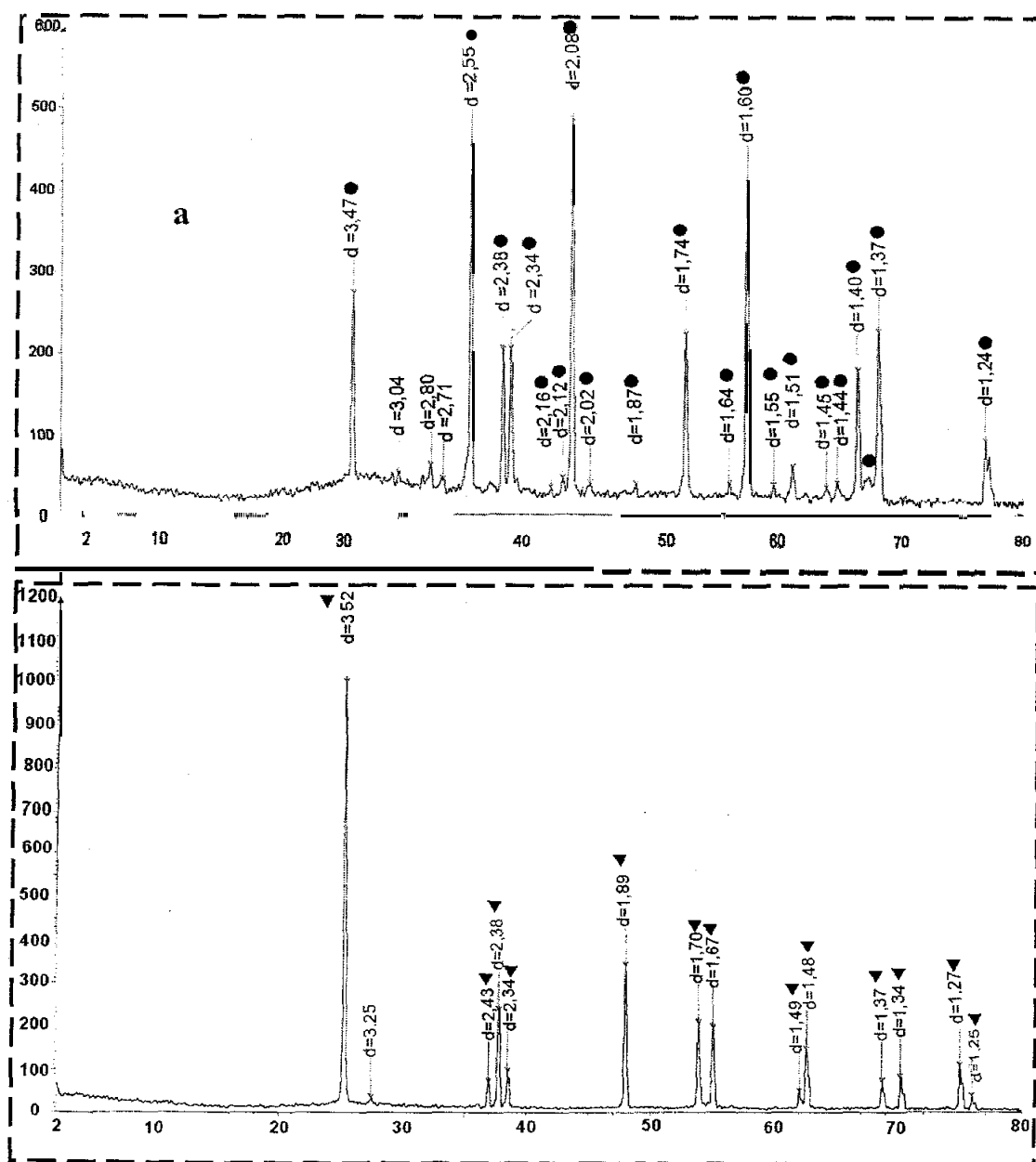


Figure III-10: diffractogrammes des catalyseurs supportés:

(a) $20\% \text{PMo}_{12}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et (b) $20\% \text{PMo}_{12}/\text{TiO}_2$ avant réaction

{ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ● , TiO_2 : ▼ }.

2- 3.c/ Catalyseurs supportés-modifiés :

Pour le catalyseur 20% (PMo₁₂-Co)/ α -Al₂O₃ (fig. III- 1 I-a), l'analyse par DRX a été effectuée avant et après réaction. Sur le spectre RX, enregistré avant réaction, seules les raies correspondant au support α -Al₂O₃ et au nitrate de cobalt sont observées. Les raies de l'acide H₃PMo₁₂O₄₀ n'apparaissent pas sur le spectre.

Ces observations rejoignent celles faites en spectroscopie IR à savoir que l'acide s'est décomposé après imprégnation

Après réaction à 500°C (fig. III- 1 I-b) nous observons, l'apparition de nouvelles phases MoO₃, P₂O₅, CoO₂. La présence de ces phases est une indication de la décomposition de l'hétéropolyanion.

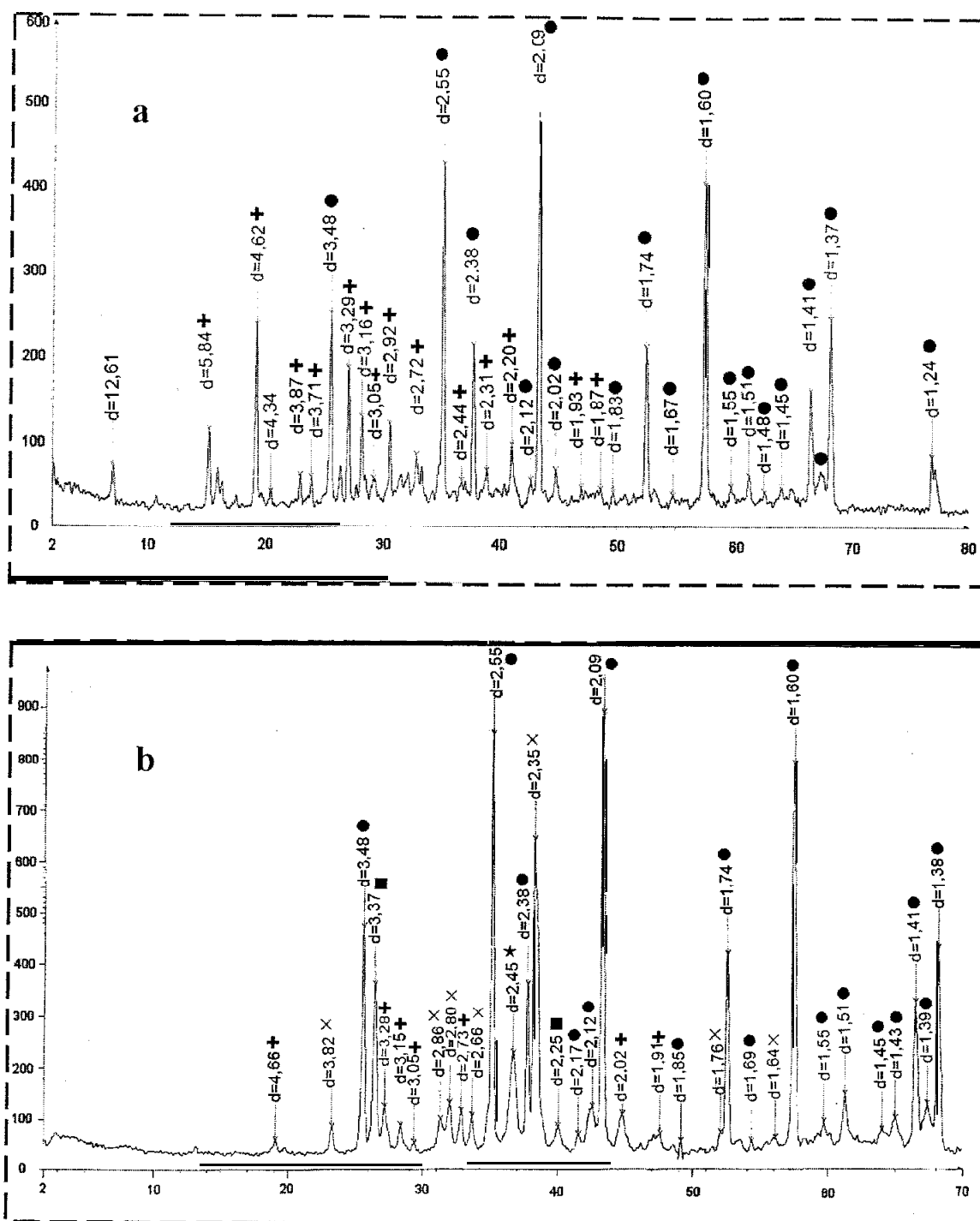


Figure III- 11: diffractogrammes du catalyseur 20% ($PMo_{12}Co$)/ $\alpha-Al_2O_3$ avant (a) et après (b) réaction d'oxydation de l'éthane, $T_p = T_r = 500^\circ C$,

$$Dr (l/h) = 2, m_{cata} = 0.5 g, C_2H_6 / O_2 = 5,$$

{ ● : $\alpha-Al_2O_3$, + : Co, X : MoO_3, P_2O_5 ; ■, CoO: ★ }.

Sur la figure III- 12 , enregistrée après réaction de déshydrogénation de l'éthane à 590°C , nous constatons que les raies des phases oxydes deviennent plus intenses

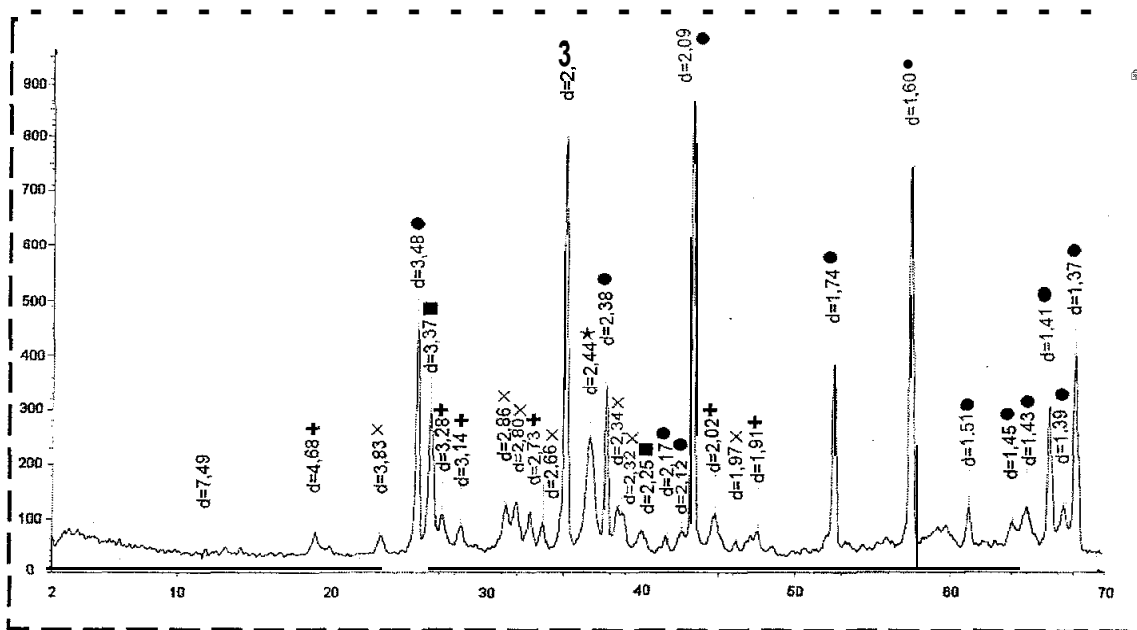


Figure III- 12: diffractogramme du catalyseur 20% (PMo₁₂-Co)/α-Al₂O₃ après réaction de déshydrogénation de l'éthane ,
 Tp=Tr= 590°C, Dr (l/h) = 2, m_{cata} =0.5 g , C₂H₆/ O₂ = 5,
 {● : α-Al₂O₃, + : Co, X : MoO₃, P₂O₅:■, CoO: ★}.

- Les diffractogrammes des catalyseurs 20% (PMo₁₂-Co)/α-Al₂O₃ (figure III- 1 1- a), 20% (PMo₁₂-Ni)/α-Al₂O₃ (III- 13) et 20% (PMo₁₂-Co)/α-Al₂O₃ (III- 14), enregistrés avant réaction, mettent en évidence les raies correspondant aux trois métaux Co, Ni et Fe dans le domaine 2° ≤ 2θ ≤ 50°. Ce domaine masque celui des raies caractéristiques de l'acide H₃PMo₁₂O₄₀ (2° ≤ 2θ ≤ 40°) ce qui rend difficile leur observation.

