

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
«HOUARI BOUMEDIENE»
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité: Chimie Organique Appliquée

Par : M^{lle} SLYEMI Samira

Thème

***Propriétés et activité catalytique, dans
l'oxyreforme des hydrocarbures, des
oxydes mixtes à base d'éléments de
transition et d'alcalino terreux***

Soutenu publiquement le: 07 /06 / 2011, devant le jury composé de:

<i>M^{me} - S. DJEBBAR</i>	<i>Professeur</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Président</i>
<i>M^{me} - A. BARAMA</i>	<i>Professeur</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>M^r - D. NIBOU</i>	<i>Professeur</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^{me} - L. BOUKHOBZA</i>	<i>Maitre de Conférences/A</i>	<i>à l'U.S.T.H.B</i>	<i>Examineur</i>

*« La gloire de Dieu est de cacher une chose,
et la gloire des sages est de sonder une chose. »
La Bible, Proverbes 25:2*

Remerciements

Je remercie DIEU le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO), à la faculté de chimie de l'USTHB, sous la direction du Professeur Akila Barama.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Madame A. Barama, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et bien voulu m'encadrer et pour avoir inspiré et suivi avec intérêt ce travail. Je tiens aussi à la remercier chaleureusement pour son esprit scientifique, son soutien et sa confiance, qui ont permis l'accomplissement de ce mémoire. Quelle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame S. Djebbar, Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider mon jury de soutenance.

Je remercie Monsieur D. NIBOU, Professeur à l'USTHB, qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens à remercier également Madame L. Boukfiobza, Maître de Conférences à l'USTHB pour son soutien moral et sa participation à ce jury.

J'exprime mes remerciements également à Mr R. Chebout et à Mr R. Benarabaa pour leur aide et pour m'avoir initié aux différentes techniques du laboratoire.

Mes remerciements s'adressent aussi à M^{lle} Amel Benadda et à M^{lle} Siham Barama pour leur aide que j'apprécie beaucoup.

Je ne saurais oublier de remercier Mr A. Djadoun, Professeur à l'USTHB pour sa précieuse aide concernant l'analyse DRX.

Je transmets également mes remerciements chaleureux à mes amies : HASSIBA et HAFIDA pour les bons moments passés ensemble, ainsi qu'à l'ensemble des chercheurs du laboratoire : Zina, Nacéra, Nora, Djamilia, Yasmina, Amel, Nadjet et Maha.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

- ✓ *A mes parents auxquels je dois tout le respect et une grande considération pour leurs soutiens et leurs encouragements continus. Je vous aime et que Dieu vous garde pour moi.*
- ✓ *A mes sœurs et à toute la famille Slyemi.*
- ✓ *A tous mes amis du post de graduation (Ouzna, Wassila, Karima, Rym, Malika, Meriem, Samira, Hadjer et Abdelhak).*
- ✓ *A toute personne qui m'a aidée soit par le soutien moral ou financier.*

A tous ceux qui me sont chers

M^{lle} Slyemi Samira

SOMMAIRE

CHAPITRE- I-

Aperçu bibliographique

Introduction générale.....	1
I.1. Gaz naturel	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Réserves du gaz naturel	3
I.1.3. Production du gaz naturel.....	4
I.1.4. Consommation du gaz naturel.....	5
I.1.5. Utilisation du gaz naturel	6
I.2. Valorisation du gaz naturel.....	7
I.2.1. Oxydation et reformage du méthane	7
I.2.1.1. Catalyseurs de reformage	8
I.2.1.2. Désactivation des catalyseurs par frittage.....	9
I.2.1.3. Désactivation des catalyseurs par dépôt de coke.....	9
I.2.2. Valorisation des alcanes légers	10
I.2.2.1. Déshydrogénation oxydante des alcanes légers	11
a/ Présentation générale.....	11
b/ Les inconvénients de la déshydrogénation oxydante.....	13
I.2.2.2. Production de l'éthylène	13
a/ Le vapocraquage	13
b/ La déshydrogénation catalytique de l'éthane	14
c/ Déshydrogénation oxydante de l'éthane	14
I.3. Les systèmes catalytiques utilisés dans l'ODH de l'éthane	15

I.3.1. Catalyseurs à base d'oxydes non réductibles	15
I.3.1. Catalyseurs à base d'oxydes réductibles	16
I.4. Catalyseurs à base de vanadium : structure et réactivité	17
I.4.1. Influence du support sur la dispersion du vanadium	17
I.4.1.1. Dispersion du vanadium et propriétés acido-basiques du support	17
I.4.1.2. dispersion du vanadium et stabilité du support	19
I.4.2. Structures des oxydes de vanadium et de magnésium	19
I.4.2.1. Structure de l'oxyde de vanadium V_2O_5	19
I.4.2.2. Structure de l'oxyde de magnésium MgO	20
I.4.2.3. Structure et réactivité du système catalytique " V-Mg-O"	21
I.5. Paramètres influençant les propriétés physico-chimiques et catalytiques des solides VMgO	24
I.5.1. Effet de la teneur en vanadium	24
I.5.2. Effet de la méthode de préparation et de la nature des précurseurs	25
I.5.3. Effet de la température de calcination	25
I.5.4. Effet du dopage	26
Références Bibliographiques	27

CHAPITRE-II-

Préparation et caractérisation des catalyseurs

Introduction	34
II.1. Les différentes méthodes de préparation	34
II.1.1. La méthode céramique	34
II.1.2. Méthodes de chimie douce	35
II.1.2.1. Méthode de co-précipitation	35
II.1.2.2. Méthode sol-gel	36
II.1.2.3. Méthode hydrothermale	37
II.1.2.4. Méthode d'imprégnation	37
II.2. Préparation des catalyseurs	37
II.2.1. Procédures expérimentales	39
II.2.1.1. Imprégnation de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$	39
II.2.1.2. Imprégnation de l'oxyde métallique MgO	41
II.2.2. Méthode de calcul des masses des précurseurs utilisés	43
II.3. Caractérisation des catalyseurs	43
II.3.1. Analyse structurale par DRX	43
II.3.1.1. Caractérisation des Catalyseurs préparés par imprégnation de l'hydroxyde de magnésium	44
II.3.1.2. Caractérisation des Catalyseurs préparés par imprégnation des différents oxydes métalliques	46

II.3.2. Analyse par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	49
II.3.3. Analyse thermogravimétrique	54
II.3.4. Mesure des surfaces spécifiques par BET	57
Conclusion	61
Références Bibliographiques	62

CHAPITRE –III-

Réactivité des catalyseurs

Introduction	64
III.1. Etude de la réaction $C_2H_6+1/2O_2$	64
III.1.1. Conditions expérimentales	64
III.1.2. Quantification des résultats : méthodes de calcul	65
III.1.3. Résultats expérimentaux obtenus et discussion	67
III.1.3.1. Influence de la température de réaction	67
III.1.3.2. Stabilité des catalyseurs en fonction du temps	71
III.1.3.3. Influence de la température de calcination	74
III.1.3.4. Effet du rapport C_2H_6/O_2 sur les performances catalytiques	75
III.2. Caractérisation des catalyseurs après le test catalytique	78
III.3. Etude de la réaction $CH_4+1/2O_2$	81
III.3.1. Conditions expérimentales	82
III.3.2. Méthodes de calcul	82
III.3.3. Résultats expérimentaux obtenus et discussion	84
Conclusion	87

<i>Références Bibliographiques</i>	89
Conclusion générale	90

Annexes

Introduction	93
A.1. Produits utilisés	93
A.2. Techniques de caractérisation utilisées	93
A.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	93
A.2.1.1. Principe d'analyse	94
A.2.2 Analyse thermogravimétrique	95
A.2.2.1. Analyse thermique	95
A.2.2.2. Thermogravimétrie différentielle (DTG)	95
A.2.2.3. Appareillage et mode opératoire	96
A.2.3. Spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF) ..	96
A.2.3.1. Principe d'analyse	96
A.2.3.2. Appareillage et mode opératoire	97
A.2.4. Mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode B.E.T	98
A.2.4.1. Appareillage et conditions opératoires	99
A.3. TEST CATALYTIQUE	99
A.3.1. Description du montage du test catalytique	99
A.3.2. Exemples de calcul	104
<i>Références Bibliographiques</i>	109



Introduction Générale



Introduction générale

Aujourd'hui, le gaz naturel, composé principalement d'hydrocarbures légers C1-C4, représente la deuxième source d'énergie après le pétrole, c'est une matière première très abondante, peu coûteuse et moins polluante comparée au pétrole. Sa transformation, en produits de base pour les industries pétrochimiques (éthylène, propylène, butènes et butadiène, habituellement issus du pétrole), suscite actuellement un grand intérêt d'un point de vue économique et écologique. L'éthylène est à la base d'un grand nombre de molécules dans l'industrie chimique, c'est l'une des molécules de base de la chimie des plastiques, il est destiné principalement à la fabrication de polyéthylène. Il est industriellement produit par déshydrogénation catalytique de C_2H_6 ou par vapocraquage de naphtha (coupe pétrolière légère provenant de la distillation fractionnée du pétrole). Ces procédés sont fortement endothermiques et très coûteux. Pour atteindre une conversion satisfaisante de l'alcane et déplacer l'équilibre vers la formation des produits de déshydrogénation, des températures de réaction relativement élevées (550-650°C) et une importante consommation d'énergie sont mises en jeu. Ces conditions favorisent le craquage de l'hydrocarbure entraînant la désactivation du catalyseur par dépôt de coke. A tous ces inconvénients, s'ajoutent les opérations de séparation et de purification des produits obtenus et également de régénérations fréquentes du catalyseur.

Pour surmonter les problèmes liés à ce mode de production et répondre à une demande croissante en éthylène, la déshydrogénation oxydante de l'éthane, utilisant l'oxygène de l'air comme agents oxydant, a été envisagée. Ce procédé, qui permet à la fois de valoriser le gaz naturel et de s'affranchir des limitations thermodynamiques et des problèmes de coke rencontrés particulièrement dans le vapocraquage, a l'avantage d'être exothermique. Cependant, plusieurs autres réactions entre l'oxygène et l'hydrocarbure insaturé sont possibles et mènent à des produits oxygénés et en particulier aux produits de la combustion totale COx. Dans la plupart des cas, ces réactions secondaires sont thermodynamiquement plus favorisées que la réaction de déshydrogénation oxydante. Il serait donc essentiel de trouver des catalyseurs suffisamment actifs et sélectifs en produits de déshydrogénation afin de limiter la formation de produits secondaires.