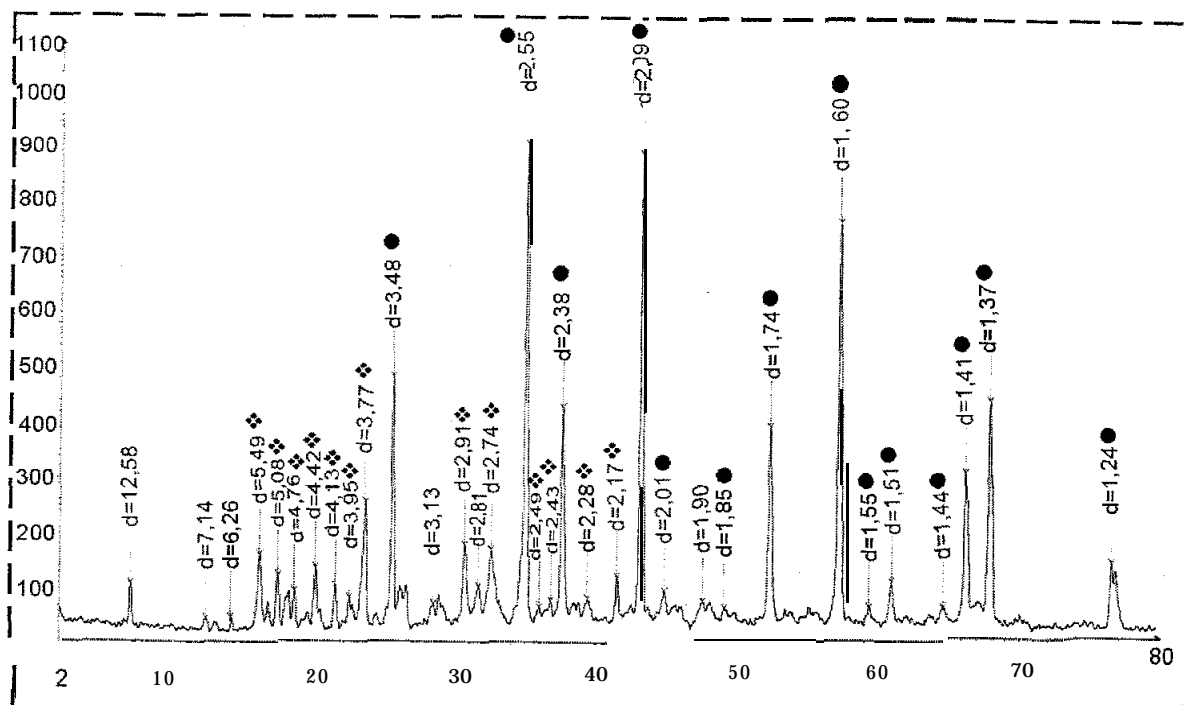


Figure III- 13: diffractogramme du catalyseur 20% (PMo₁₂-Ni)/ α -Al₂O₃

avant réaction { ● : α -Al₂O₃, ◆ : Ni}.

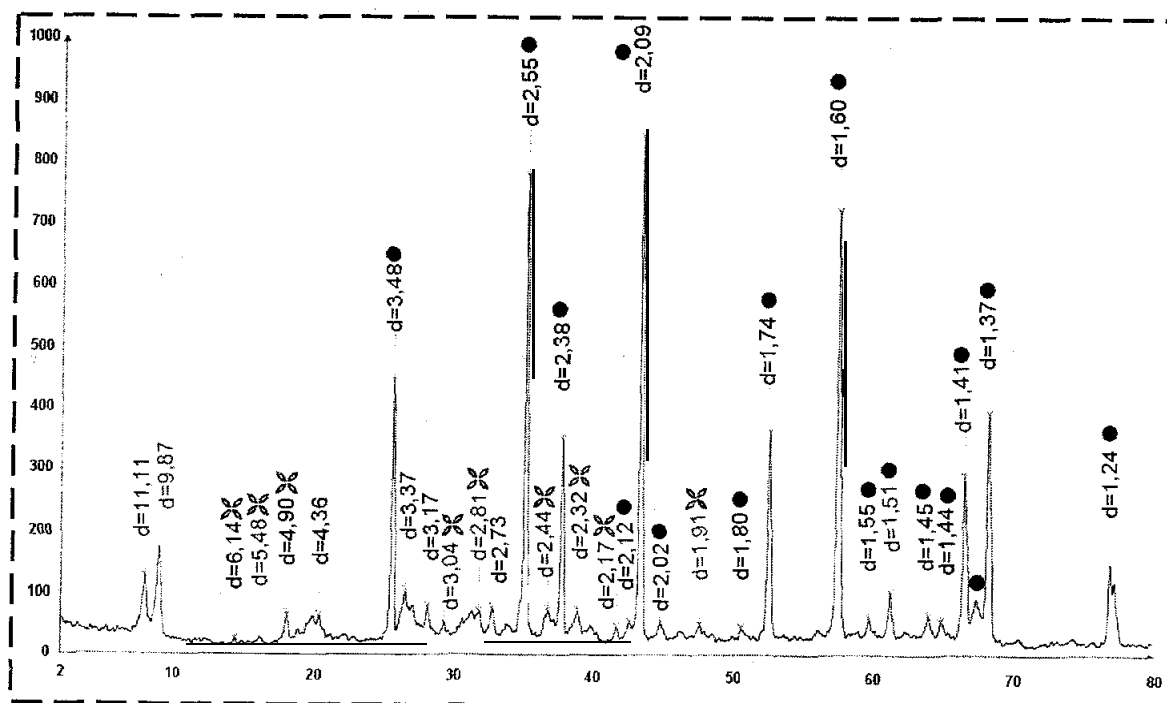


Figure III- 14: diffractogramme du catalyseur 20% (PMo₁₂-Fe)/ α -Al₂O₃

avant réaction { ● : α -Al₂O₃, ☘ : Fe}.

2- 4. Test d'acidité des HPA par chimisorption d'ammoniac:

Le test d'acidité a été effectué sur les catalyseurs supportés et supportés-modifiés avant réaction

La figure (III- 15) représente le nombre de moles d'ammoniac désorbées en fonction de la température. Les résultats obtenus montrent que la quantité d'ammoniac adsorbée par les catalyseurs est très faible , elle varie entre $1,5 \cdot 10^{-5}$ et $6 \cdot 10^{-5}$ moles /g de catalyseur à la température ambiante . L'allure des courbes de désorption de NH_3 est la même pour tout les catalyseurs, cependant le solide contenant le fer se distingue des autres catalyseurs par son acidité relativement plus élevée. Sur les catalyseurs supportés, NH_3 désorbe vers les basses températures tandis que sur les catalyseurs supportés-modifiés, la désorption de NH_3 nécessite des températures plus élevées. Ces résultats indiquent que :

acidité ($\text{PMo}_{12}\text{-M/support}$) > acidité ($\text{PMo}_{12} / \text{support}$)

acidité ($\text{PMo}_{12}\text{-M/ } \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) > acidité ($\text{PMo}_{12} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) , acidité ($\text{PMo}_{12}/\text{TiO}_2$)

Pour les catalyseurs $\text{PMo}_{12}\text{-M/ } \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'acidité dépend de la nature du cation métal M. elle varie dans l'ordre:

acidité (Fe) > acidité (Ni) > acidité (Co)

Ces résultats suggèrent que l'interaction entre l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et le support est très importante , ce qui entraîne une très faible disponibilité des sites acides de Bronsted à la surface du catalyseur L'acidité supérieure de ($\text{PMo}_{12}\text{-M} / \text{Al}_2\text{O}_3$) par rapport à celle de $\text{PMo}_{12} / \text{Al}_2\text{O}_3$ est liée à la présence des sites acides de Lewis des ions de transitions (Ni^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}) qui s'ajoutent à ceux résiduels de l'acide PMo_{12} . La figure III-16 illustre la comparaison entre l'adsorption de NH_3 sur les sites acides de Lewis [= des sites métal-cation (Me)] et l'adsorption sur ceux de Bronsted [= des groupes Hydroxyliques].

L'acidité élevée du catalyseur $\text{PMo}_{12}\text{-Fe} / \text{Al}_2\text{O}_3$ est liée à la charge +3 de Fe

Chapitre III Préparation et Caractérisations des Catalyseurs

L'importance de l'interaction entre le support et l'hétéropolyacide modifie les propriétés acides de la phase active. La présence des éléments de transition renforce le caractère acide du catalyseur.

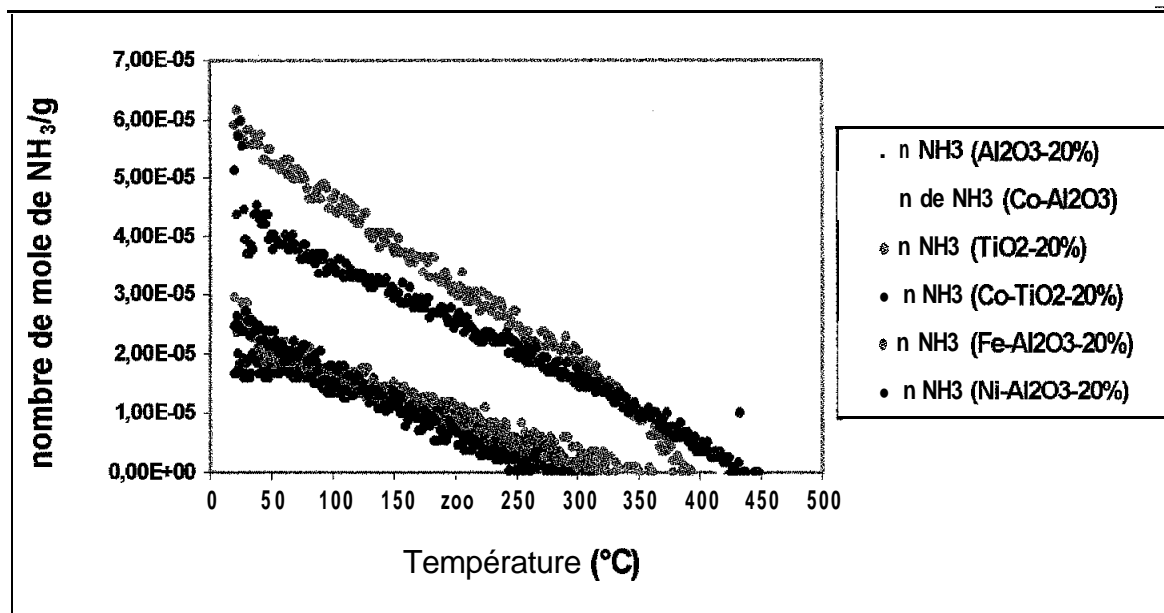


Figure III- 15 : Mesure d'acidité par chimisorption d'ammoniac: variation du nombre de moles d'ammoniac **désorbées** en fonction de la température sur /es catalyseurs **supportés** et **supportés-modifiés**.

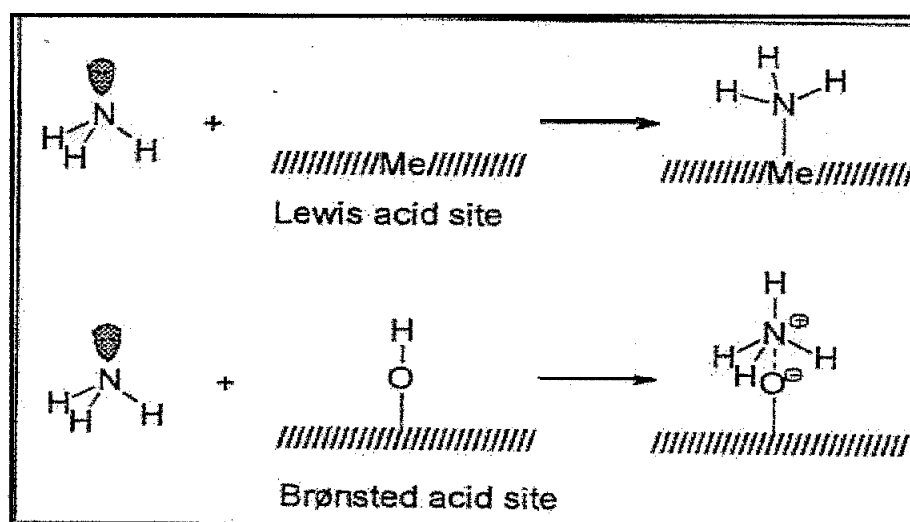


Figure III- 16 : Comparaison entre les adsorptions d'ammoniac sur les sites acides de Lewis (Me : métal) et sur les sites acides de Brønsted (groupe hydroxylique).

Conclusion:

Les caractérisations des catalyseurs à base de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ à l'état supporté et supporté-modifié (par ajout d'ions de métaux de transition: Co, Ni, Fe) par spectroscopie IR, diffraction des rayons X, surfaces spécifiques (par la méthode BET) et mesures d'acidité (par thermodesorption d'ammoniac), nous a permis de mettre en évidence :

- pour les catalyseurs supportés, la destruction de la structure de Keggin pour des pourcentages en phase active PMo_{12} ou $PMo_{12}-M$ < à 20%.
- une perte des propriétés acides pour les catalyseurs modifiés.
- La spectroscopie IR nous a permis de vérifier la pureté et la structure de nos échantillons.

Références:

- [1] **C. Rabia** : Thèse de doctorat , Université U.S.T.H.B d'Alger (1992).
- [2] **C. Rabia, M.M. Bettahar , S. Launey , G. Herve, M. Fournier**, J. Chem. Phys., 92, (1995) 1442.
- t-31 [3] **N. Mizuno, M. Tateishi , M. Iwamoto**, App. Catal. A : General ,128, (1995) L 165-L 170.
- [4] **J.B. Moffat**, App. Catal. A : General ,146, (1996) 65-86.

Chapitre IV :

Réactivité des Catalyseurs

1 - introduction:

L'oxydation sélective du propane en présence d'oxygène moléculaire et la déshydrogénation oxydante de l'éthane en présence d'air, ont été réalisées sur deux séries de catalyseurs à base de l'acide 12-molybdophosphorique $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ (noté PMo_{12}):

- Catalyseurs supportés: X% PMo_{12} /supports (support = TiO_2 -Anatase et $\alpha-Al_2O_3$ alpha corundum).
- Catalyseurs supportés- modifiés: X% (PMo_{12} -M) /supports (M= Ni , Fe , Co).

Les mesures d'activité de ces catalyseurs ont été effectuées en fonction de la température de réaction et de prétraitement, de la composition du mélange réactionnel (alcane/ O_2) et de celle du catalyseur (pourcentage de la phase active et nature de l'élément métallique M).

2 - Conditions expérimentales pour la mise en œuvre des deux réactions:

Pour une meilleure comparaison des résultats de la réactivité obtenus dans l'oxydation ménagée de l'éthane ($C_2H_6 + air$) et du propane ($C_3H_8 + O_2 + N_2$), nous avons fixé les conditions réactionnelles comme suit:

2- 1- Réaction $C_2H_6 + \text{air}$:

Température de prétraitement = Température de Réaction	Tp = Tr (°C)	350 / 380 / 410 / 450 / 470 / 500 / 530/ 560 / 590 / 620 / 650
Pression	P (atm)	1
Débit gazeux de prétraitement	Dp (l/h)	1
Temps de prétraitement	(heures)	15
Débit gazeux de Réaction	Dr (l/h)	2 / 3 / 6,8 / 7 / 7,8 / 9
Rapport C_2H_6 / O_2	R	II 1,5 / 2 / 3,5 / 5 / 10
Masse du catalyseur	m _{cata} (g)	0,2 / 0,5 / 0,8 / 1,1 / 1,4 / 1,7 / 2

2- 2- Réaction $C_3H_8 + O_2 + N_2$:

Température de prétraitement = Température de Réaction	Tp = Tr (°C)	350 / 400 / 450 / 500
Pression	P (atm)	1
Débit gazeux de prétraitement	Dp (ml / mn)	60
Temps de prétraitement	(heures)	3,30
Débit gazeux de Réaction	Dr (ml/mn)	30 / 40 / 50 / 60 / 70
Rapport C_3H_8 / O_2	R	1 / 1,5
Masse du catalyseur	m _{cata} (g)	0,2 / 0,5 / 1 / 1,5

3- Exploitation des résultats: méthodes de calculs

Pour quantifier les résultats des tests catalytiques nous avons utilisé les définitions suivantes:

• **Conversion de l'alcane :**

La conversion ou taux de transformation globale (TTG) est le rapport du nombre de moles de l'alcane C_nH_{2n+2} transformé sur le nombre de moles de l'alcane C_nH_{2n+2} introduit dans le réacteur.

$$\% \text{ CONV} = \frac{\text{Nombre de moles d'alcane } C_nH_{2n+2} \text{ transformé}}{\text{Nombre total de moles d'alcane } C_nH_{2n+2} \text{ introduit}} \times 100$$

• **Taux de transformation en composé " i " (TTi) ou rendement:**

Le taux de transformation en composé " i " (TTi) est le rapport du nombre de moles d'alcane C_nH_{2n+2} transformé en produits " i " sur le nombre de moles d'alcane C_nH_{2n+2} introduit.

$$\% \text{ TTi} = \frac{\text{Nombre de moles d'alcane } C_nH_{2n+2} \text{ transformé en } \langle\langle i \rangle\rangle}{\text{Nombre total de moles d'alcane } C_nH_{2n+2} \text{ introduit en } \langle\langle i \rangle\rangle} \times 100$$

• **Sélectivité :**

La sélectivité d'un catalyseur en un produit " i " est définie comme étant le rapport entre le nombre de moles d'alcane C_nH_{2n+2} transformé en produits " i " et le nombre total de moles d'alcane C_nH_{2n+2} transformé en produits.

$$\% \text{Sélectivité} = \frac{\text{Nombre de moles de } C_n H_{2n+2} \text{ transformé en } \langle\langle i \rangle\rangle}{\text{Nombres total de moles de } C_n H_{2n+2} \text{ transformé en produits}} \times 100$$

- Dépôt de coke:

La quantité de coke formée durant la réaction est calculée à partir des taux de transformation Elle est donnée par la relation suivante:

$$\% \text{COKE} = \% \text{TTG} - \sum \% \text{TTi}$$

4- 1- La déshydrogénation oxydante de l'éthane:

Nous avons étudié l'oxydation ménagée de l'éthane en faisant varier la température de réaction (T_r), la composition du système catalytique (pourcentage de la phase active ($X\%$), nature de l'élément métallique: Co, Ni, Fe, nature du support: TiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$, masse du catalyseur: $m_{cat.}$), le débit gazeux du mélange réactionnel (D_r) ou le temps de contact ($\tau_{cont.}$) et enfin la composition du mélange réactionnel (rapport : éthane/oxygène).

4- 1 .a / Effet de la température de réaction sur l'activité catalytique du catalyseur 20% PMo_{12} - Co / $\alpha-Al_2O_3$:

L'effet de la température de réaction sur l'activité catalytique du solide 20% PMo_{12} - Co / $\alpha-Al_2O_3$ a été réalisée à la pression atmosphérique, sur 0.5 gramme de catalyseur dans le domaine de températures 350-650°C et avec un rapport C_2H_6/O_2 égal à 5. Les résultats sont portés sur les figures (IV-1) et (IV-2)

Sur la figure (IV-1) nous avons porté l'évolution de la sélectivité en fonction de la température de réaction entre 350 et 650°C.

Jusqu'à 590 °C, la réaction est très sélective et conduit exclusivement à la formation de l'éthylène. Par contre à partir de 620°C lorsque l'oxygène est totalement consommé, les réactions de craquage (déshydrogénation sans oxygène avec rupture de la liaison C-H) conduisant à la formation de CH₄ et de combustion produisant les oxydes de carbone (CO + CO₂) deviennent très importantes. Ce changement d'activité, quand la température augmente, peut s'expliquer par un changement du mécanisme réactionnel dû probablement à une évolution des propriétés acide-basiques et redox du catalyseur sous l'effet des conditions réactionnelles. La chute de la sélectivité en éthylène et l'augmentation rapide des produits de craquage et de combustion laissent suggérer que ces derniers proviennent de l'éthylène qui est plus réactif que l'éthane.

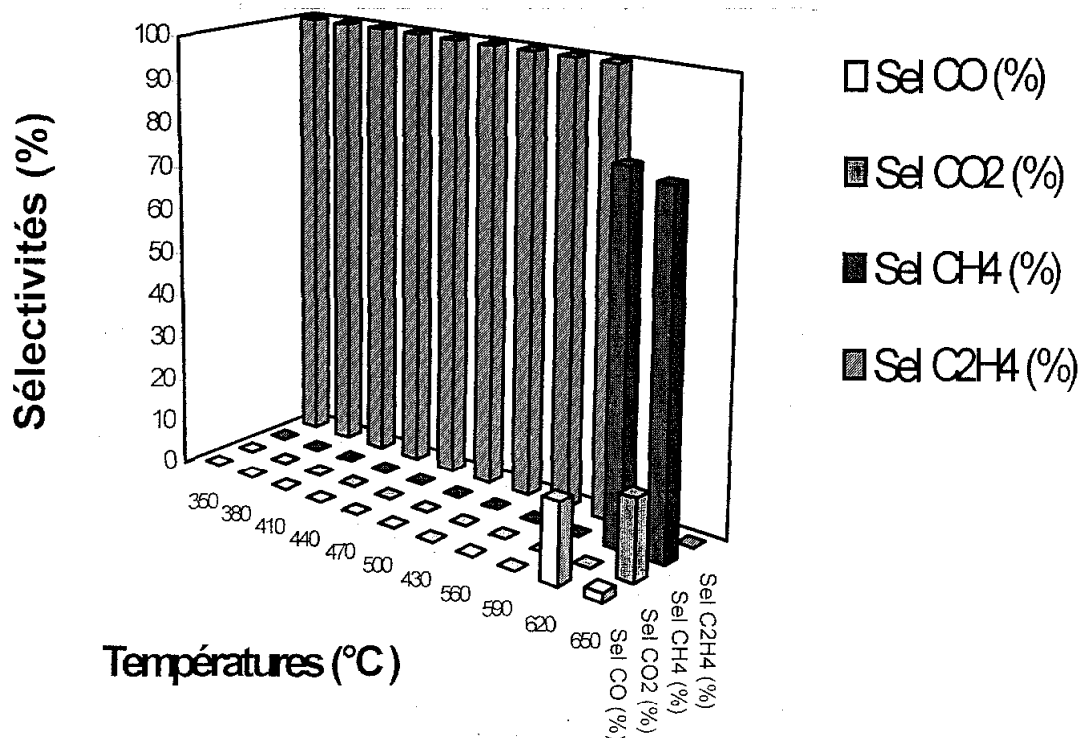


Figure IV-1 : Variation de la sélectivité en fonction de la température de réaction: catalyseur 20% PMO₁₂ - Co / α -Al₂O₃, C₂H₆/ O₂=5, m_{cat.}=0,5 g.

- La figure (IV-2) représente la variation de la conversion de C_2H_6 en fonction de la température de réaction. Elle permet de constater que le catalyseur est très peu actif dans le domaine de températures 350-590°C. En effet la plus haute conversion de l'éthane observée, dans ce domaine, n'excède pas 5%. Ce résultat rejoint celui de J.B. Moffat qui obtient une conversion de l'éthane de l'ordre de 3% sur le catalyseur: (20%) $H_3PMo_{12}O_{40}/SiO_2$ à 500°C [1]. En revanche à partir de 620°C, la conversion subit une augmentation considérable, elle atteint 99% à 650°C. L'augmentation de la conversion avec la température pourrait s'expliquer par une réduction du molybdène ($Mo^{III} \rightarrow Mo^V \rightarrow Mo^{IV}$). Le molybdène Mo^{IV} a été cité dans la littérature par de nombreux auteurs comme étant l'espèce active dans la transformation des hydrocarbures [2-5]. La réductibilité d'un solide est une propriété importante pouvant être liée à son activité catalytique. Les systèmes catalytiques, facilement réductibles, présentent, à leur surface, de l'oxygène faiblement lié. Cet état de surface rend l'activation de l'éthane plus aisée.

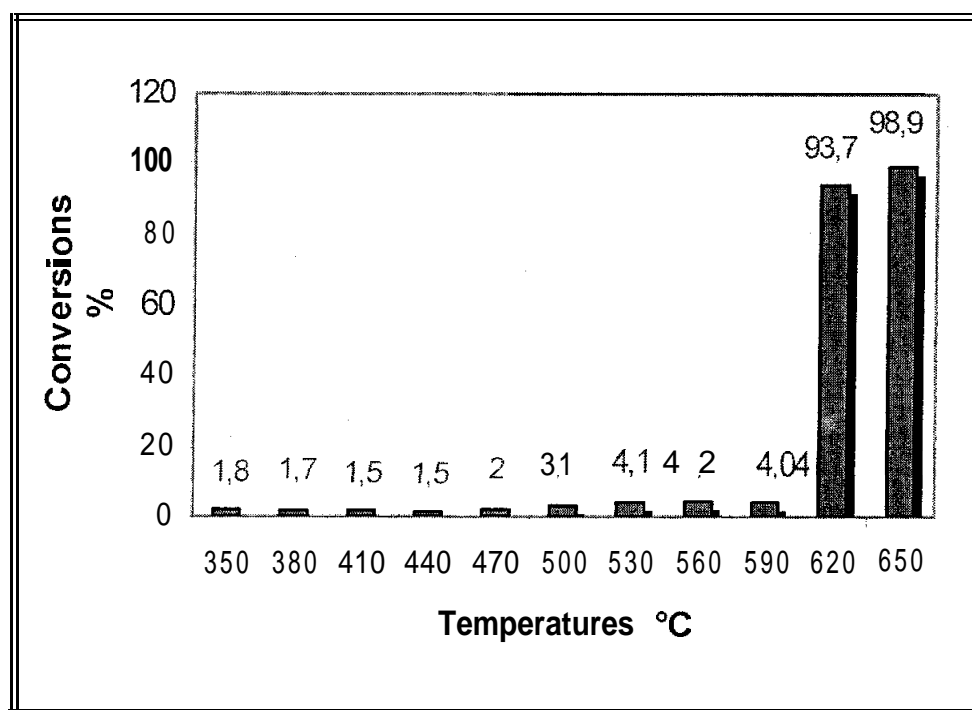


Figure IV-2 : Variation de la conversion de C_2H_6 en fonction de la température de réaction: catalyseur 20% $PMo_{12} - Co / \alpha-Al_2O_3$, $C_2H_6 / O_2 = 5$, $m_{cat.} = 0,5 g$.