Dans le travail qui va suivre, toutes les recherches ont été orientées principalement vers l'étude de la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène sur des catalyseurs de type oxydes mixtes V-Mg-O. Ces matériaux ont été intensivement utilisés comme catalyseurs dans ce type de réaction et en particulier dans l'oxydation sélective de

Introduction générale

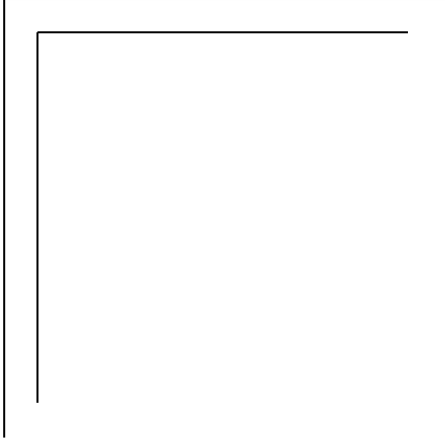
n-butane en butène et butadiène. Dans ces oxydes, trois phases cristallines mixtes peuvent se former: $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et MgV_2O_6 . La phase orthovanadate de magnésium $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ est considérée comme étant responsable des bonnes performances catalytiques des solides V-Mg-O. Les groupements $(\text{VO}_4)^{3-}$, où l'espèce V^{5+} est dans un environnement tétraédrique, sont responsables de l'activation de l'alcane. A l'inverse, la présence de cristallites V_2O_5 , où V^{5+} est dans un environnement octaédrique, favorise la formation des produits oxygénés. En se basant sur le fait que l'activité catalytique de ces matériaux dépend fortement de l'environnement du vanadium, nous avons préparé, caractérisé et testé dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane des oxydes mixtes V-Mg-O avec une composition fixée à 50% en V_2O_5 et 50% en MgO avec un rapport molaire (Mg/V=4,5).

Notre travail se présente sous forme de trois chapitres:

◆ Le premier chapitre donne un aperçu bibliographique sur le gaz naturel et sur les réactions de déshydrogénation oxydante des alcanes ainsi que sur les systèmes utilisés dans ces réactions en s'intéressant beaucoup plus aux oxydes mixtes V-Mg-O.

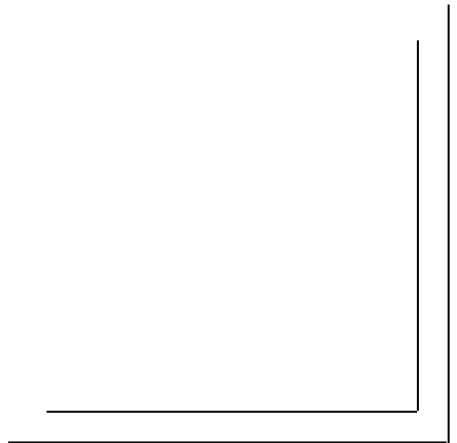
◆ Le deuxième chapitre est consacré à la préparation et caractérisations des matériaux élaborés.

◆ Le troisième chapitre rapportera les résultats de la réactivité de nos solides, il est composé de deux parties : (i) dans la première partie seront détaillés les résultats de la réactivité dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$) et (ii) dans la deuxième partie seront exposés ceux de l'oxydation partielle du méthane ($\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2$).



Chapitre I

Etude Bibliographique



I.1. Gaz naturel :

I.1.1. Introduction :

Le gaz naturel est une matière première fossile très abondante; il est composé majoritairement de méthane (environ 80%) et de faibles proportions d'éthane, de propane et de butane. Les réserves prouvées en gaz naturel ont atteint voire même dépassé celles du pétrole. A cause de leur pouvoir calorifique, ces hydrocarbures saturés sont principalement utilisés comme combustibles (C1, C3, C4). Ils présentent tous une certaine inertie et de ce fait, leur valorisation reste faible ou très insuffisante.

I.1.2. Réserves du gaz naturel :

Les réserves prouvées en gaz naturel sont en constante progression, elles ont pratiquement triplé depuis 1975, elles sont passées environ de 60 000 milliards à 180 000 milliards de m³ en janvier 2006. Depuis 10 ans, Les travaux d'exploration ont permis d'apporter en moyenne quelques 3600 milliards de m³ supplémentaires chaque année, soit par la découverte de nouvelles structures, soit par une évaluation plus précise des réserves sur les gisements existants. Ce mouvement semble néanmoins se ralentir depuis le début de la décennie (+1400 milliards de m³/ an). Les réserves mondiales actuelles du gaz naturel, évaluées en 2006, sont représentées sur la figure I-1.

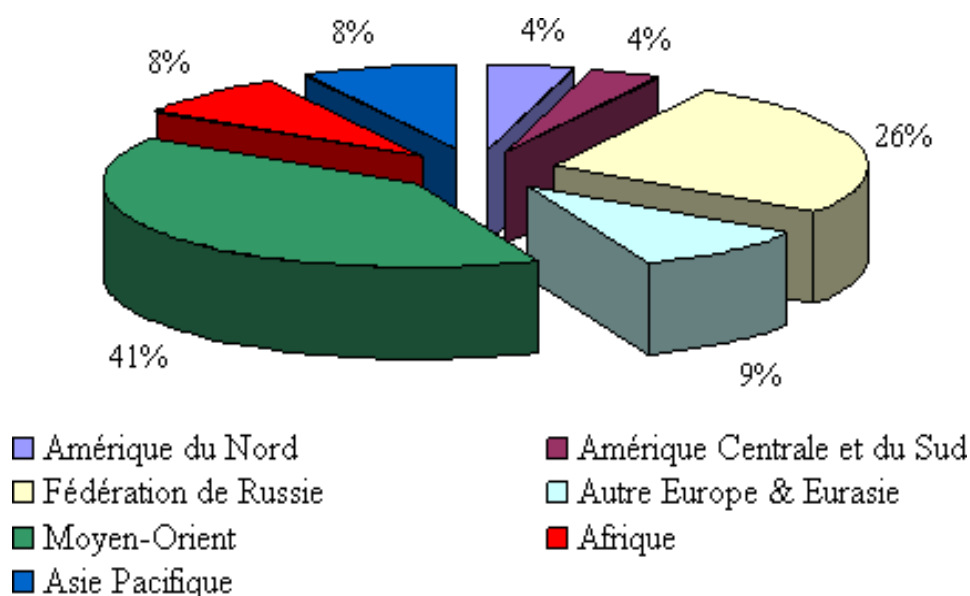


Figure I.1 : Répartition des réserves du gaz naturel dans le monde en 2006 [1].

I.1.3. Production du gaz naturel :

L'offre gazière mondiale, qui a été multipliée par 2.7 sur la période 1970-2005, a atteint 2760 Gm³ en 2004. Les principales régions productrices du gaz naturel sont l'Amérique du Nord et la CEI avec chacune 27.1% de la production mondiale, viennent ensuite l'Asie-Océanie (avec 13%), le Moyen-Orient et l'Europe de l'Ouest (avec environ 10%). Il est important de noter que l'Algérie possède une grande réserve de gaz naturel dont les principaux gisements sont situés à Hassi R'Mel, In Amenas, Gassi Touil, Tin Fouyé et In Salah.

Les réserves de gaz, situées en mer, sont également importantes; en 2002, elles représentaient environ 27% de la production totale, soit près de 700 Gm³. Les Etats-Unis occupaient la première place avec 25% de la production devant le Royaume Uni (avec 13%) et la Norvège (avec 9%).

La figure I.2 représente l'évolution de la production du gaz naturel en milliards de mètres cubes entre 1970 et 2006.

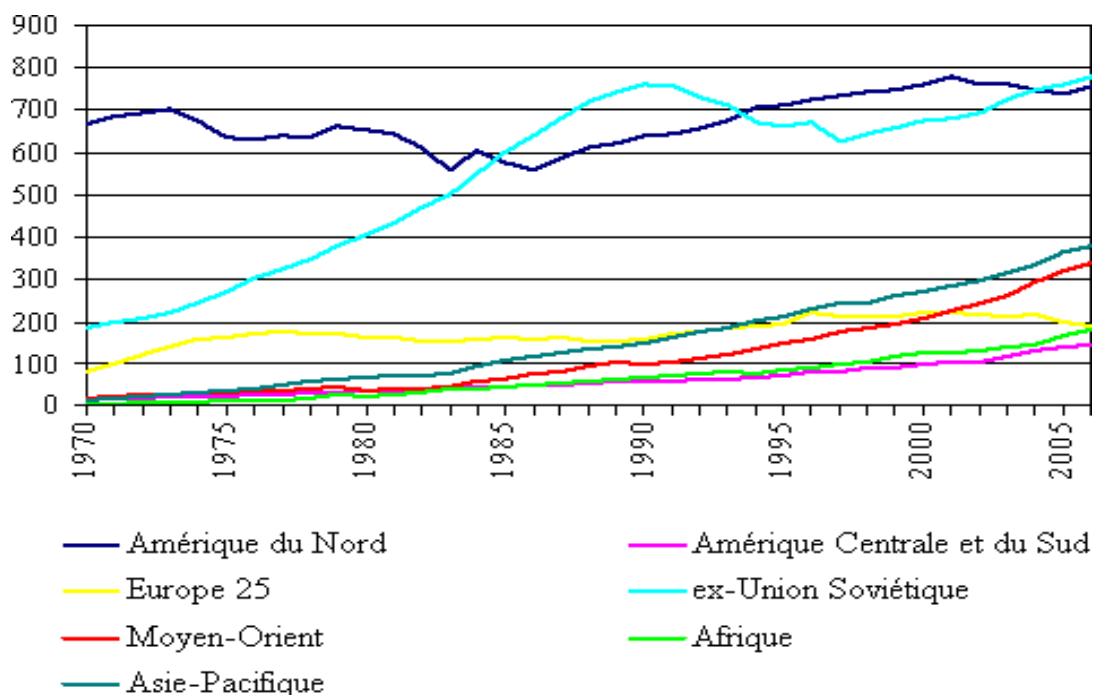


Figure 1.2 : Production du gaz naturel en milliards de mètres cubes sur la période 1970-2006 [1].

Chapitre I

Aperçu bibliographique

I.1.4. Consommation du gaz naturel :

D'un point de vue géographique, les trois grandes régions consommatrices sont l'Amérique du Nord, l'Europe et l'Asie qui représentent près des deux tiers de la demande mondiale. Le marché gazier asiatique, encore assez peu développé, dispose d'une marge de croissance importante. Le manque d'infrastructures a limité le développement des marchés. On peut signaler à titre d'exemple la part très faible du gaz dans le bilan énergétique chinois (2.5%) ou indien (8%). Quand au marché nord-américain (Canada, Etats- Unis et Mexique), très largement dominé par la demande des Etats-Unis, présente une consommation de 770 milliards de m³, soit 28% de la consommation mondiale. Selon les prévisions de l'agence internationale de l'énergie (AIE), la consommation de gaz naturel aux Etats-Unis devrait progresser de 0.6 % par an sur la période 2004-2030 pour atteindre 730 milliards de m³ en 2030.