4- 1 .b / Effet du pourcentage de la phase active:

L'influence du pourcentage de la phase active sur les performances catalytiques du solide X% ($\text{PMo}_{12} - \text{Co}$) / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X=15-30) a été effectuée à 500°C avec un rapport $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=5$. L'effet de ce facteur sur la conversion de l'éthane et sur la sélectivité en éthylène est illustré sur la figure (IV-3). L'activité catalytique du solide est très peu affectée par la variation de ce paramètre. En effet, la conversion subit une légère diminution (3,1- 1,8 %) et la sélectivité en éthylène reste constante et égale à 100% quand le pourcentage de la phase active augmente de 15 à 30%. Cette diminution de la conversion pourrait s'expliquer par une mauvaise dispersion de la phase active ($\text{PMo}_{12} - \text{Co}$). Quand le pourcentage de la phase active augmente (15 à 30%), la surface spécifique du solide augmente de 15,4 à 22,9 à m^2/g .

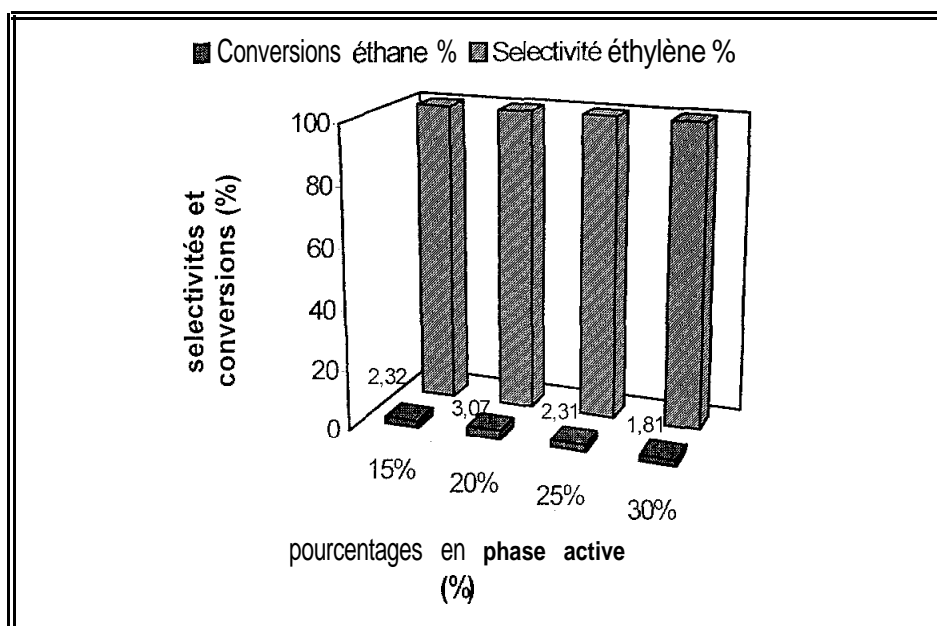


Figure IV-3 : Performances catalytiques du catalyseur ($\text{PMo}_{12} - \text{Co}$) / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction du pourcentage X% de la phase active $\text{PMo}_{12} - \text{Co}$:

$$T_r = 500^\circ\text{C}, \text{C}_2\text{H}_6 / \text{O}_2 = 5, m_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g.}$$

4- 1 .c / Influence de l'ajout métallique sur l'activité du catalyseur

20% (PMo₁₂ - M) /α-Al₂O₃ (M= Co, Ni, Fe) :

Le rôle de l'ajout métallique, sur l'oxydation de l'éthane, a été examiné sur le solide 20% (PMo₁₂ - M) /α-Al₂O₃ (M= Co, Ni, Fe) dans les conditions suivantes : T_r =500°C, C₂H₆/O₂ = 5, m_{cat.} = 0,5 g. Le tableau (IV.1) résume les résultats obtenus. L'introduction de l'ion métallique M au système catalytique 20% PMo₁₂ /α-Al₂O₃ améliore légèrement la conversion de l'éthane (de 0,5 à 3%). Cette amélioration pourrait s'interpréter par une interaction entre l'élément M et l'hétéropolyacide ou le support. Par ailleurs, il a été rapporté que l'activité catalytique des hétéropolyanions est due à leur caractère bifonctionnel (acide-basique et rédox). Ainsi l'activation des réactifs et leur oxydation nécessitent à la fois la présence de sites acides et de sites basiques à la surface du solide [6-9].

Dans le cas de nos catalyseurs, l'ion métallique M, pourrait contribuer à l'activation de l'éthane en fournissant les sites acide de Lewis nécessaires. L'oxydation de l'hydrocarbure dépend également de la force de la liaison métal- oxygène.

Sur les trois catalyseurs la conversion, comprise entre 1,5 et 3%, reste faible dans nos conditions réactionnelles La plus faible activité est observée en présence du fer.

Sur les trois solides la réaction est très sélective et ne conduit qu'à un seul produit. En présence des catalyseurs 20% (PMo₁₂ - Co) /α-Al₂O₃ et 20% (PMo₁₂ - Ni) /α-Al₂O₃ contenant respectivement le cobalt et le nickel, la transformation de l'éthane conduit exclusivement à la formation de l'éthylène par déshydrogénation oxydante de l'alcane. Par contre sur le catalyseur à base de fer 20% (PMo₁₂ -Fe) /α-Al₂O₃, le craquage remplace l'oxydéshydrogénation de l'éthane. La réaction produit du méthane avec 100% de sélectivité. Le caractère particulier de ce système catalytique peut être en relation avec ses propriétés acides. En effet les mesures d'acidité par adsorption de l'ammoniac, effectuées sur ce catalyseur (figure III- 15 , chapitre III) , ont montré qu'il présente le caractère acide le plus marqué ce qui favoriserait la réaction de craquage

Il a été observé par plusieurs auteurs que la formation des alcènes est favorisée sur les sites basiques ou neutres [10] et que la présence d'un ion d'un métal de transition peut altérer les propriétés rédox du molybdène [1,11]. Dans le cas de nos systèmes catalytiques 20% ($\text{PMo}_{12}\text{-M}$)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, seule la présence du fer semble affecter fortement les propriétés acide et rédox du catalyseur

Tableau IV.1: Influence de l'ajout métallique sur les performances des catalyseurs 20% $\text{PMo}_{12}\text{-M}$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M= Co, Ni, Fe:) $T_r = 500^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 5$, $m_{\text{cata}} = 0,5\text{ g}$

Catalyseurs	Conversions (%)	Sel. en Ethylène (%)	Sel. en Méthane (%)
20% PMo_{12} / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,5	100	0
20% $\text{PMo}_{12}\text{-Co}$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,0	100	0
20% $\text{PMo}_{12}\text{-Ni}$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,2	100	0
20% $\text{PMo}_{12}\text{-Fe}$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,5	0	100

4- 1 .d / Effet du support sur les performances des catalyseurs à base de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$:

L'effet du support a été étudié sur les catalyseurs PMo_{12} /support et ($\text{PMo}_{12}\text{-Co}$)/support (support = $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2) à 500°C et avec un rapport $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=5$. Les résultats de la réactivité ont été comparés à ceux obtenus sur le catalyseur PMo_{12} massique testé dans les mêmes conditions réactionnelles. Le tableau IV.2 donne les résultats obtenus sur les quatre catalyseurs. L'examen de ces résultats montre que:

- l'activité catalytique de l'acide PMo_{12} massique est quasiment nulle à $500^{\circ}C$ et ne subit pratiquement aucune amélioration en présence du support $\alpha-Al_2O_3$.
- l'influence du support est plus significative sur l'activité catalytique de l'acide modifié (phase active: $PMo_{12}-Co$). Le catalyseur 20% $(PMo_{12}-Co)/\alpha-Al_2O_3$, présente une meilleure activité que le 20% $(PMo_{12}-Co)/TiO_2$ (3,0 % contre 0,1% de conversion de C_2H_6).
- l'éthylène reste le seul produit de la réaction sur tous les catalyseurs étudiés (massique et supportés).

Tableau IV.2 : Influence du support sur la conversion de l'éthane et la sélectivité en éthylène sur les catalyseurs PMo_{12} et $PMo_{12} - Co$: $T=500^{\circ}C$, $C_2H_6 / O_2 = 5$, $m_{cata} = 0,5 g$.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sel. en Ethylène (%)
$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ massique	0,3	100
20% $PMo_{12} / \alpha-Al_2O_3$	0,5	100
20% $PMo_{12} - Co / \alpha-Al_2O_3$	3,0	100
20% $PMo_{12} - Co / TiO_2$	0,1	100

4- 1.e / L'influence de la masse du catalyseur :

L'effet de la masse du catalyseur (m_{cata}) sur l'oxydation de l'éthane a été étudié avec le solide 25% $PMo_{12} - Co / \alpha-Al_2O_3$ dans les conditions réactionnelles suivantes: $Tr = 500^{\circ}C$ et $C_2H_6 / O_2 = 5$. Le tableau IV.3 résume les résultats obtenus.

La variation de la masse du catalyseur entre (0,2 - 2 g) n'a pratiquement pas d'effet sur la conversion de l'éthane en éthylène. En effet la conversion de C_2H_6 obtenue avec 0.2g de catalyseur est très proche de celle obtenue avec 2g (2% contre 1.9%). La conversion n'augmente pas avec la masse du catalyseur comme attendu. La meilleure conversion, qui reste cependant faible (3%), est obtenue avec une masse intermédiaire de 0,5 g de catalyseur.

Tableau IV.3 : *Influence de la variation de la masse du catalyseur*

25% $PMo_{12} - Co / \alpha - Al_2O_3$ sur la transformation de l'éthane :
 $C_2H_6 / O_2 = 5$, $Tr = 500^\circ C$.

Masse du catalyseur En gramme	Conversion de C_2H_6 (%)	Sélectivité en Ethylène (%)
0,2	2,0	100
0,5	3,0	100
0,8	1,8	100
1,1	1,7	100
1,4	1,7	100
1,7	1,6	100
2,0	1,9	100

**4- 1 .f / Evolution de l'activité catalytique du solide 15%(PMo₁₂ -Co)/
α-Al₂O₃ en fonction du rapport C₂H₆/O₂:**

Nous avons suivi la réactivité du catalyseur 15% (PMo₁₂ - Co)/α-Al₂O₃ en fonction de la composition du mélange réactionnel (rapport : C₂H₆/O₂). La réaction a été effectuée sur 0,5 g de catalyseur à 500°C. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.4. L'examen de ces résultats permet de faire les remarques suivantes:

- dans les conditions stœchiométriques (C₂H₆/O₂ =1) , un taux de conversion élevé est obtenu (86 %) avec l'oxyde de carbone comme produit principal (73 %).
- la conversion de l'éthane diminue de 86 à 0,9% quand le rapport C₂H₆/O₂ augmente de 1 à 10 On note cependant une faible variation de la conversion (4,2 - 3%) dans le domaine C₂H₆/O₂= 1,5 - 5.
- la sélectivité en éthylène augmente généralement avec la valeur du rapport C₂H₆/O₂ excepté pour le rapport C₂H₆/O₂ = 3,5 pour lequel le dioxyde de carbone, produit principal de la réaction, se forme avec 80% de sélectivité.
- Pour les rapports 2 , 5 et 10 l'oxydation de l'éthane est sélective et conduit à la formation de l'éthylène avec 100% de sélectivité. La meilleure conversion est obtenue avec le rapport égale à 5 , elle est de l'ordre de 3%.
- la formation du méthane (produit de craquage) et celle des oxydes de carbone sont favorisées par un mélange réactionnel riche en oxygène (1 < C₂H₆/O₂ > 1,5).

Tableau IV.4: Effet du rapport (C_2H_6 / O_2) sur les performances du catalyseur
 - 15% PMO_{12} - Co / $\alpha-Al_2O_3$: $T=500^\circ C$, $m_{cata} = 0,5 g$

Rapport C_2H_6/O_2	Conversion de C_2H_6 (%)	Sélectivité %				
		C_2H_4	CH_4	CO	CO_2	C_2H_5OH
1	86,2	$8,25 \cdot 10^{-3}$	26,6	73,05	0	0,34
1,5	4,2	24,12	0	0	75,87	0
2	3,8	100	0	0	0	0
3,5	2,2	19,7	0	0	80,3	0
5	3,0	100	0	0	0	0
10	0,9	100	0	0	0	0

4- 1.g / L'influence du débit sur la transformation de l'éthane:

Le temps de contact des réactifs (réactifs: $C_2H_6 + air$) à la surface des catalyseurs, est définie par la relation suivante:

$$\tau_{cont.} = \frac{\text{Volume du catalyseur en cm}^3 (= 1)}{\text{Débit Total en ml / s}} = \frac{1}{Dr}$$

Il est généralement admis que la masse volumique d'un solide est de $1 g / cm^3$

Le tableau IV.5 montre l'évolution de la conversion de l'éthane et de la sélectivité en éthylène avec le temps de contact

D'une manière générale quand le temps de contact augmente :

- la sélectivité en éthylène augmente (de $8,25 \cdot 10^{-3}$ à 100 %)
- la conversion de C_2H_6 diminue (de 86,2 à 0,9 %).

Tableau IV.5: Evolution des performances du catalyseur

15% PMo_{12} - Co / $\alpha-Al_2O_3$ avec le temps de contact

réactifs- catalyseur : $T=500^\circ C$, $m_{cata} = 0,5$ g.

Temps de contact en secondes	Conversion de C_2H_6 (%)	Sélectivité en C_2H_4 (%)
0,4	86,2	$8,25 \cdot 10^{-3}$
0,46	4,2	24,12
0,51	3,8	100
0,53	2,2	19,7
1,2	0,9	100
1,8	3,0	100

4- 1.h / Stabilité du catalyseur en fonction du temps de réaction :

La figure IV-4 montre l'évolution de la conversion de l'éthane en fonction du temps La durée de la réaction est environ de 6 heures Les catalyseurs présentent une assez bonne stabilité en fonction du temps.

Dans le cas des catalyseurs $\text{PMo}_{12}\text{-Fe}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{PMo}_{12}\text{-Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, le régime stationnaire est atteint dès les premières minutes du test catalytique. Par contre en présence de $\text{PMo}_{12}\text{-Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, bien que la conversion évolue très peu au cours du temps, le régime stationnaire est observé à partir de 4 heure environs

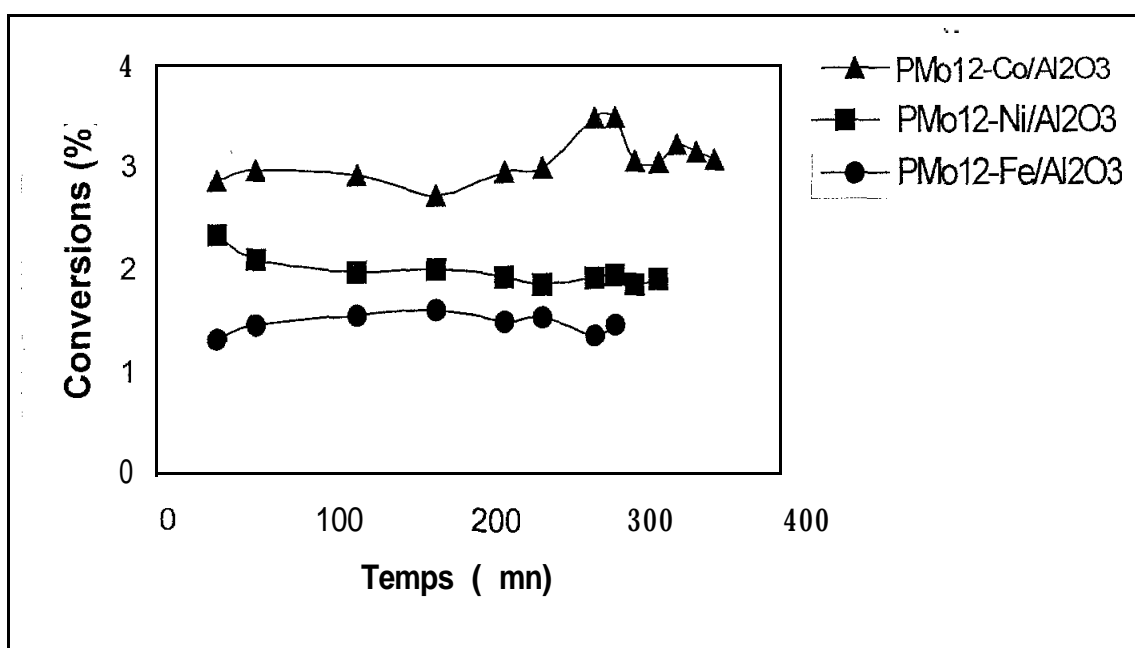


Figure IV-4 : Evolution de la conversion de C_2H_6 en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs : 20 % $(\text{PMo}_{12}\text{-M})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$) $T_r = 500^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 5$, $m_{\text{cat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Conclusion

Cette étude met en évidence la faible activité des polyoxométallates dans l'oxydation ménagée de l'éthane et la grande stabilité de cette molécule dans nos conditions réactionnelles.

4- 2. La déshydrogénation oxydante du propane :

L'étude de l'oxydation ménagée du propane a été réalisée uniquement sur les catalyseurs de la série $X\% (PMo_{12} - M)/\alpha-Al_2O_3$ dans le domaine de température de réaction 350-500°C. Ce sont les catalyseurs qui ont montré les meilleures performances catalytiques dans la déshydrogénation de l'éthane.

La réaction a été étudiée en fonction des paramètres suivants: la composition du système catalytique (pourcentage de la phase active $PMo_{12} - Co$, la nature de l'élément métallique Co, Ni, Fe) , la masse du catalyseur (m_{cata}) et de la composition du mélange réactionnel (rapport: propane /oxygène)

Les résultats montrent des catalyseurs plus actifs mais cependant moins sélectifs que dans l'oxydation de l'éthane. L'activité catalytique des solides, observée dans l'oxydation ménagée du propane est, contrairement à celle obtenue dans l'oxydation de l'éthane, très sensible à la variation des conditions réactionnelles et à celle de la composition du système catalytique.

4- 2.a / Variation des performances catalytiques du solide

20% ($PMo_{12} - Co$) / $\alpha-Al_2O_3$ en fonction de la température de réaction:

Nous avons examiné la variation de l'activité du catalyseur 20% ($PMo_{12} - Co$) / $\alpha-Al_2O_3$ dans le domaine de température 350-500°C (figure IV-5)

Les produits de la réaction observés sont le propène, les hydrocarbures C2, les oxydes de carbone CO_x , l'acroléine et l'acétone (traces). La distribution des produits dans le mélange réactionnel dépend de la température. On distingue deux principales zones de températures:

- A basse température (350°C) la transformation du propane conduit essentiellement à la formation des oxydes de carbone ($CO+CO_2$) avec 95,36 % de sélectivité. Le propène et les hydrocarbures C2 constituent les produits

secondaires de la réaction. La conversion du propane est, dans ce cas, très faible et ne dépasse pas 3%.

- Par contre à partir de 450°C, le propène devient le produit majoritaire de la réaction avec une sélectivité pouvant atteindre 50%. Les hydrocarbures C2 augmentent également avec la température, leur sélectivité passe de 0,74 % à 350°C à 31 % à 500°C. Les oxydes de carbone diminuent avec la température mais restent relativement importants dans le mélange réactionnel (23,1 % de sélectivité à 500°C). L'acroléine et l'acétone n'apparaissent, dans le mélange réactionnel, qu'à 500°C avec cependant une très faible teneur (leurs sélectivités restent inférieures respectivement à 2,5 et 0,4%).

La conversion du propane augmente avec la température de réaction de 2,7 à 50 %. L'augmentation rapide de la conversion à 500°C est probablement une conséquence d'une réduction in situ du catalyseur quand la consommation de l'oxygène dans la phase gazeuse devient totale. On note que lorsque l'oxygène est totalement consommé, l'atmosphère dans laquelle se trouve le catalyseur devient réductrice.

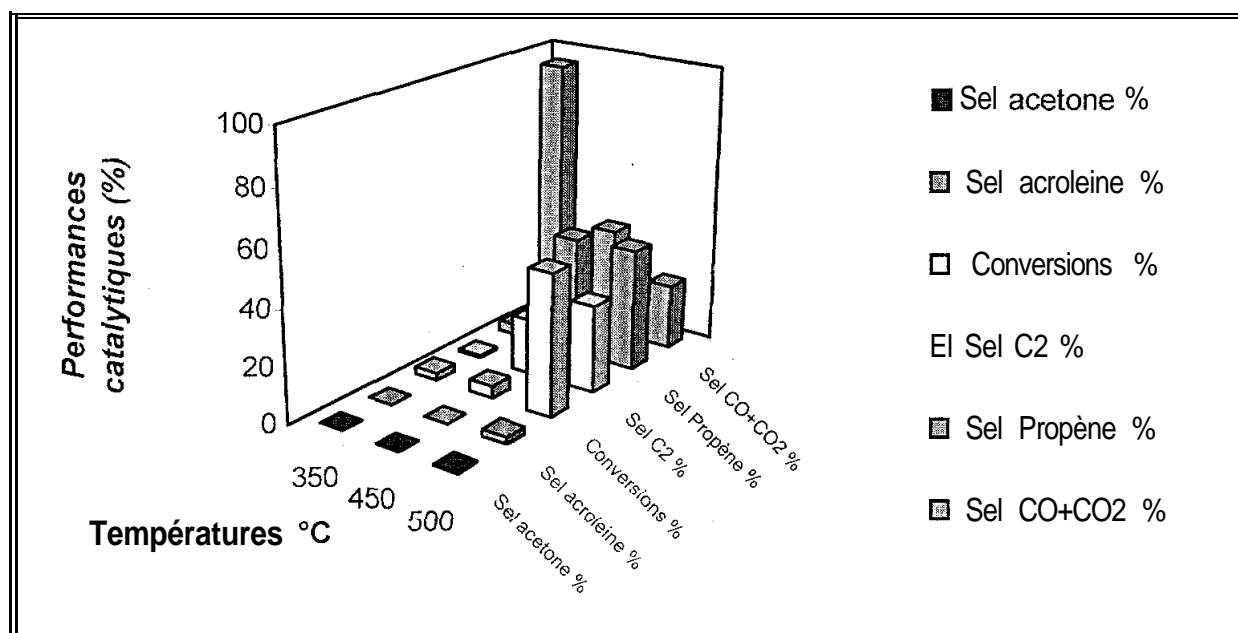


Figure IV-5 : Variation de la conversion et de la sélectivité en fonction de la température de réaction : catalyseur 20% ($PMo_{12} - Co$) / $\alpha-Al_2O_3$, $C_3H_8 / O_2 = 2$, $m_{cata} = 0,5$ g, $Dr = 40$ ml / mn.

4- 2.b / L'effet du pourcentage de la phase active sur les performances du catalyseur ($\text{PMo}_{12} \cdot \text{Co}$) / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:

Le catalyseur à base de cobalt, ayant donné les meilleurs résultats dans l'oxydation de l'éthane en fonction du pourcentage de la phase active ($\text{PMo}_{12} \cdot \text{Co}$), a été choisi pour étudier l'influence de ce paramètre sur la transformation du propane.

La réaction a été effectuée sur 0,5 g de catalyseur à 500°C avec un rapport $\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 2$. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures IV-6 et IV-7.

La conversion du propane et les sélectivités en propène, hydrocarbures C2 et oxydes de carbone dépendent du pourcentage de la phase active $\text{PMo}_{12} \cdot \text{Co}$ (figure IV-6).

- La conversion du propane est très affectée par la variation du pourcentage de la phase active. Elle décroît rapidement de 83 à 14% environ quand le pourcentage de la phase $\text{PMo}_{12} \cdot \text{Co}$ augmente de 15 à 30%. Cette perte d'activité peut être attribuée à la dispersion de la phase active sur le support. Celle-ci semble meilleure pour les faibles pourcentages de la phase $\text{PMo}_{12} \cdot \text{Co}$.
- La formation du propène ($\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$) est favorisée sur les catalyseurs à forte teneur en phase active (20 -30%). La sélectivité en propène augmente rapidement (de 2 à 43 %) quand le pourcentage de la phase active passe de 15 à 20% puis à partir de 20%, elle se stabilise entre 43 et 51 %.
- Le craquage catalytique, avec formation des hydrocarbures C2 ($\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$) est par contre , privilégié sur le solide contenant 15 % en phase active La sélectivité en éthylène est de 88% sur ce catalyseur, elle diminue jusqu'à 31 % (30% de phase active) et évolue très peu (31-33 %) quand la teneur en phase active augmente (de 20 à 30%).
- L'oxydation totale du propane, avec production de monoxyde et dioxyde de carbone ($\text{CO} + \text{CO}_2$), augmente avec le pourcentage de la phase ($\text{PMo}_{12} \cdot \text{Co}$)

(de 9,5 à 21 %). Leur sélectivité reste cependant faible par rapport à celles des produits de l'oxydation partielle.