La figure I.3 représente la consommation mondiale du gaz naturel de 1965 à 2006 :

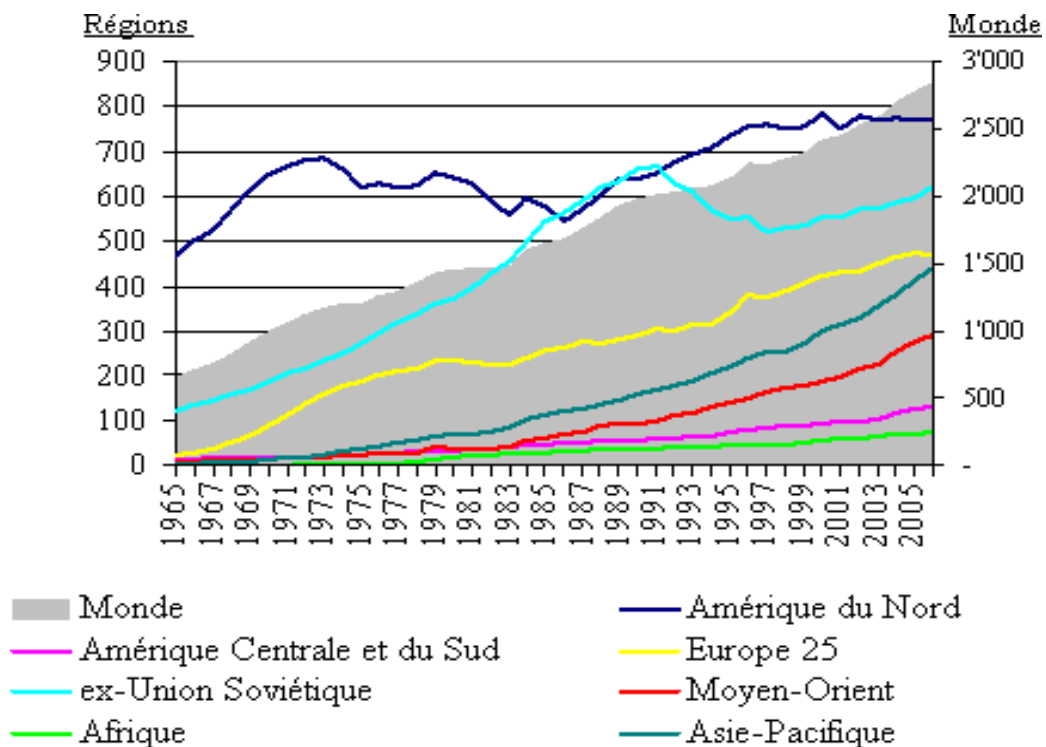


Figure I.3 : Evolution de la consommation du gaz naturel dans le monde entre 1965 à 2006 [1].

I.1.5. Utilisation du gaz naturel :

Le gaz naturel est une source d'énergie polyvalente qui peut être employée dans divers domaines:

✓ **Production d'électricité**

Le secteur de la production d'électricité constitue le moteur de la croissance de l'industrie gazière. Ainsi, 50% de la hausse de la consommation gazière est liée à la production d'électricité. Cette évolution se traduit bien évidemment, selon l'AIE, par un gain sensible de la part occupée par le gaz naturel dans la production d'électricité : 23% en 2030 contre 20% en 2004 (40% pour le charbon). (**Figure I.4**)

✓ **Combustible pour véhicules à moteur**

Comme combustible, le gaz naturel peut être utilisé sous forme comprimée (GNC) qui est la forme la plus répandue, ou sous forme liquéfiée (GNL) [2].

✓ **Pétrochimique**

Dans l'industrie pétrochimique, le gaz naturel est utilisé comme matière première, notamment pour la fabrication du méthanol via le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), de l'ammoniac et de l'hydrogène. De nouveaux procédés de conversion permettent d'envisager dans le futur, son utilisation pour la production d'éthylène ou de carburant synthétique [2].

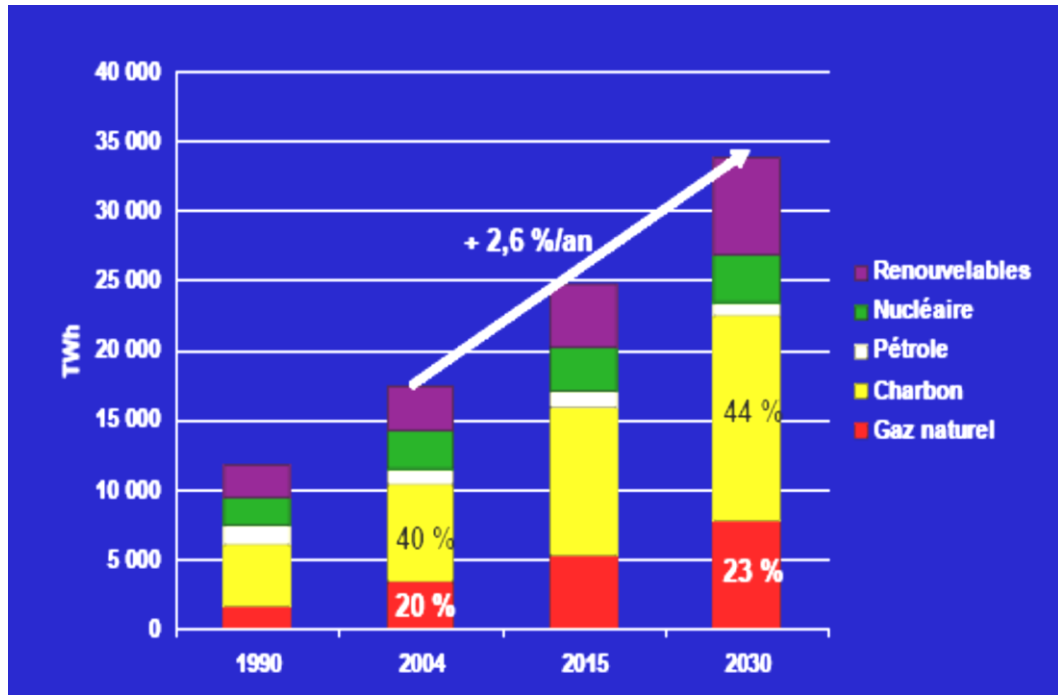


Figure I.4 : Répartition de la production d'électricité par source d'énergie dans le monde [2].

I.2. Valorisation du gaz naturel:

I.2.1. Oxydation et reformage du méthane:

La conversion directe du méthane en produits de plus grande valeur ajoutée (éthane, éthylène, méthanol, formaldéhyde...) a fait l'objet de nombreuses investigations. Cependant, cette voie, bien que thermodynamiquement possible, reste peu développée. Les rendements obtenus sont encore insuffisants pour une application industrielle.

Actuellement, la transformation du méthane, qui offrent des débouchés économiquement intéressants au plan industriel, passent forcément par la production du gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) via des procédés de reformage catalytique du méthane. Le succès de ces procédés tient d'une part, à la facilité de transformer le méthane en gaz de synthèse et d'autre part, à la multiplicité des produits synthétisables à partir de ce mélange (méthanol, alcools supérieurs, aldéhydes, acides carboxyliques, hydrocarbures...etc). Selon l'agent oxydant utilisé, trois principales voies ont été explorées et développées pour la conversion du méthane en gaz de synthèse:

Chapitre I

Aperçu bibliographique

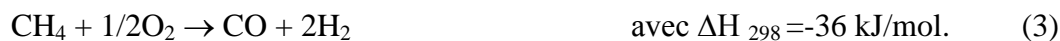
- Le reformage sec qui utilise le dioxyde de carbone comme agent oxydant :



- Le vaporeformage qui utilise la vapeur d'eau comme agent oxydant :



- L'oxydation partielle qui utilise l'oxygène comme agent oxydant :



Cette dernière réaction, présente un intérêt particulier à cause de sa forte exothermicité et aussi du rapport H_2/CO dont la valeur (~ 2) est favorable pour la synthèse du méthanol. Cependant, le procédé le mieux maîtrisé et qui est utilisé dans l'industrie est le vaporeformage du méthane.

I.2.1.1. Catalyseurs de reformage

De nombreux catalyseurs ont été utilisés dans le reformage du méthane pour leurs activités et leurs sélectivités en gaz de synthèse. Ce sont généralement des catalyseurs à base de métaux nobles: Pt, Pd, Rh, Ru, Ir [3-5] ou de métaux de transition: Ni, Fe, Co [6-9] supportés. Bien que les métaux nobles présentent une meilleure résistance à la formation de coke (principal poison des catalyseurs de reformage), le nickel reste le métal le plus couramment utilisé pour son activité, sa disponibilité et son prix relativement plus bas. Le principal inconvénient des catalyseurs au nickel est leur désactivation assez rapide au cours de la réaction. Les deux phénomènes susceptibles de provoquer la dégradation des performances catalytiques sont :

- Le frittage de l'espèce active.
- Le dépôt de coke.

I.2.1.2. Désactivation des catalyseurs par frittage :

Le frittage est défini comme étant l'augmentation de la taille des particules causée par l'accumulation d'atomes de l'espèce active qui migrent à partir des cristallites plus petites à la surface du catalyseur pour former des agrégats. L'ampleur du frittage dépend de plusieurs facteurs dont les conditions de la réaction [10-12] et la nature de la phase active [13]. Ce phénomène est accompagné d'une diminution de la dispersion de l'espèce active qui se traduit par une perte de la surface active et une baisse de l'activité catalytique. Dans le reformage du méthane sur les catalyseurs de type Ni/Al₂O₃, il a été établi que la baisse de l'activité catalytique due au frittage a lieu à des températures de réduction supérieures à 500°C [14, 15]. De plus, le frittage de la phase active favorise la formation de coke.

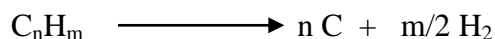
I.2.1.3. Désactivation des catalyseurs par dépôt de coke:

Le résidu hydrocarboné ou coke, formé lors d'un processus de reformage catalytique, est défini comme étant le produit de la décomposition ou de la condensation d'hydrocarbures à la surface du catalyseur. Il peut être constitué d'hydrocarbures lourds polymérisés ou tout simplement de carbone primaire (graphite).

Pour le reformage du méthane, la formation de carbone de surface peut provenir de plusieurs réactions:



D'une manière générale:



Les hydrocarbures lourds, aux températures élevées, craquent thermiquement en H₂ et oléfines, celles-ci, à leur tour, polymérisent et se transforment en coke.

Chapitre I

Aperçu bibliographique



Pour limiter la formation de carbone, il est possible d'opérer dans des conditions relativement plus oxydantes en utilisant un excès d'agent oxydant dans le mélange réactionnel.

Ainsi, dans le cas du vaporeformage, l'utilisation d'un mélange gazeux présentant un rapport H_2O / CH_4 supérieur ou égal à 3 réduit fortement le dépôt de carbone selon la réaction: $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ [16].

De même, en reformage à sec, un excès de CO_2 favorisera la réaction inverse de Boudouard selon: $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$. Une autre solution, pour empêcher l'accumulation du carbone en reformage sec, est l'addition de l'eau au mélange réactionnel ($CH_4 + CO_2$): $2CH_4 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 3CO + 5H_2$.

En oxydation partielle, un excès d'oxygène ($1 < CH_4/O_2 < 2$) par rapport à la stœchiométrie de la réaction ($CH_4/O_2=2$) peut limiter l'accumulation de carbone selon la réaction: $C+O_2 \leftrightarrow CO_2$ (et/ou CO). Cependant, dans l'oxyreformage du méthane, l'oxydation partielle ($CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$) est en compétition avec l'oxydation totale ($CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$) et l'utilisation d'un mélange réactionnel riche en oxygène présenterait un inconvénient car un milieu fortement oxydant favoriserait la réaction d'oxydation totale qui est encore plus favorable thermodynamiquement.