- L'acroléine, produit minoritaire de la réaction, se forme avec une très faible sélectivité (2,4 - 3 % environ).

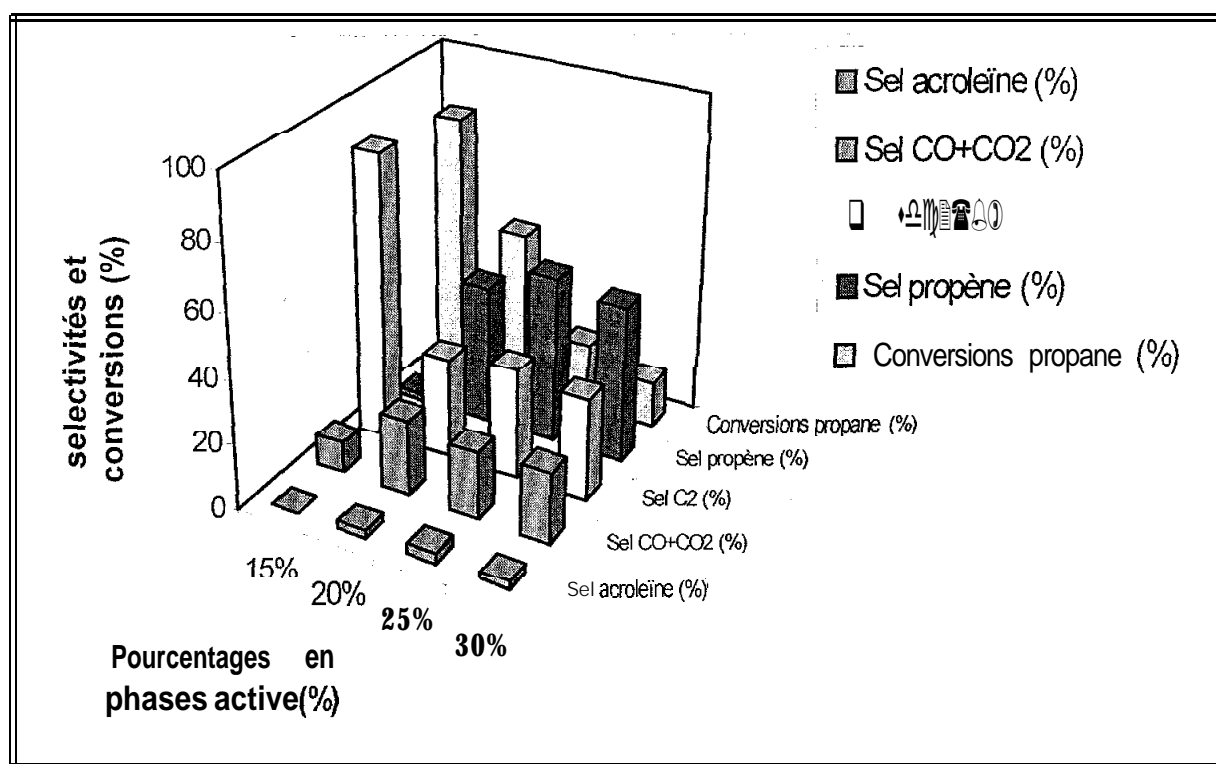


Figure IV-6 : Variation des performances catalytiques du solide X%

($PMo_{12} - Co$) / $\alpha-Al_2O_3$ en fonction du pourcentage de la phase active,
 $C_3H_8 / O_2 = 2$, $Tr = 500^\circ C$, $m_{cata} = 0,5 g$, $Dr = 40 ml/mn$.

La figure IV-7 donne la variation de la sélectivité en produit "i" de la réaction en fonction de la conversion du propane. Elle permet de constater que:

- le craquage catalytique (formation de C_2H_4) augmente avec la conversion du propane. En revanche la formation du propène diminue quand la conversion augmente.
- La formation des produits de l'oxydation totale ($CO+CO_2$) diminue légèrement quand la conversion augmente.

Ces observations laissent suggérer que la formation de l'éthylène provient du craquage du propane mais également de celui du propène. Les oxydes de carbone peuvent provenir de deux sources différentes : de la combustion du propane mais à notre avis essentiellement de celle du propène qui est plus réactif que le propane.

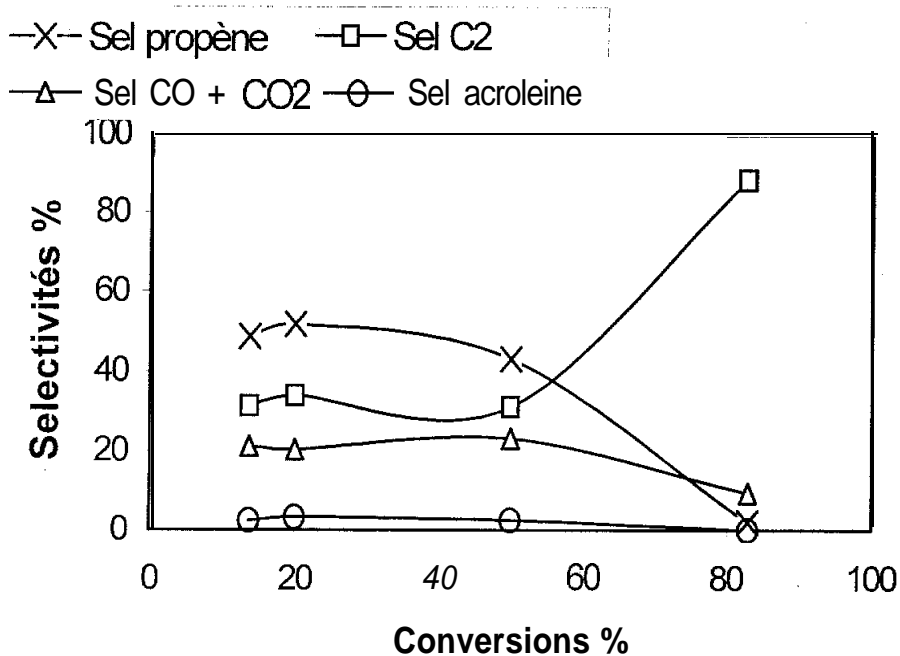


Figure IV-7 : Variation de la sélectivité en produit "i" en fonction de la conversion du propane: catalyseurs X% ($PMo_{12} - Co$) / $\alpha-Al_2O_3$ ($X\%=15-30$),

$C_3H_8 / O_2 = 2$, $Tr=500^\circ C$, $m_{cata} = 0,5 g$, $Dr = 40 ml/mn$.

{ i = propène, C_2H_4 (C2), $CO+CO_2$, acroleïne (acrol.) }

4- 2.c / L'effet de l'ajout métallique sur l'activité catalytique du solide 20% (PMo₁₂ - M) / α -Al₂O₃:

Le tableau IV. 6 résume les résultats obtenus à 500°C. D'après ces résultats on peut constater que:

- L'activité catalytique dépend de la nature de l'ion métallique. Elle varie, comme pour l'oxydation de l'éthane, dans l'ordre Co>Ni>Fe.
La sélectivité en propène est plus importante en présence du fer (51% environ contre 43% pour Co et 38% pour Ni). Ce résultat ne va pas dans le sens de celui observé dans la déshydrogénation de l'éthane où le fer favorise uniquement la formation de CH₄ (produit de craquage).
- **Les** sélectivités en C₂H₄, traduisant le craquage sur les trois catalyseurs, sont voisines et comprises entre 29 et 36%. Le catalyseur contenant le fer reste le plus actif vis à vis du craquage à cause probablement de son caractère acide plus marqué.
- Les catalyseurs 20% (PMo₁₂ - Co) / α -Al₂O₃ et 20% (PMo₁₂ -Ni)/ α -Al₂O₃ contenant respectivement le cobalt et le nickel ont à peu près des comportements similaires quant à la distribution des produits de la réaction et en particulier vis à vis de l'oxydation totale (importante sélectivité en CO+CO₂). En revanche le solide modifié par le fer 20% (PMo₁₂ - Fe) / α -Al₂O₃, présentant une très faible sélectivité en CO_x, semblerait moins oxydant que les deux premiers.
- L'acroléine, le seul produit oxygéné de la réaction, est mise en évidence sur les catalyseurs à base de fer et de cobalt La meilleure sélectivité (8% environ) est observée en présence du fer. Cette dernière est due à la plus grande disponibilité des sites acides à la surface du solide

Tableau IV-6: Variation des performances catalytiques du solide

20% (PMo₁₂-M)/ α -Al₂O₃ en fonction de l'ajout métallique:

Tr=500°C, C₃H₈/O₂=2, m_{cata} =0,5 g.

Catalyseurs	Conversion de C ₃ H ₈ (%)	Sélectivité %			
		C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CO+CO ₂	C ₂ H ₃ CHO
20% PMo ₁₂ - Co / α -Al ₂ O ₃	50,0	43,1	31,0	23,0	2,4
20% PMo ₁₂ - Ni / α -Al ₂ O ₃	35,7	37,8	29,2	32,9	0,0
20% PMo ₁₂ - Fe / α -Al ₂ O ₃	30,6	50,8	36,1	4,6	8,0

4- 2.d / L'effet de la masse du catalyseur :

L'influence de la quantité de catalyseur utilisée a été étudiée sur le système contenant le cobalt, à 500°C et avec un rapport C₂H₈/O₂=2. Comme l'indique le tableau IV-7, l'effet de la masse du catalyseur sur la transformation du propane est très importante. La conversion de C₃H₈, du même ordre de grandeur pour 0,5g et 1,0 g de catalyseur, augmente rapidement pour 1,5 g de catalyseur. Cette augmentation s'accompagne par un changement de sélectivité, le propène est remplacé par le craquage du propane avec formation essentiellement d'éthylène.

Tableau IV-7 : Influence de la variation de la masse du catalyseur 25%

(PMo₁₂ - Co) / α -Al₂O₃ sur l'oxydation ménagée du propane :

Tr=500°C, C₃H₈/O₂=2.

Masse (g) du catalyseur: 25% (PMo ₁₂ - Co) / α -Al ₂ O ₃	Conversion de C ₃ H ₈ (%)	Sélectivité %			
		C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CO+CO ₂	C ₂ H ₃ COH
0,5	20,0	51,7	33,8	11,1	3,3
1,0	24,3	32,4	42,2	24,5	0,0
1,5	91,2	15,8	77,2	7,0	0,0

4- 2.e / Stabilité du catalyseur en fonction du temps de réaction :

La figure IV-8 représente la variation de la conversion du propane et celle des sélectivités en propène, éthylène, acroleïne et oxydes de carbone en fonction du temps sur le catalyseur 25% PMo_{12} - Co / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Elle montre une assez bonne stabilité du catalyseur pendant la réaction. Ainsi la conversion du propane et les sélectivités en produits cités, à l'exception de la sélectivité en oxydes de carbone ($\text{CO}+\text{CO}_2$), restent pratiquement constantes pendant la durée de la réaction.

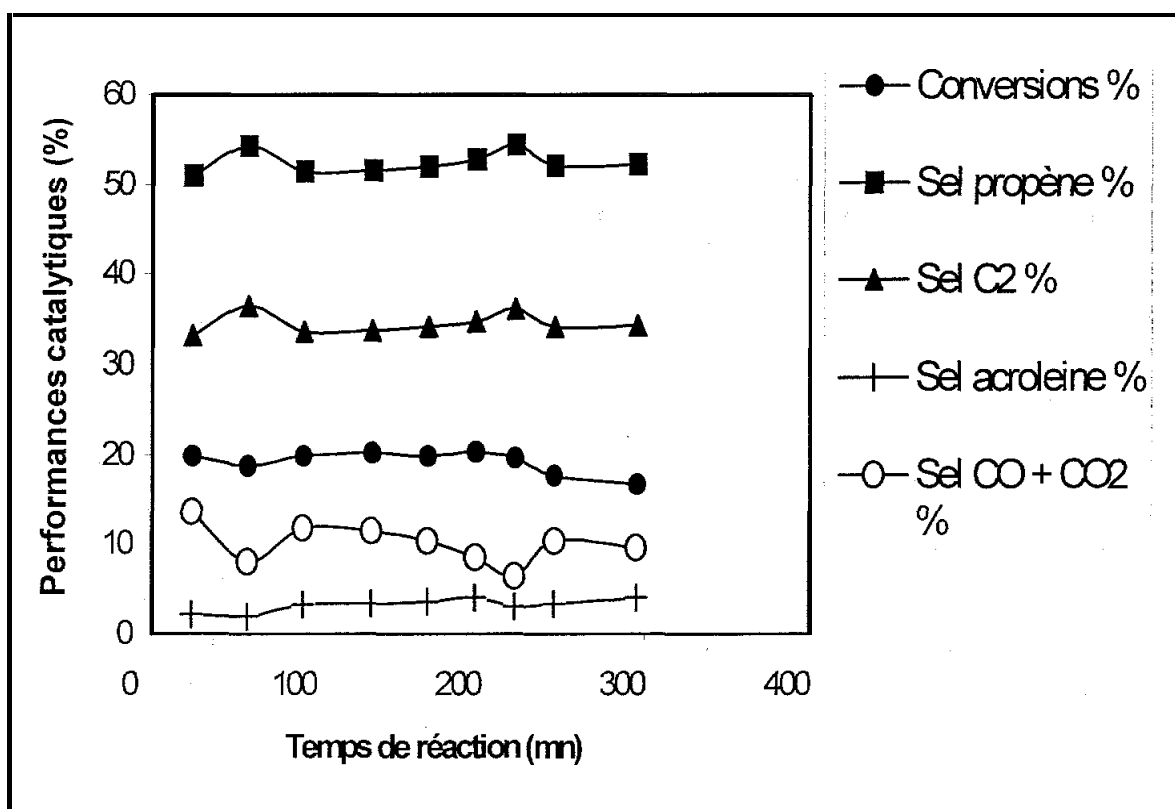


Figure IV-8 : Variation des Performances du catalyseur 25% PMo_{12} - Co / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction du temps de réaction , conditions réactionnelles : $\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 = 2$, $m_{\text{cata}} = 0,5 \text{ g}$, $Dr = 40 \text{ ml / mn}$.