I.2.2. Valorisation des alcanes légers :

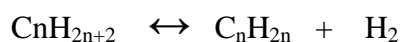
Du fait de la demande croissante en oléfines (éthylène, propène, butène), la capacité actuelle de production en raffinerie (vapocraquage du naphta et craquage catalytique fluide) pourrait se révéler insuffisante, de plus, ces procédés sont coûteux car ils nécessitent des opérations de séparations des produits obtenus. Pour satisfaire la demande en oléfines, il est nécessaire de développer et d'industrialiser de nouveaux procédés peu coûteux et utilisant les alcanes légers comme matières premières. L'oxydation déshydrogénante (ODH) des alcanes est un processus intéressant car il implique des réactions directes et exothermiques.

I.2.2.1. Déshydrogénation oxydante des alcanes légers:

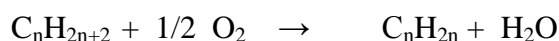
a/ Présentation générale:

La déshydrogénation oxydante des alcanes légers (C1 à C5), en alcènes correspondants, est d'une importance capitale d'un point de vue fondamental et industriel. Ces hydrocarbures, qui fournissent une matière première peu toxique et plutôt bon marché, présentent cependant une forte inertie chimique qui rend leur transformation peu aisée. De nombreuses investigations ont été consacrées ces dernières années à ce sujet dans le but de développer et mettre en œuvre des catalyseurs permettant d'obtenir des rendements suffisants en oléfines [17-21]. Dans les réactions de déshydrogénation oxydante des alcanes, plusieurs agents oxydants peuvent être utilisés: l'oxygène moléculaire O₂, les oxydes d'azote, les halogènes. Pour des raisons économiques et écologiques, le réactif le plus attractif pour des applications industrielles est l'oxygène moléculaire. L'autre avantage de l'oxygène est dû à ses fonctions multiples dans les réactions de déshydrogénation des alcanes:

- ✓ Il peut faciliter la déshydrogénation conventionnelle en transformant l'hydrogène de la réaction en l'eau et en déplaçant ainsi l'équilibre vers la formation des alcènes.



- ✓ Il peut brûler le coke déposé au cours de la réaction et ainsi augmenter la durée de vie du catalyseur.
- ✓ Et enfin, il peut réagir directement avec la molécule de l'hydrocarbure et mener à des produits de déshydrogénation oxydante.



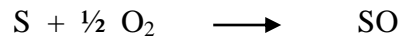
Le mécanisme communément admis, pour l'ODH des alcanes en présence d'oxygène, est le mécanisme de Mars et van Krevelen [22]. Ce mécanisme a été mis en évidence sur des catalyseurs à base d'oxydes de métaux réductibles. Selon ce mécanisme [23-26], l'alcane réagit avec l'oxygène du réseau du solide:

Chapitre I

Aperçu bibliographique



Le solide réduit est réoxydé par l'oxygène moléculaire du mélange réactionnel:



Selon les propriétés redox des matériaux catalytiques utilisés dans la réaction de l'ODH, Cavani et al. [21] proposent trois types de mécanismes:

- ✓ Sur les catalyseurs à base d'oxydes de métaux réductibles (généralement les oxydes des métaux de transition), le mécanisme mis en jeu est un mécanisme redox hétérogène.
- ✓ Pour les systèmes catalytiques appartenant à la famille des oxydes de métaux non réductibles (ou très difficiles à réduire dans les conditions de réaction), le mécanisme proposé est amorcé à la surface du catalyseur puis transféré dans la phase gazeuse (ou, du moins, dans le proche voisinage de la surface du catalyseur).
- ✓ Enfin, pour les catalyseurs à base de métaux nobles, usuellement considérés comme des catalyseurs d'oxydation non sélective (utilisés dans la combustion), le mécanisme proposé est un mécanisme ayant lieu partiellement sur la surface du catalyseur et partiellement dans la phase gazeuse. Ces catalyseurs, dans certaines conditions réactionnelles, peuvent devenir sélectifs dans l'ODH.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

b/ Les inconvénients de la déshydrogénation oxydante :

Les processus de déshydrogénation oxydante présentent de nombreux inconvénients liés aux conditions réactionnelles, au choix du réacteur et au choix du catalyseur. Parmi ces inconvénients on peut citer :

- ✓ Le danger lié à l'inflammabilité du mélange réactionnel (hydrocarbure + oxygène). Le risque d'explosivité du mélange gazeux est l'une des principales contraintes du processus. Il est souvent recommandé de travailler avec des mélanges réactionnels hydrocarbure/oxygène proche du rapport stœchiométriques.
- ✓ Une autre contrainte importante de l'ODH est la réactivité des oléfines formées avec l'oxygène du mélange réactionnel ($C_2H_4 + O_2 \leftrightarrow$ composés oxygénés, CO_x) entraînant une baisse de la sélectivité en produits de déshydrogénation. Dans la plupart des cas, ces réactions secondaires sont thermodynamiquement plus favorisées que la réaction de déshydrogénation oxydante. En réalité, si les interactions du produit de l'oxydation partielle avec la surface du catalyseur sont faibles, alors le produit peut désorber dans la phase gaz en évitant ainsi la suroxydation. Par conséquent, la sélectivité en produit souhaité va dépendre des propriétés de surface du catalyseur (acidité, basicité, redox). Ainsi, dans les processus de l'ODH, c'est *le pouvoir orienteur du catalyseur* qui sera important pour accélérer la séquence des étapes élémentaires conduisant à la déshydrogénation oxydante et limiter celles des réactions parallèles ou consécutives conduisant à une oxydation plus avancée des produits de déshydrogénation.

I.2.2.2. Production de l'éthylène :

a/ Le vapocraquage :

Le vapocraquage est le principal moyen de fabrication industrielle des intermédiaires de première génération. Il consiste à casser les molécules de la charge par traitement thermique pour obtenir des molécules plus petites. De plus, il est réalisé en présence de vapeur d'eau qui sert à diluer les hydrocarbures pour éviter les réactions parasites d'aromatization des cycloalcanes aboutissant à la formation de goudrons et de coke par condensation. Le vapocraquage du naphta, pour la production de l'éthylène, est

Chapitre I

Aperçu bibliographique

une technologie mature en perpétuelle amélioration par les différents industriels. Sundaram et al. [27, 28] estiment une conversion de l'éthane de 75% avec une sélectivité en éthylène de 80% soit un rendement de 60% tandis que Zimmermann et al [29] rapporte des rendements de 52% avec des conversions comprises entre 60 et 70%.

b/ La déshydrogénation catalytique de l'éthane :

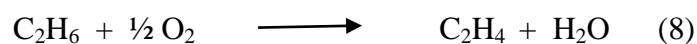
La production de l'éthylène peut être également assurée par déshydrogénation catalytique de l'éthane selon la réaction suivante :



Cette réaction est hautement endothermique et la conversion de l'éthane est thermodynamiquement limitée vers les basses températures. Pour augmenter le rendement de l'opération et obtenir une conversion de l'éthane acceptable, des températures élevées et de faibles pressions sont indispensables [30]. Les catalyseurs usuellement, employés pour cette réaction, sont des métaux nobles ou des oxydes d'étain ou de chrome supportés sur l'alumine, la zircone ou la silice [31-33]. Ce procédé, bien qu'il conduise à des rendements très intéressants, rencontre de nombreux inconvénients. En plus de l'endothermicité de la réaction, il nécessite des régénérations régulières de la masse catalytique dues à l'empoisonnement de la surface par dépôt de coke. A cause de toutes ces contraintes, des procédés de déshydrogénation oxydante ont été envisagés.

c/ La déshydrogénation oxydante de l'éthane :

L'oxydéshydrogénation de l'éthane (ODHE), représentée par la réaction ci-dessous, se fait en présence de l'oxygène comme agent oxydant. Une variété de catalyseurs, contenant les alcalins, alcalino-terreux, terres rares ou métaux de transition, a été utilisée dans cette réaction [34].



La formation d'eau rend cette réaction très favorable thermodynamiquement [35]. Ainsi, d'un point de vue thermodynamique, une conversion quasi-totale peut être atteinte même à basses températures. Ces caractéristiques sont donc très avantageuses d'un point de vue économique et technique vis-à-vis du procédé non oxydant.

Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, ce processus présente quelques inconvénients dus, entre autres, à la réactivité de l'éthane et/ou l'éthylène avec l'oxygène entraînant une baisse de la sélectivité en éthylène. Ainsi, la production de l'éthylène avec des rendements suffisants, utilisant le procédé ODH, reste un véritable challenge pour la catalyse. De ce fait, malgré la forte attractivité de ce procédé, il n'existe pas à l'heure actuelle de site de production d'éthylène utilisant cette voie.

I.3. Les systèmes catalytiques utilisés dans l'ODH de l'éthane :

Les catalyseurs employés dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane sont classés en deux principales catégories :

I.3.1. Catalyseurs à base d'oxydes non réductibles :

Ce sont essentiellement les oxydes de terres rares et les oxydes des métaux alcalinoterreux. La série des oxydes de terres rares a été largement étudiée [36-40]. Bernai et al. [40] ont montré que Sm_2O_3 et La_2O_3 sont actifs dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane à 500°C . Une sélectivité en C_2H_4 de 54% est obtenue en présence de Sm_2O_3 . Sur La_2O_3 , ces auteurs signalent l'effet néfaste de la carbonatation de l'oxyde de lanthane ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) sur la formation de C_2H_4 dont la sélectivité ne dépasse pas 6,7%. Dans tous ces essais, la formation de CO et CO_2 reste importante avec des sélectivités allant de 37% à 92%.

Par ailleurs, Kennedy [37], en étudiant la transformation de l'éthane en présence des oxydes La_2O_3 , Sm_2O_3 , Pr_6O_{11} et CeO_2 , a rapporté le classement suivant de ces catalyseurs selon leur sélectivité en C_2H_4 : La_2O_3 (74%) > Sm_2O_3 (68%) > CeO_2 (57%) > Pr_6O_{11} (53%).

L'addition du fluor aux oxydes de terres rares a été examinée par Luo et al. [41]. Les auteurs ont montré que la présence du fluor avait une influence sur les performances catalytiques des oxydes. En présence de LaOF , ils obtiennent de l'éthylène avec une sélectivité de 71,3% et en présence de SmOF la sélectivité est de 57,3%. Sur le système binaire $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{LaF}_3$, dont le rapport est 1/1, une nette augmentation de la sélectivité en

C₂H₄ est observée (89,7%). Cette augmentation est due à la présence d'une nouvelle phase Sm_{2/3}La_{1/3}OF formée au cours de la réaction. L'addition de BaF₂, au système binaire précédent, améliore la conversion de C₂H₆ qui passe de 22,1 à 42%.

Les orthovanadates de terres rares (CeVO₄, PrVO₄, NdVO₄) ont été également étudiés [42]. Ils présentent peu d'intérêt dans l'oxydation ménagée de l'éthane. Sur ces oxydes, la sélectivité en C₂H₄ ne dépasse pas 17%.

Dans la série des oxydes des métaux alcalino-terreux, les catalyseurs MgO et Li/MgO en particulier ont été largement étudiés [43, 44]. Morales et al. [44] signalent que les systèmes MgO et Li⁺/MgO sont actifs dans la déshydrogénation de l'éthane. L'activité du système Li⁺/MgO dépend de la teneur en lithium. En effet, quand la teneur en lithium augmente de 3 à 7%, la conversion de l'éthane passe de 39,3 à 55,3% ; la production de CO₂ augmente de 17,7 à 30,9 % au détriment de la sélectivité en C₂H₄ qui diminue de 74,8 à 56,7%.

Le catalyseur La/CaO a été testé par L. Ji [45] à 600°C. Une sélectivité en C₂H₄ de 75% pour une conversion d'éthane de 48,8% est obtenue. L'addition de Li à ce catalyseur augmente considérablement la sélectivité en C₂H₄ (93,8%).

I.3.2. Catalyseurs à base d'oxydes réductibles :

Plusieurs systèmes réductibles, contenant le Cr, Fe, V, Co, Ni et Pt, Mo, ont été étudiés dans l'activation de l'éthane. Ils sont utilisés à l'état d'oxydes sous forme massique ou supporté. La plupart de ces systèmes sont utilisés aussi bien dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène que dans l'oxydation de l'éthane en produits oxygénés et en l'acide acétique en particulier. Ainsi, les solides à base de vanadium conduisent à la fois à la formation de l'éthylène et à de faibles quantités de composés oxygénés. Erdöheley et al. [46] signalent que sur des systèmes V₂O₅/SiO₂ et KVO₃/SiO₂, la conversion de l'éthane ne dépasse pas 9.2% à 500°C.

D'autres oxydes mixtes à base de vanadium notamment les Mo-V-Nb-O et les V-M g-O activent l'éthane à partir de 250 et 400°C respectivement conduisant à des sélectivités importantes en éthylène [47].

Dans une étude sur l'activation de l'éthane en présence d'éléments de transition (Pt, Pd, Fe, Co, Ni), Shurman et al. [48] ont montré que Pt et Pd conduisent essentiellement aux produits de la combustion. En présence de Pt, en plus des produits de la combustion,

des traces de méthane sont détectées. Par contre, sur les oxydes de Fe, Co et Ni, la conversion de l'éthane (entre 25 et 40 %) donne principalement de l'éthylène avec une bonne sélectivité (entre 50 et 60%).

Parmi les catalyseurs à base d'éléments de transition, utilisés dans l'oxydation de l'éthane, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , ayant des propriétés très oxydantes, conduit essentiellement à la formation de CO et CO_2 avec une sélectivité de 93%. L'éthylène, obtenu avec une sélectivité de 7%, constitue le produit secondaire de la réaction [49]. Vedrine et al. [50] ont montré qu'une modification de ce catalyseur, par addition de phosphore et de zirconium, améliorerait considérablement la sélectivité en C_2H_4 qui passe de 7% sur Cr_2O_3 à 60% sur Cr/ZrP.

Plus récemment, des études, réalisées dans notre laboratoire sur l'ODH de l'éthane utilisant des systèmes MoVP massiques et supportés [51] et des oxydes mixtes de type molybdate de Ni et de Co [52], ont conduit, à basses températures, à des conversions de l'éthane pouvant atteindre 32% et des sélectivités en éthylène dépassant 99%.

I.4. Catalyseurs à base de vanadium : structure et réactivité

Les catalyseurs à base de vanadium sont très utilisés dans l'industrie pétrochimique notamment dans les réactions d'oxydation sélective des alcanes légers [53-60]. Les propriétés catalytiques de ces matériaux dépendent des propriétés du support utilisé et sont généralement liées à la coordination et à l'environnement des espèces vanadium.

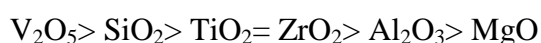
I.4.1. Influence du support sur la dispersion du vanadium :

I.4.1.1. Dispersion du vanadium et propriétés acido-basiques du support :

La dispersion et la nature des espèces vanadium ainsi que leur comportement catalytique dépendent, comme déjà mentionné, du support utilisé. Les résultats de la littérature rapportent que la dispersion des espèces de vanadium ainsi que leur structure peuvent être expliquées par le caractère acido-basique du support utilisé [61-65]. L'acidité des oxydes métalliques est définie par rapport au pH correspondant à la surface de l'oxyde possédant zéro charge (ou bien neutre), on parle donc du point isoélectrique de chaque oxyde. Le caractère acide du pentoxyde de vanadium (V_2O_5) et des oxydes généralement utilisés comme supports diminue comme suit :

Chapitre I

Aperçu bibliographique



alors que celui des oxydes mixtes, il est intermédiaire entre celui des oxydes métalliques correspondant [62, 64].

Il a été observé que la tendance des espèces VO_x à se disperser sur la surface d'un support dépend donc de la basicité de celui-ci, elle décroît de MgO à SiO₂ [62, 66]. Autrement dit, l'aptitude des espèces vanadium à former les cristallites V₂O₅ est favorisée par le caractère acide du support. B. Solsona et al. [67] ont observé des cristallites V₂O₅ sur un support acide SiO₂ avec de faibles teneurs en vanadium, alors que sur un support basique il y a formation de la phase métal-vanadate avec des pourcentages élevés de vanadium [68]. Ces résultats peuvent être expliqués par le caractère acide de V₂O₅ qui peut facilement interagir et réagir avec les supports basiques, alors qu'avec les supports acides, les interactions favorisent la formation des cristallites V₂O₅.

Pour les catalyseurs supportés V/Al₂O₃ et V/TiO₂, les phases Al-vanadates et Ti-vanadates ne sont pas formées, on observe plutôt la présence des cristallites V₂O₅. Ce résultat est en accord avec le caractère acide de ces deux supports [69].

L'oxyde de zirconium est polymorphique, on distingue trois variétés allotropiques: Monoclinique (m-ZrO₂), tétragonale (t-ZrO₂) ou Cubique. Son utilisation comme support conduit à la formation d'oxydes mixtes avec une bonne dispersion des espèces vanadium. Les propriétés catalytiques de V/ZrO₂ sont influencées par la structure de ZrO₂ [70].

Dans le cas des catalyseurs de type V-Mg-O, où l'oxyde de magnésium est un support basique, les interactions métal-support conduisent à une bonne dispersion des espèces de vanadium avec principalement la formation de la phase Mg₃(VO₄)₂ pour des pourcentages en vanadium situés entre 10 et 60%. [68]. La phase orthovanadate de magnésium Mg₃V₂O₈ (ou Mg₃(VO₄)₂) est accompagnée par les phases V₂O₅ et pyrovanadate de magnésium α-Mg₂V₂O₇ formées en plus faibles proportions. En réalité, la formation de chacune de ces deux phases est très sensible aux propriétés acido-basiques du support ainsi qu'à la température de calcination. Des résultats similaires sont observés pour d'autres supports basiques tels que La₂O₃, Sm₂O₃, BiO₃ dans lesquelles les phases métal-vanadates sont formées [66].

D'après les résultats obtenus sur la nature des supports, on peut dire qu'il est possible de contrôler la structure et la réactivité des monocouches de vanadium en modifiant la structure locale du support.

I.4.1.2. Dispersion du vanadium et stabilité du support :

Souvent, la dispersion du vanadium ne dépend pas seulement du pourcentage du vanadium mais aussi des modifications possibles subies par le support lors de l'imprégnation et/ou la calcination. Par exemple, les structures de TiO_2 [71] et de ZrO_2 [72] peuvent être transformées durant l'étape de calcination. Dans le cas de TiO_2 , chacune des formes allotropiques (anatase, rutile, brookite, phase β) conduit à des catalyseurs V/TiO_2 avec des propriétés catalytiques différentes dans les réactions d'oxydation sélective [73]. Slinkard et al [74] ont rapporté que les catalyseurs supportés sur le rutile sont plus sélectifs pour l'oxydation du butène en acide acétique et acétaldéhyde que ceux supportés sur l'anatase. Des comportements catalytiques différents, durant l'ODH du propane, sont observés sur des catalyseurs supportés sur ZrO_2 tétragonale et ZrO_2 monoclinique [75]. Dans le cas des solides V-Mg-O , l'analyse thermogravimétrique a révélé que l'oxyde MgO est transformé en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lorsque l'imprégnation est effectuée en solution aqueuse de sel de vanadium [76].

I.4.2. Structures des oxydes de vanadium et de magnésium:

La relation entre l'activité catalytique des oxydes et leurs structures a longtemps fait l'objet de nombreux efforts en vue d'une élaboration d'un mécanisme réactionnel. Nous présentons ci-dessous les structures de quelques oxydes à base de vanadium et de magnésium.

I.4.2.1. Structure de l'oxyde de vanadium V_2O_5 :

Il existe deux variétés de V_2O_5 [77, 78]:

- L'oxyde $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, de structure orthorhombique avec les paramètres $a=11.512\text{Å}$, $b=3.564\text{Å}$, $c=4.368\text{Å}$ (figure I.5).
- L'oxyde $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$, de structure quadratique avec les paramètres $a = 14.259\text{Å}$ et $c = 12.576\text{Å}$. Il est obtenu à partir de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ par chauffage à 600°C à 9 GPa [79].

Chapitre I

Aperçu bibliographique

Dans les conditions normales, l'oxyde β - V_2O_5 est stable jusqu'à 300°C .

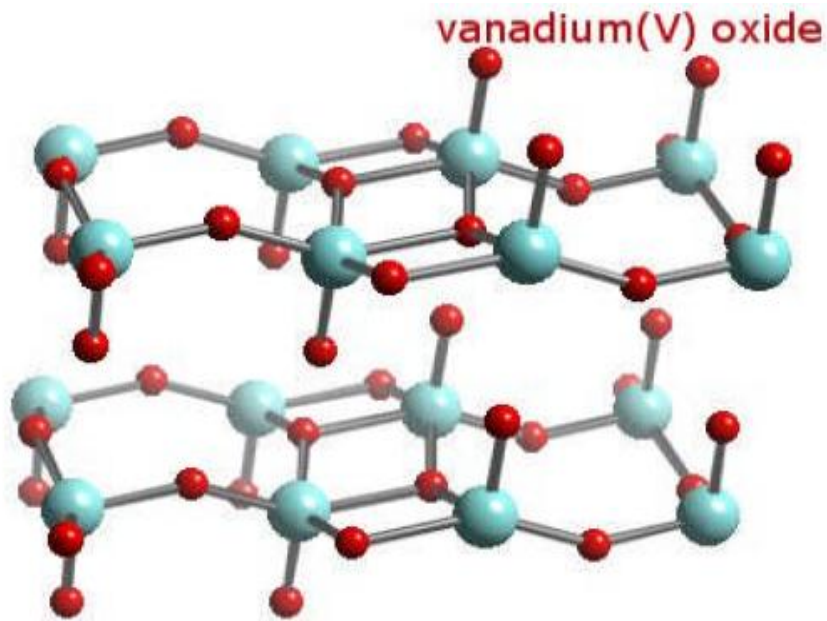


Figure I.5 : Représentation de la structure de V_2O_5 .

I.4.2.2. Structure de l'oxyde de magnésium MgO :

Le MgO cristallise dans le système cubique à faces centrées (structure de type NaCl) d'arrête $a=4,212 \text{ \AA}$.