Références:

- [1] **J.B. Moffat**, App. Catal. A : General ,146, (1996) 65-86.
- [2] **W. Ueda, Y. Suzuki, W. Lee and S. Imaoka**, Surf. Sci and Catal., Vol 101, (1996) 10651074.
- [3] **W. Ueda, Y. Suzuki**, Chem. Lett , (1995) 541-542.
- [4] **W. Li and W. Ueda**, 3rd World Congress on Oxidation catalysis, ,
R. K. grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney and J. E. Lyons (Editions)
(1997) 433- 442.
- [5] **M. Misono, N. Mizuno, K. Inumaru, G. Koyano, and X. Hong Lu**, 3rd World
Congress on Oxidation catalysis, **R. K. grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney**
and **J. E. Lyons** (Editions), 35, (1997) Elsevier Science B.V.
- [6] **N. Essayem , G. Coudurier and J.C. Védrine**, J. of Catal.,183, (1999)
292-299.
- [7] **N. Essayem , G. Coudurier, M. Fournier and J.C. Védrine**, Catal. Lett.,
34, (1995) 223-235.
- [8] **P-Y. Gayraud, N. Essayem and J.C. Védrine**, Catal. Lett., 56, (1998) 35-41.
- [9] **N. Essayem, R Frety, G. Coudurier and J.C. Védrine**, J. Chem. Soc.,
Faraday Trans., 93(17), (1997) 3243-3248.
- [10] **H. H. Kung** , Adv. Catal. , 40, (1994) 1-38.
- [11] **N. Haddad , C. Rabia, M.M. Bettahar, A. Barama**, Stud. Surf. Sci. And Catal.,
130 B, (2000) 1841-1846.



Conclusion

CONCLUSION GENERALE :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'activité des catalyseurs à base de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ dans l'oxydation ménagée de l'éthane et du propane. L'étude a été réalisée sur deux séries de catalyseurs:

- Catalyseurs supportés: $X\%PMo_{12}/\text{supports}$ (support = TiO_2 , Anatase et $\alpha-Al_2O_3$ alpha corundum; $X= 15;20;25;30$).
- Catalyseurs supportés et modifiés: $X\% (PMo_{12}-M)/\text{supports}$ ($M= Ni, Fe, Co$).

Les catalyseurs ont été caractérisés par leurs surfaces spécifiques: la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR et par leurs propriétés acide-basiques. Ils ont été testés dans les réactions d'oxydation ménagée de l'éthane et du propane.

1/ La surface spécifique de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ est faible ($3\text{ m}^2/\text{g}$). Elle augmente en présence du support et en présence de l'élément métallique M. L'augmentation varie dans l'ordre suivant : $\alpha-Al_2O_3 > TiO_2$ et $Fe > Co > Ni$. Les catalyseurs à base de fer présentent les plus grandes surfaces spécifiques. La surface spécifique varie également, mais d'une manière irrégulière, avec le pourcentage de la phase active.

2/ La diffraction des rayons X, effectuée avant et après réaction, montre des solides bien cristallisés. Les phases de MoO_3 , du support $\alpha-Al_2O_3$ et de l'oxyde de l'élément métallique M ont été identifiées. Ces résultats mettent en évidence la destruction de la structure de Keggin.

3/ Les analyses par spectroscopie IR, effectuées sur les catalyseurs supportés et modifiés, indiquent l'absence des bandes de vibrations caractéristiques de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$. Les bandes IR observées entre 446 et 830 cm^{-1} correspondent à la présence du support ($\alpha-Al_2O_3$) et celle vers 1382 cm^{-1} est associée à la présence de l'élément métallique.

4/ Les mesures d'acidité de surface par adsorption d'ammoniac indiquent une très faible acidité des catalyseurs, suite à la forte interaction entre le support et l'hétéropoyacide PMo_{12} . Les classements par ordre d'acidité décroissante sont les suivants :

- acidité ($\text{PMo}_{12}\text{-M}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) > [Acidité ($\text{PMo}_{12}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), Acidité ($\text{PMo}_{12}/\text{TiO}_2$)]
- acidité (Fe) > Acidité (Ni) > Acidité (**Co**).

5/ Les résultats de la réactivité montrent:

5-1/ pour l'oxydation ménagée de l'éthane dans le domaine de température 350-450°C, la réaction est très sélective et conduit exclusivement à la formation de l'éthylène avec cependant une faible conversion de l'éthane. A partir de 650°C l'éthylène est remplacé par les produits de l'oxydation totale (CO , CO_2) et du craquage (méthane). Les meilleures performances catalytiques sont obtenues sur le catalyseur contenant le cobalt et supporté sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En présence du fer la réaction conduit uniquement au produit de craquage. Les produits de l'oxydation totale (CO et CO_2) sont généralement favorisés par un mélange réactionnel riche en oxygène ($\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1 ; 1,5$). La réaction est peu sensible aux variations des paramètres suscités.

5-2/ Pour l'oxydation ménagée du propane dans le domaine de température 350-500°C, les résultats montrent des catalyseurs plus actifs mais cependant moins sélectifs que dans l'oxydation de l'éthane. Le propène, produit principal de la réaction, est accompagné essentiellement d'éthylène et d'oxydes de carbone.

L'activité catalytique, en fonction de l'ajout métallique, varie dans l'ordre $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Fe}$ et la sélectivité en propène dans celui $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$. Le fer favorise le craquage

L'oxydation du propane, contrairement à celle de l'éthane, est influencée par les conditions réactionnelles et la composition du système catalytique.



Annexe

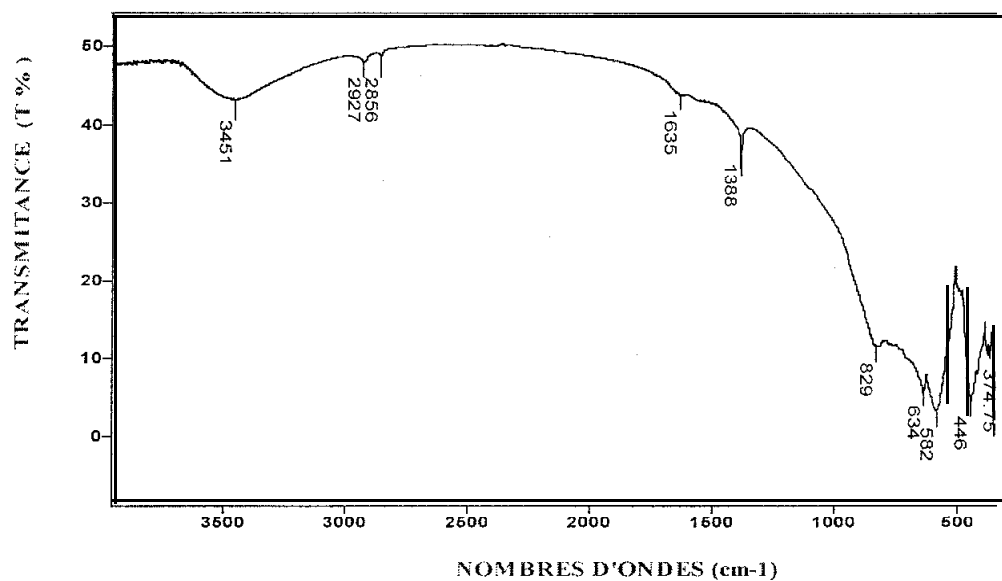
Spectroscopie IR :

Figure 1 : Spectre IR du support alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

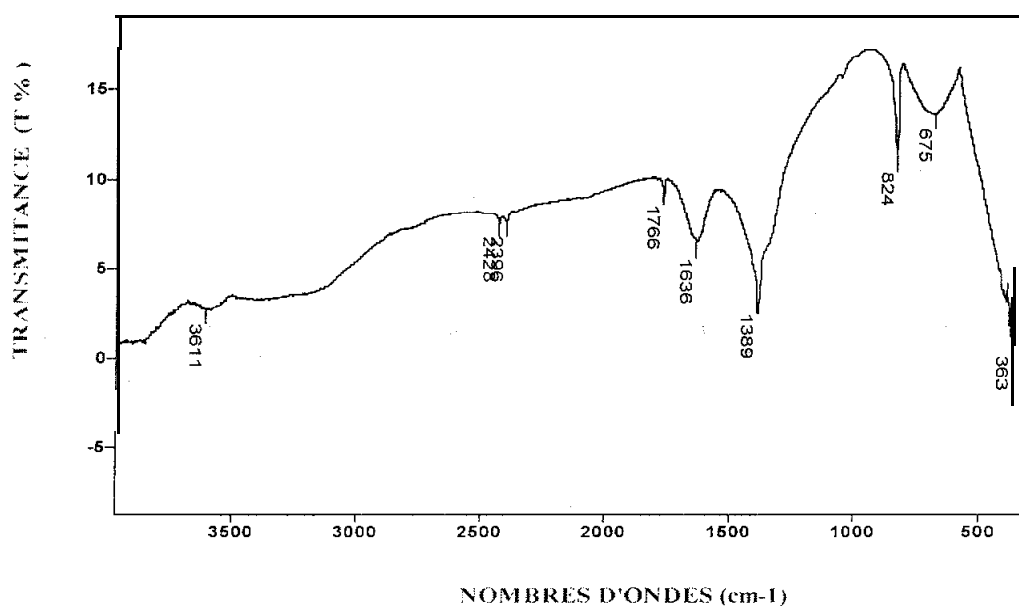


Figure 2 : Spectre IR de l'ajout : nitrates de cobalt Hexahydraté

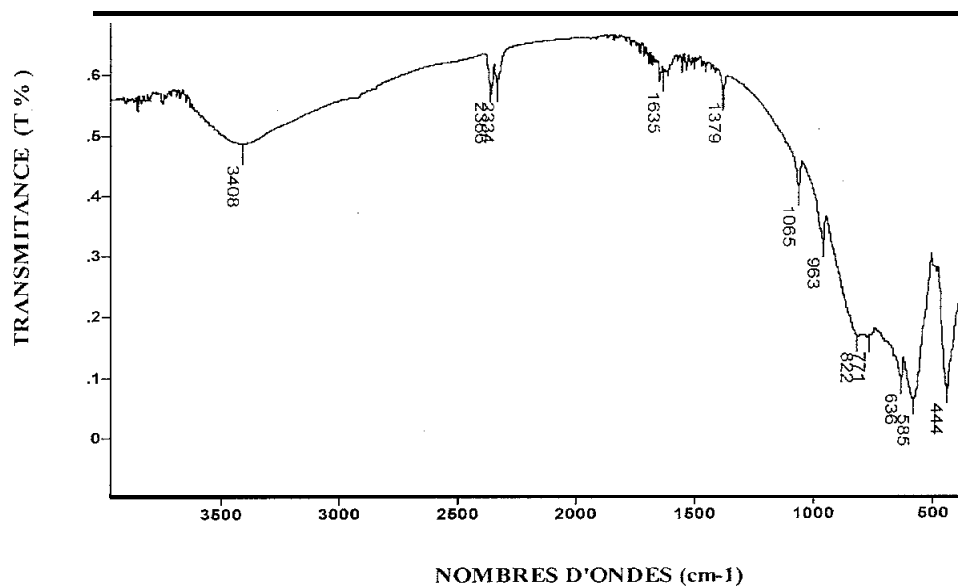


Figure 3 : Spectre IR du catalyseur : 20% $PMo_{12}/\alpha-Al_2O_3$ avant réaction.