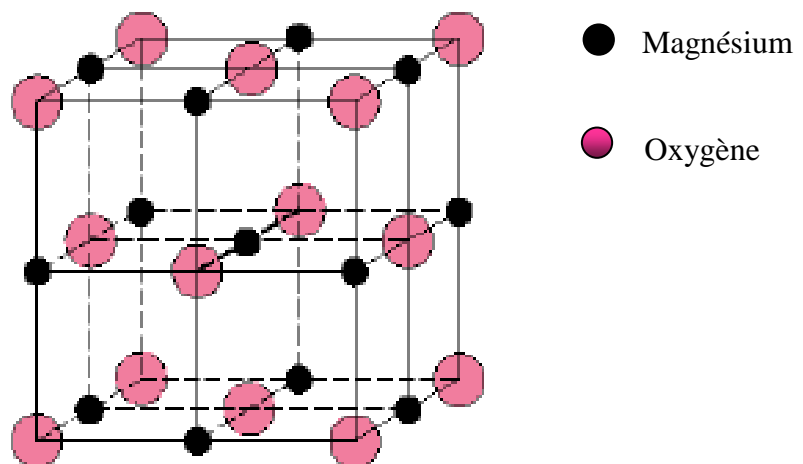


Figure I.6 : Représentation de la structure cristalline de MgO.

I.4.2.3. Structure et réactivité du système catalytique V-Mg-O:

En raison de fortes interactions que présente l'oxyde de vanadium (oxyde acide) avec le MgO (oxyde basique), des matériaux de type V-Mg-O, avec des propriétés catalytiques intéressantes, ont été élaborés. Ces catalyseurs ont prouvé leurs performances dans plusieurs procédés industriels en particulier dans les réactions de déshydrogénation oxydante du n-butane [80-85], du propane [86, 87] ainsi que dans l'oxydation sélective du méthanol [88] et de l'éthylbenzène [89]. La sélectivité pour les produits de déshydrogénation dépend essentiellement du réactif lui-même, de la composition en V_2O_5 , de la nature de la phase Mg-vanadate formée ainsi que de la méthode de préparation.

La formation d'oxydes mixtes V-Mg dépend de plusieurs facteurs dont le rapport Mg/V et les conditions de prétraitement. Différentes phases mixtes peuvent être formées, ce sont: l'orthovanadate de magnésium ($Mg_3V_2O_8$), le pyrovanadate de magnésium (α - $Mg_2V_2O_7$) et le métavanadate de magnésium (MgV_2O_6) [90] :

✓ $Mg_3V_2O_8$:

Cette phase est formée pour un rapport $Mg/V \geq 1.5$ [67]. La plupart des auteurs définissent l'orthovanadate de magnésium comme étant la phase active dans la déshydrogénation oxydante des alcanes légers et les espèces tétraédriques isolés VO_4 , présents dans cette phase, sont considérées comme étant responsables de l'activation de l'hydrocarbure [91, 92]. Cependant de bonnes sélectivités en produits de déshydrogénation ont été obtenues sur des systèmes biphasiques tels que le système $Mg_3V_2O_8 + MgO$ [93, 94]. Ce résultat peut signifier que la présence de la phase orthovanadate de magnésium pure ne conduit pas nécessairement à une meilleure sélectivité vers les alcènes désirés, mais que la coexistence de l'orthovanadate de magnésium avec une ou plusieurs phases favorise la formation des oléfines avec de bons rendements. La figure I.7 représente les espèces VO_4 dans $Mg_3V_2O_8$.

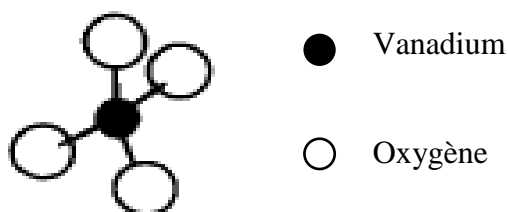


Figure I.7 : Sites actifs VO_4 dans $Mg_3V_2O_8$.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

Les groupements VO_4 sont liés à Mg^{2+} par des liaisons V-O-S comme le montre la figure I.8 :

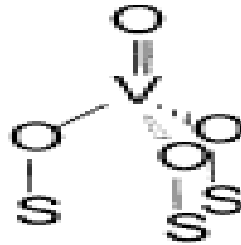


Figure I.8 : groupement VO_4 liée à S avec $\text{S} = \text{Mg}^{2+}$ (cation du support).

Selon une étude cristallographique de Krishnamachari et al [95], l'orthovanadate de magnésium $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ cristallise dans le système orthorhombique défini par les paramètres de la maille: $a= 6.053(1)$, $b=11.422 (2)$ et $c=8.330(1)$, le groupe d'espace étant "cmca" et l'indice de coordination $\text{IC} = 4$.

Il a été aussi constaté à travers cette étude que la structure consiste en un arrangement compact presque cubique de couches d'atomes d'oxygènes approximativement parallèles à la direction $[01\bar{1}]$, et que les ions Mg^{2+} sont répartis sur deux sites octaédriques tandis que le vanadium V^{5+} occupe un site tétraédrique.

✓ $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$:

La formation de cette phase est favorisée pour des rapports $\text{Mg}/\text{V} \leq 1$ [67]. Siew Hew Sam et al. [90] considèrent que cette phase est sélective dans la déshydrogénation oxydante du propane. Selon les auteurs, la bonne sélectivité de cette phase est due à la bonne réductibilité des cations V^{5+} , présents dans les espèces V_2O_7 . Cette corrélation entre la sélectivité vers le propène et les propriétés redox du pyrovanadate de Mg a été aussi observée par Gao et al [96]. La figure (I.9) représente les espèces V_2O_7 dans $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

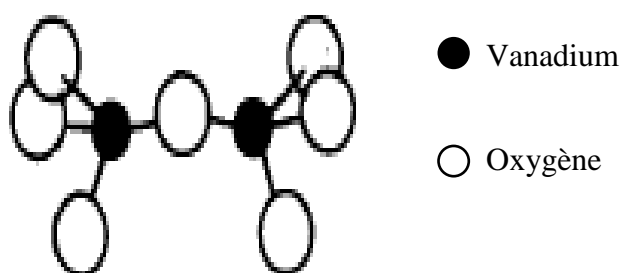


Figure I.9 : Sites actifs V_2O_7 dans $Mg_2V_2O_7$.

Les groupements V_2O_7 sont liés aux cations Mg^{2+} par des liaisons V-O-Mg. On note que le vanadium intervient dans trois liaisons différentes qui sont V=O, V-O-V et V-O-Mg, comme le montre la figure I.10 :

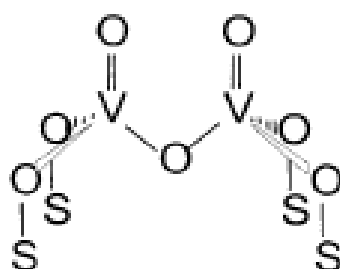


Figure I.10 : groupement V_2O_7 lié à la surface avec $S=Mg^{2+}$ (cation du support).

✓ MgV_2O_6 :

On obtient cette phase pour un rapport $Mg/V \leq 0.5$ [67]. Cette phase n'a pas été désignée comme étant responsable de l'activation des hydrocarbures, mais par contre sa coexistence avec le pyrovanadate de magnésium exalte la sélectivité en propène [96].

De point de vue mécanisme réactionnel de l'oxydation sélective des hydrocarbures légers, l'oxygène de la liaison V=O a été proposé, dans un premier temps, comme étant responsable de l'activation de la liaison C-H [97]. Mais à cause de la forte stabilité de cette liaison, cette proposition n'a pas été retenue [98]. Une autre hypothèse, impliquant l'oxygène de la liaison V-O-Mg dans la rupture de la liaison C-H, a été suggérée par la suite [98].

I.5. Paramètres influençant les propriétés physico-chimiques et catalytiques des V-Mg-O:

I.5.1. Effet de la teneur en vanadium:

Les performances catalytiques et la nature des sites actifs, responsables de l'activation des alcanes légers dans le cas des systèmes V-Mg-O, sont fortement influencées par la teneur en vanadium dans le système catalytique. Il a été prouvé que les espèces tétraédriques isolés VO_4 , présentes dans la phase $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$, sont responsables de l'activation des hydrocarbures, tandis que la présence des doubles liaisons $\text{V}=\text{O}$ (cristallites V_2O_5), dont la coordination des cations V^{5+} est octaédrique, conduit toujours à l'oxydation totale [99].

Des résultats différents ont été observés sur des catalyseurs V-Mg-O avec différentes teneurs en vanadium [99]. Il a été montré que les propriétés texturales des solides V-Mg-O sont très sensibles à leur composition chimique. Ainsi, la surface spécifique et le volume poreux de l'oxyde mixte V-Mg-O diminuent par rapport à ceux de l'oxyde de magnésium pur et ceci quand la teneur en vanadium (exprimée en pourcentages en poids de V_2O_5) augmente de 15 à 45%. Alors que pour des compositions plus faibles en vanadium (<15%), ces deux paramètres ont tendance à augmenter. Par conséquent, il est possible de contrôler la taille et la distribution des pores en faisant varier le rapport V/Mg dans l'étape de préparation. Dans cette étude, il a été aussi montré que la teneur en vanadium influe aussi sur la nature des phases formées dans le catalyseur. Pour un solide riche en magnésium (15% en V_2O_5 et 75% en MgO) noté 15 VMgO, l'oxyde de magnésium MgO est la phase majoritairement observée. Par contre, l'augmentation de la teneur en vanadium (de 30 à 60%) favorise la formation de la phase orthovanadate de magnésium ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$).

Lapina et al [100], utilisant la RMN du ^{51}V , ont montré que, selon la composition en vanadium, il existe différentes dispersions des espèces V^{5+} à la surface du MgO. Pour de faibles pourcentages en poids du vanadium, il y'a présence des espèces tétraédriques isolés (VO_4), alors que pour des compositions très élevées, il y'a apparition des espèces V^{5+} avec une coordination octaédrique caractérisant les cristallites V_2O_5 .

I.5.2. Effet de la méthode de préparation et de la nature des précurseurs:

Dans le but d'arriver à des systèmes V-Mg-O présentant une grande sélectivité vers les produits désirés, plusieurs techniques de préparation ont été utilisées dans la littérature [101,102]. Ainsi, Gao et al. [103] ont montré que la méthode citrate favorise la formation du pyrovanadate de Mg (α -Mg₂V₂O₇) pour des compositions en vanadium supérieur à 60%. Alors que pour la méthode d'imprégnation, cette phase est observée pour des compositions plus faibles en vanadium [76, 104].

Afin de suivre l'évolution de la surface spécifique des V-Mg-O, Corma et al [76] ont mené une étude sur ces matériaux préparés par la méthode d'imprégnation, en utilisant différents précurseurs de vanadium et de magnésium. Les catalyseurs synthétisés à partir des oxalates de V et Mg présentaient les plus grandes surfaces spécifiques pour des compositions en vanadium inférieures à 40%.

Des travaux similaires, sur les propriétés physico-chimiques des V-Mg-O, ont montré que de grandes surfaces spécifiques peuvent être obtenues à partir de l'imprégnation de l'oxalate de vanadium sur Mg(OH)₂ [90], MgO [94] ou bien l'oxalate de magnésium [76].

I.5.3. Effet de la température de calcination:

Aucune conclusion générale, concernant l'influence de la température de calcination sur les propriétés structurales des V-Mg-O, n'a été rapportée dans la littérature. En effet, ce paramètre dépend des autres facteurs tels que la composition chimique en vanadium et magnésium ainsi que de la procédure de préparation.

Dans une étude, réalisée sur un catalyseur contenant 40% en vanadium (pourcentage en poids), il a été mentionné que la formation de α -Mg₂V₂O₇ est observée à partir de 400°C, tandis que celle de Mg₃V₂O₈ a lieu à la température de 600°C [90].

Reste qu'il est important de signaler que pour des mélanges stœchiométriques (V₂O₅/MgO), les phases vanadates de Mg pures ne sont obtenues qu'à des températures de calcination élevées ($\geq 700^\circ\text{C}$) [90]. Des traitements thermiques à des températures plus basses conduisent à une transformation incomplète et donc la formation de matériaux multiphasiques [76, 90, 105].

I.5.4. Effet du dopage:

De très bons catalyseurs de déshydrogénation oxydante sont constitués d'éléments métalliques capables de changer facilement de valences. Par conséquent, plusieurs auteurs ont étudié l'effet d'un dopant par incorporation d'un troisième élément dans les solides V-Mg-O.

Oganowski et al [106, 107] ont étudié l'effet de l'addition des oxydes métalliques sur l'activité des V-Mg-O. Le système V-Cr-Mo-Mg-O, contenant Cr et Mo comme dopants, a montré, dans l'oxydation de l'ethylbenzène, une bonne sélectivité en styrène. L'effet de l'incorporation de Mo, B, Al, Ga et Sb, dans la structure de $Mg_4V_2M_2O_x$, a été aussi étudiée dans cette réaction [108]. La meilleure sélectivité en styrène a été obtenue avec Sb et B. Quant au gallium, il donne le meilleur rendement en butène et butadiène.

Le dopage par le molybdène est cependant le plus étudié dans la littérature. Harding et al. [91] ont observé, pour la réaction d'oxydation sélective du n-butane sur le système MgO-V₂O₅-MoO₃, une grande sélectivité vers les produits de déshydrogénation. Cette sélectivité a été attribuée à la formation d'une nouvelle phase cristalline de formulation Mg_{2.5}VMoO₈ et dont le rôle pouvait être similaire à celui de Mg₃V₂O₈. Sur ce système catalytique, la formation des produits de craquage, avec une sélectivité non négligeable, sont une conséquence de l'augmentation de l'acidité de surface due à la présence des ions Mo⁶⁺.

Dejz et al [109] ont également étudié le dopage de V-Mg-O par le molybdène. Les analyses DRX, effectuées sur l'échantillon calciné à 600°C, ont révélé, en plus des signaux caractéristiques des phases Mg₃V₂O₈ et MgO, l'apparition de nouvelles raies indiquant la formation de la phase cristalline MgMoO₄. La présence du molybdène dans le catalyseur V-Mg-O ne modifie pas seulement sa réactivité mais aussi ses propriétés acido-basiques. L'incorporation de Mo entraîne une diminution des sites basiques et favorise la formation de nouveaux sites acides. Les espèces molybdates dispersées à la surface du catalyseur sont probablement responsables de la formation des produits de craquage. Ce résultat conforte celui obtenu par Harding et al [91].

Références bibliographiques

- [1] Statistical review of world energy, <http://www.bpamoco.com/worldenergy/>, 2007.
- [2] International Energy Agency, World energy outlook, Paris (France) (2006).
- [3] J. T. Richardson et S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*, 61(1990)293.
- [4] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetman, M. L. H. Green et P. D. F. Vernon, *Nature*, 352(1991)225.
- [5] F. Solymosi, G. Kutsan et A. Erdöhelyi, *Catal. Lett.*, 11(1991)149.
- [6] H. M. Swaan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin et C. Mirodatos, *Catal. Today*, 21 (1994) 571.
- [7] Z. Zhang et X. E. Verykios, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995)71.
- [8] Z. Zhang et X. E. Verykios, *Appl. Catal. A.*, 138(1996)109
- [9] T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, et K. Takehira, *Appl. Catal. A.*, 183(1999)273.
- [10] T. Numaguchi, K. Shoji, et S. Yoshida., *Appl. Catal. A. General* **133**(1995)241.
- [11] P.H.Bolt, F.H.P.M.Habraken et J.W.Ges., *J.Catal.*, 151 (1995) 300.
- [12] J.T.Richardson et J.G.Grump, *J.Catal.*, 57 (1979) 417.
- [13] P. Ferreiraparicio, A. Guerrerorurz et I.Rodriguez.Ramos, *Appl.Catal .A.*, 170 (1998)177.
- [14] P.H.Bolt, F.H.P.M.Habraken et J.W.Geus, *J.Catal.***151**(1995)300.
- [15] E.Ruckenstein et S.H.Lee, *J.Catal.*, 86 (1984) 457.
- [16] D. Panayotov, V. Matyshak, V. Skyarov, V. Vlasenko et D. Mehandjev, *Appl.Catal.*, 24 (1986) 37.
- [17] H.H. Kung, *Adv. Catal.*, 40 (1994) 1.
- [18] E.A. Mamedov et V. Cortés-Corberán, *Appl. Catal. A. General*, 127 (1995) 1.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

- [19] M.M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary et J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A. General*, 145 (1996) 1.
- [20] M.A. Bañares, *Catal. Today*, 51 (1999) 319.
- [21] F. Cavani et F. Trifirò, *Catal. Today*, 51 (1999) 561.
- [22] S. Mars et N. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci., Special. Sup.* 9 (1954) 41.
- [23] P.M. Michalakos, M.C. Kung, I. Jahan et H.H. Kung, *J. Catal.* 140 (1993) 226.
- [24] H.H. Kung et M.C. Kung, *Appl. Catal. A. General*, 157 (1997) 105.
- [25] D.L. Stern et R.K. Grasselli, *J. Catal.* 167 (1997) 550-560.
- [26] R. Del Rosso, A. Kaddouri, R. Anouchinsky, C. Mazzocchia, P. Gronchi et P. Centola, *J. Mol. Catal.* 135 (1998) 181.
- [27] Sundaram, K.M., J.M. Fernandez-Baujin et M.J. Maddock. in UPSIDC. 1989. New Delhi.
- [28] Sundaram, K.M., J.V. Albano et K. Goldmann, *Erdol, Erdgas, Kohle*, 1995. 111(3): p.125-129.
- [29] H.Zimmermann and R.Walzl. "Ethylene" in "Ullmann's Encyclopaedia of industrial chemistry"; ed.t.edition. Vol XXII. 2003 : Wiley VCH (Weinheim) 1-49.
- [30] Germain, J.E., *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, ed. A. Press. 1969, London.
- [31] Weckhuysen, B.M. et R.A. Schoonheydt, *Catal. Today*, 1999. 51(2) : p. 223-232.
- [32] Weckhuysen, B.M., I.E. Wachs, et R.A. Schoonheydt, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 3327-3349.
- [33] Yang, H., L. Xu, D. Q. Wang et L. Lin, *Kinetics Reaction and Catalysis Letters*, 2002. 76(1) : p. 151-159.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

- [34] T. Giornelli, thèse de doctorat; université de Technologie Compiègne UTC, 2007.
- [35] Madan M. Bhasin, *Topics in Catalysis*, 23(2003) 1-4.
- [36] J.L. Dubois et C.J. Cameron, *Appl. Catal.* 67 (1990) 49.
- [37] E.M. Kennedy et N.W. Cant, *Appl. Catal.* 75(1991) 321.
- [38] E.M. Kennedy et N.W. Cant, *Appl. Catal. A: General*, 87 (1992) 171.
- [39] S.J. Korf, J.A. Roos, J.M. Diphooorn, R. Vechof, J.G. Van Ommen et J.R.H. Ross, *Catal. Today*, 4 (1989) 279.
- [40] S. Bernal, G.A. Martin, P. Moral et V. Perrichon, *Catal. Lett.* 6 (1990) 231-238.
- [41] J.Z. Luo, X.P. Zhou, Z.S. Chao et H.L. Wan, *Appl. Catal. A : General* 159 (1997) 9-19.
- [42] J. R. Castiglioni Alonso, thèse de doctorat, université Louis Pasteur de Strasbourg (1993).
- [43] Swaan, H. Toebes, A.S. Shan, K. Van Ommen, J.G. Ross, F.R.H., *Catal Today*, 13, 629(1992).
- [44] E. Morales et J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 118 (1989) 225-265.
- [45] L. Ji et J. Liu, *Chem. Commun.* 10 (1996) 1203.
- [46] A. Erdöheley et F. Solymosi, *J. Catal.*, 123 (1990) 31-42.
- [47] F. Cavani et F. Trifiro, *Catal. Today*, 24 (1995) 307-313.
- [48] Y. Schuurman, V. Ducarme, T. Chen, W. Li, C. Mirodatos et G.A. Martin, *Appl. Catal. A : General* 163 (1997) 227-235.
- [49] M. Loukah, G. Coudurier and J.C. Vedrine, III European workshop Meeting «New Developments in Selective Oxidation» Louvain-La-Neuve (Belgium) 1991.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

- [50] Jacquesc. Vedrine, Gisèle Coudurier, Mostapha Loukah, New Developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis, Ruiz and B. Delman (editors), Studies in surface science and catalysis, 72 (1992) 191-201.
- [51] N. Haddad, thèse de doctorat, USTHB, 2008.
- [52] H. Boukhelouf, thèse de magister, Ecole militaire polytechnique, 2007.
- [53] Benjamin Frank, Arne Dinse, Olga Ovsitser ,Evgueni V. Kondratenko , Reinhard Schomàcker, Applied Catalysis A: General, 323 (2007) 66–76.
- [54] Arne Dinse, Benjamin Frank, Christian Hess, Daniela Habel et Reinhard Schomàcker, J. Mol. Catal. A: Chemical 289 (2008) 28–37.
- [55] A. Klisińska, K. Samson, I. Gressel et B. Grzybowska, Appl. Catal A: General 309 (2006) 10–16.
- [56] A. Klisińska, S. Loridant , B. Grzybowska , J. Stoch et I. Gressel, Appl. Catal. A. General, 309 (2006) 17–27.
- [57] Aldo Bottino, Gustavo Capannelli, Antonio Comite, Silvia Storace et Renzo Di Felice, Chemical Engineering Journal 94 (2003) 11–18.
- [58] A.A. Lemonidou, L. Nalbandian et I.A. Vasalos, Catalysis Today 61 (2000) 333–341.
- [59] P. Concepción, M.T. Navarro, T. Blasco et J.M. López Nieto, B. Panzacchi, F. Rey, Catal. Today 96 (2004) 179–186.
- [60] Yuebing Xu, Jiangyin Lu, Mei Zhong et Jide Wang, Journal of Natural Gas Chemistry 18(2009)88–93.
- [61] F.J.Gil-Llambias, A.M.Escudey, J.L.G.Fierro et López Agudo, J.Catal. 95 (1985) 520, 90 (1984) 323.
- [62] G.Deo et I.E.Wachs, J.Phys.Chem. 95 (1991) 5889.
- [63] M.del Arco, M.J.Holgado, C.Martinez et V.Rives, Langmuir. 6 (1990) 801.
- [64] H.Noller, J.A.Lercher et H.Vinex, Mater.Chem.Phys 18 (1988) 557.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