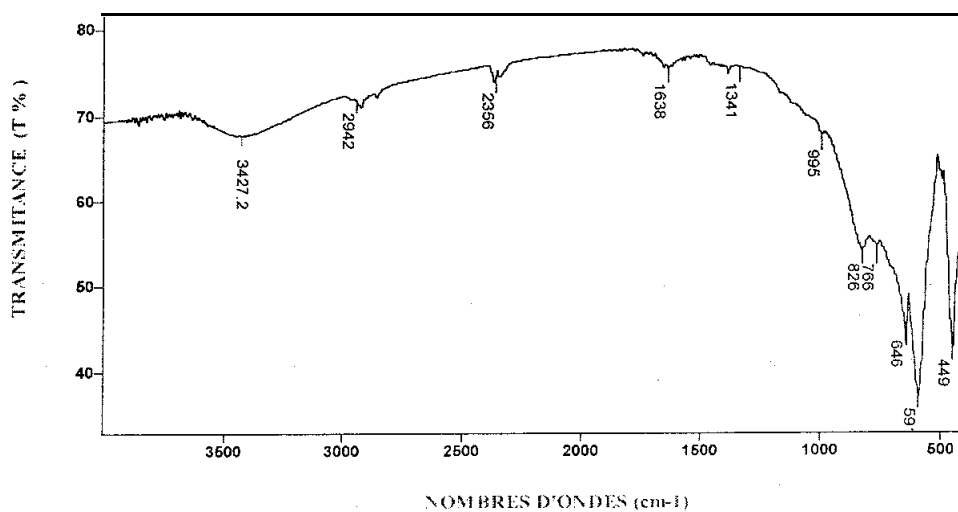


Figure 4 : Spectre IR du catalyseur : 20% $PMo_{12}/\alpha-Al_2O_3$ après l'oxydéshydrogénation du Propane à 500°C.

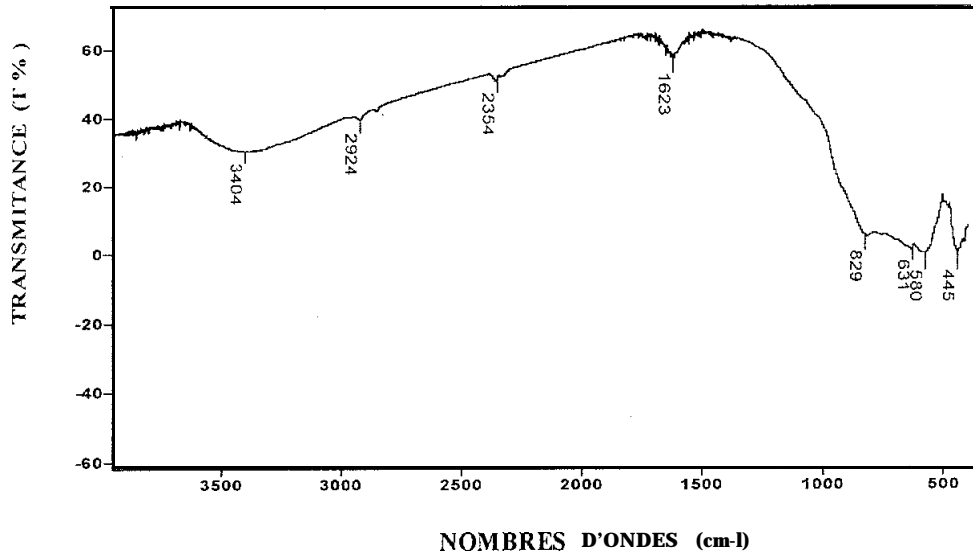


Figure 5 : Spectre IR du catalyseur: 20% $PMo_{12}-Co/\alpha-Al_2O_3$ après l'oxydeshydrogénation de l'éthane à 350°C.

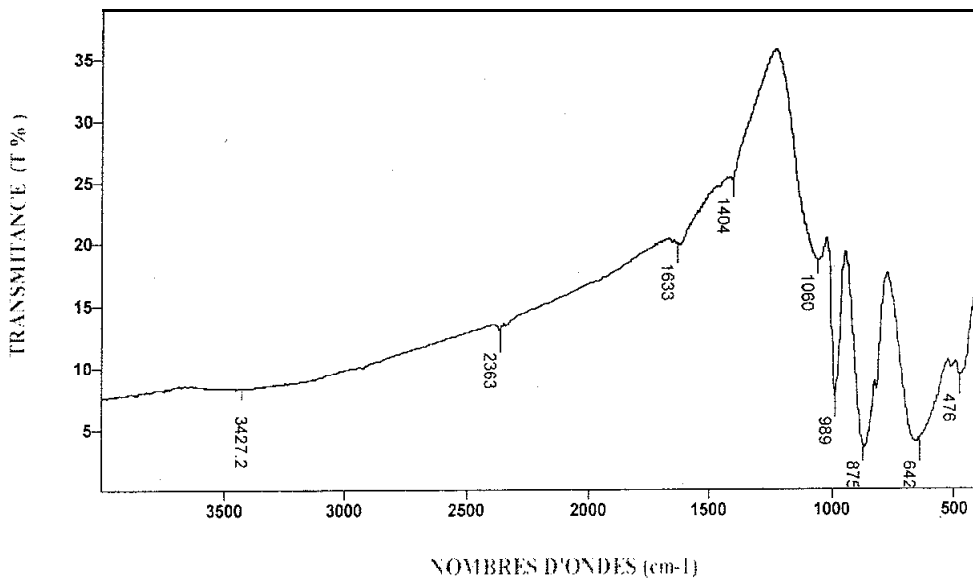


Figure 6 : Spectre IR du catalyseur: $H_3PMo_{12}O_{40}$ après l'oxydeshydrogénation de l'éthane à 500°C.

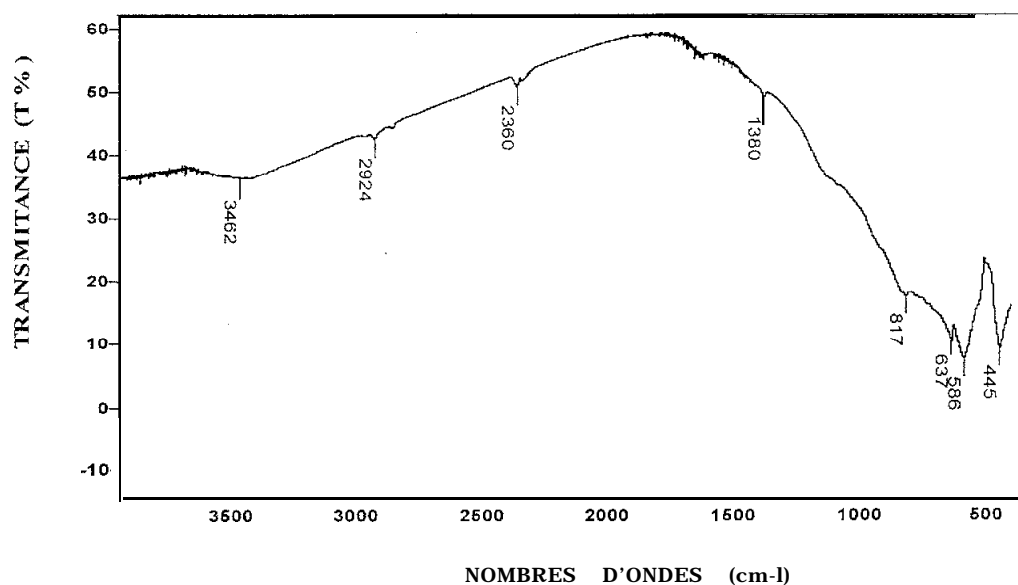


Figure 7: Spectre IR du catalyseur 20% $PMo_{12}\text{-Fe}/\alpha\text{-}Al_2O_3$ après l'oxydéshydrogénation du Propane à 500°C.

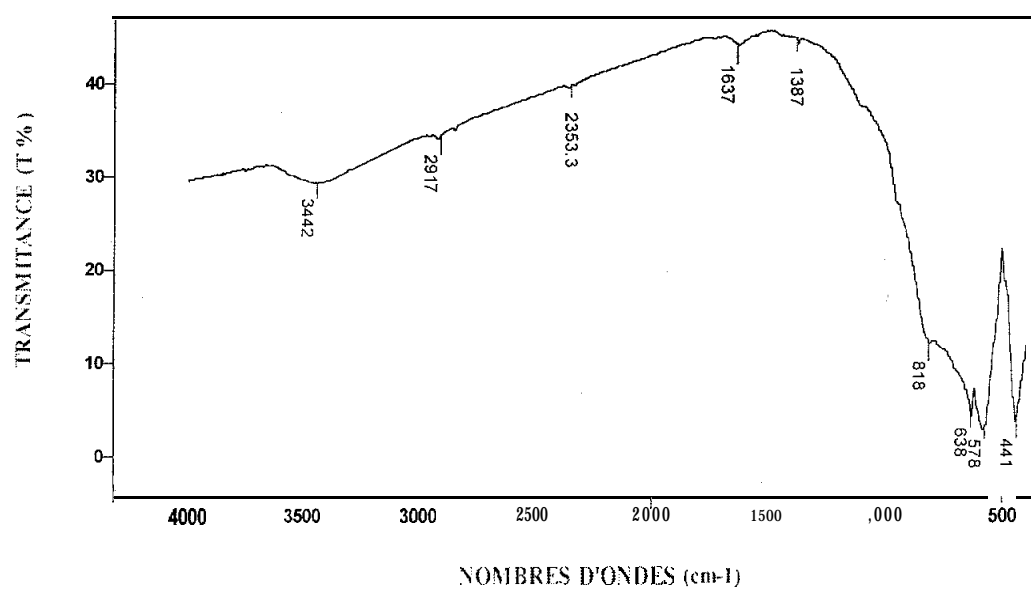


Figure 8: Spectre IR du catalyseur 20% $PMo_{12}\text{-Ni}/\alpha\text{-}Al_2O_3$ après l'oxydéshydrogénation du Propane à 500°C.

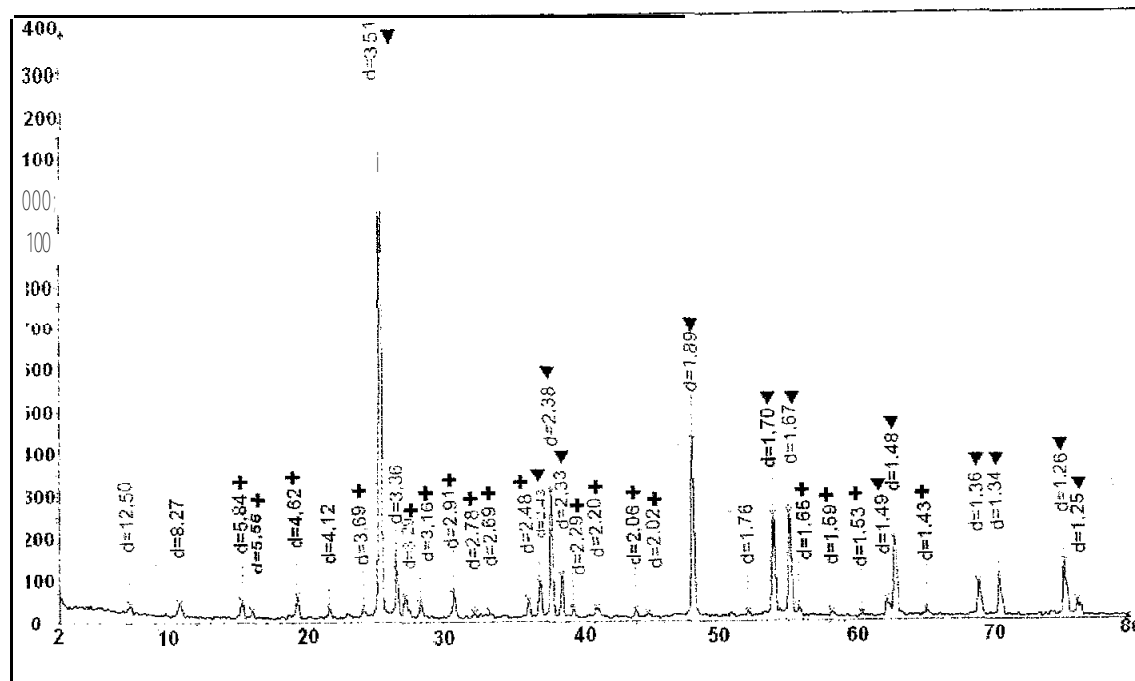
Diffraction des rayons X:

Figure 9: Diffracogramme du catalyseur supporté-modifié 20% $(\text{PMo}_{12}\text{-Co})/\text{TiO}_2$ avant réaction { ▼ : TiO_2 , + : Co }.