- [65] C.Perego, P.Villa, in: D.Sanfilippo (Ed), *The Catalytic Process from laboratory to the industrial Plant*, chap.2, Italian Chemical Society, 1994, p.25.
- [66] A.Corma, J.M.Lopez Nieto, N.Paredes, M.Pérez, Y.Shen, H.Cao et S.L.Suib, *Stud. Surf. Sci. Catal*,72 (1992) 213.
- [67] B. Solsona, A. Dejoz, M.I. Vázquez, F. Márquez et J.M. López Nieto, *Appl. Catal. A. General*, 208 (2001) 99–110.
- [68] L. Balderas-Tapia, I. Hernández-Pérez, P. Schacht, I.R. Córdova et G.G. Aguilar-Riós, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 371–376.
- [69] J.M.Lopez Nieto, G.Kremenec et J.L.G.Fierro, *Appl.Catal*, 61 (1990) 235.
- [70] Komandur V.R. Chary, Kanaparthi Ramesh, Dhachapally Naresh, Pendyala Venkat Ramana Rao, A. Ramachandra Rao et Vattikonda Venkat Rao, *Catal. Today* (2008).
- [71] G.Busca, G.Centi, L.Marchetti et F.Trifiro, *Langmuir* 2 (1986) 568.
- [72] P.D.L.Mercera, J.G.Van Ommen, E.B.M.Doesburg, A.J.Burggraaf et J.R.H.Ross, *Appl.Catal*, 57 (1990) 127.
- [73] G.Deo, A.M.Turek, I.Wachs, T.Machej, J.Haber, N.Das, H.Eckert et A.M.Hirt, *Appl.Catal.A. General*, 91 (1992) 27.
- [74] W.E.Slinkard et P.B.De Groot, *J.Catal* 68 (1981) 423.
- [75] J.Fernades de Morais, J.C.Volta, in *Proceeding of the 14th Iberoamericam Symposium on Catalysis*, Concepcion, Chile (Chilean Chemical Society, 1994), p.727.
- [76] A.Corma, J.M. López Nieto et N. Paredes, *J.Catal*, 144 (1993) 425.
- [77] A.Byström, K.A.Wilhelmi et O.Brotzen, *Acta Chem.Scand*, 4 (1950) 1119.
- [78] J.Haber, M.Witko et R.Tokarz, *Appl. Catal. A: General*, 157 (1997) 3.

Chapitre I

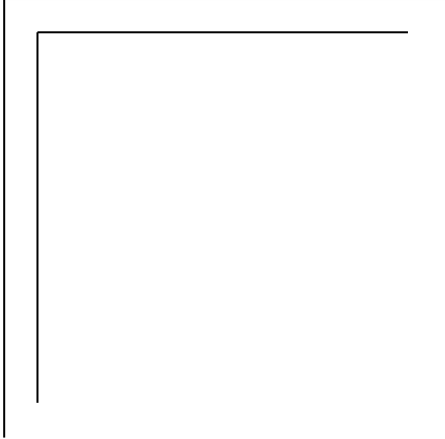
Aperçu bibliographique

- [79] V.L.Volkov, B.G.Golovkin, A.S.Fedyukov, Yu.G.Zainulin, *Izvetiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materaly*, 24 (11) (1988) 1836.
- [80] Norihito Kijima, Makoto Toba et Yuji Yoshimura, *Catal Lett*, 127 (2009) 63–69.
- [81] Angeliki A. Lemonidou, *Appl. Catal. A: General* 216 (2001) 277–284.
- [82] Shanhai Ge, Changhou Liu, Shouchen Zhang et Zhihua Li, *Chemical Engineering Journal* 94 (2003) 121–126.
- [83] R. Vidal-Michel et K. L. Hohn, *J. Catal*, 221 (2004) 127-136.
- [84] J.M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M.I. Vazquez et W. O'Leary, J. Cunningham, *Catal. Today*, 40 (1998) 215-228.
- [85] A.A. Lemonidou, G.J. Tjatjopoulos et I.A. Vasalos, *Catalysis Today* 45 (1998) 65-71
- [86] A. Pantazidis, A. Auroux, J.-M. Herrmann et C. Mirodatos, *Catal. Today*, 32 (1996) 81-88.
- [87] E.V. Kondratenko, O.V. Buyevskaya et M. Baerns, *Topics in Catalysis*,15 (2001) 2–4.
- [88] G.V. Isaguliants et I.P. Belomestnykh, *Catal. Today* 100 (2005) 441–445.
- [89] W. Oganowski, J. Hanuza et L. Kepiński, *Appl. Catal. A: General*, 171 (1998) 145-154.
- [90] D. Siew Hew Sam, V. Soenen et J.C. Volta, *J. Catal.* 123 (1990) 417.
- [91] W.D. Harding, H.H. Kung, V.L. Kozhevnikov et K.R. Poepelmeier, *J. Catal.* 144 (1993) 597.
- [92] V. Soenen, J.M. Herrman et J.C. Volta, *J. Catal.* 159 (1996) 410.
- [93] A. Corma, J.M. López Nieto, N. Paredes, A. Dejoz et I. Vázquez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82 (1994) 113.
- [94] M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung et H.H. Kung, *J. Catal.*, 105 (1987) 483.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

- [95] N. Krishnamachari et C. Calvo, *Canadien J. Chem.*, 49 (1971) 1629.
- [96] X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo et B. Delmon, *Catal. Lett.*, 23 (1994) 321.
- [97] G.C. Bond, J.C. Vadrine, *Catal. Today* (special issue) 20 (1994).
- [98] I.E. Wachs, J.-M. Jehng, G. Deo, B.M. Weckhuysen, V.V. Gulians et J.B. Benziger, *Catal. Today* 32 (1996) 47.
- [99] L. Balderas-Tapia, J.A. Wang, I. Hernández-Pérez, G.G. Aguilar-Rios et P. Schacht, *Materials Letters* 58 (2004) 3034–3039.
- [100] O.B. Lapina, A.V. Simakov, V.M. Mastikhin, S.A. Veniaminov et A.A. Shubin, *J. Mol. Catal.*, 50 (1989) 55.
- [101] S. Geisler, I. Vauthey, D. Farusseng, H. Zanthoff et M. Muhler, *Catal. Today*, 81 (2003) 413–424.
- [102] L. Albaric, N. Hovnanian, A. Julbe et G. Volle, *Polyhedron* 20 (2001) 2261–2268.
- [103] X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo et B. Delmon, *J. Catal.*, 148 (1994) 56
- [104] A. Corma, J.M. López Nieto et N. Paredes, *Appl. Catal. A*, 104 (1993) 161.
- [105] D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung, in: M.J. Phillips et M. Ternan (Eds.), *Proceeding of the 9th International Congress on Catal.*, Chem. Institute of Canada, 1988, p. 1554.
- [106] W. Oganowski, J. Hanuza, L. Macalik, W. Mista, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* 42 (1994) 525.
- [107] W. Oganowski, J. Hanuza, H. Drulis, W. Mista et L. Macalik, *Appl. Catal. A. General*, 136 (1996) 143.
- [108] D.L. Stern, J.N. Michaels, L. De Coul et R.K. Grasselli, *Appl. Catal. A. General*, 153 (1997) 21.
- [109] A. Dejoz, J.M. Lopez Nieto, F. Marquez et M.I. Vazquez, *Appl. Catal. A: General* 180 (1999) 83-94.

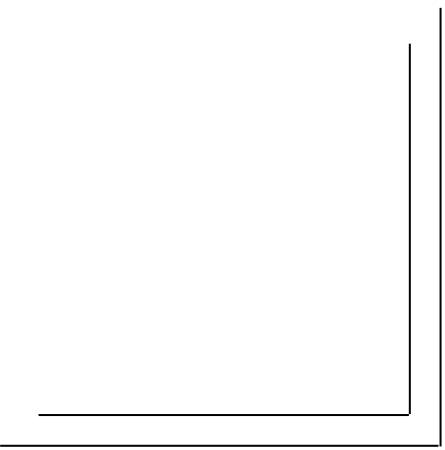


Chapitre II

Préparation et

Caractérisation des

Catalyseurs



Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

Introduction:

Dans ce chapitre, nous allons exposer la préparation des catalyseurs V-Mg-O ainsi que les résultats de leurs caractérisations physicochimiques utilisant les techniques d'analyse suivantes :

- Diffraction des rayons X (DRX)
- Infra-rouge (IR)
- Analyse thermogravimétrique (ATG)
- Détermination de la surface spécifique utilisant l'adsorption/désorption d'azote (méthode BET).

Les propriétés physico-chimiques et catalytiques ainsi que la stabilité d'un matériau dépendent de plusieurs facteurs dont la nature des sels précurseurs et la méthode de préparation. Il existe plusieurs méthodes de synthèse des catalyseurs :

- La méthode céramique
- Les méthodes de chimie douce.

II.1. Les différentes méthodes de préparation :

II.1.1. La méthode céramique:

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée pour l'établissement des diagrammes de phases et pour des études cristallographiques [1, 2]. Elle reste utilisée, pour les préparations industrielles [3] du fait de sa simplicité et de son applicabilité à de nombreux composés. Elle consiste à mélanger (dans des proportions stœchiométriques) et à broyer intimement des composés solides (généralement des oxydes ou des carbonates métalliques) puis à calciner la poudre obtenue dans des conditions favorables à la formation de la structure que l'on veut obtenir. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyage et de traitements thermiques seront nombreuses. Les principaux avantages de cette technique sont sa simplicité et le faible coût des matières premières utilisées. Ses inconvénients restent la forte

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

consommation d'énergie et l'hétérogénéité des composés obtenus. Cette méthode reste peu utilisée pour la préparation des catalyseurs à cause des faibles surfaces spécifiques des matériaux obtenus.

II.1.2. Méthodes de chimie douce :

Contrairement à la méthode céramique, les méthodes de chimie douce sont très utilisées en catalyse, elles permettent de travailler à des températures plus basses et ont l'avantage de conduire à des matériaux cristallisés plus homogènes avec des surfaces spécifiques relativement élevées. Les principales méthodes développées sont : la coprécipitation [4], l'imprégnation [5,6], la méthode sol-gel [7-9] et ses dérivées.

II.1.2.1. Méthode de coprécipitation :

Elle consiste à dissoudre dans un solvant (généralement l'eau), les sels des différents métaux en proportions stœchiométriques puis à ajouter un agent précipitant tel qu'un hydroxyde [10], l'acide oxalique [11, 12] ou encore des sels de cyanure [13], l'ammoniaque [14]. Le précipité mixte obtenu est filtré puis lavé. Le composé final de structure bien définie, est obtenu par calcination du précurseur dans les conditions de températures appropriées à sa formation. La stœchiométrie du composé final dépend étroitement de celle du précurseur. L'homogénéité des phases cristallines obtenues par cette méthode, ainsi que les basses températures nécessaires à leur obtention constituent les principaux avantages de la technique. Cependant, cette technique présente quelques inconvénients :

- elle reste limitée aux cas où le précurseur mixte existe.
- la pureté du composé synthétisé peut être altérée par la présence d'éléments étrangers ayant également précipités ou ayant été piégés dans la masse du coprécipité.
- le choix de l'agent précipitant qui doit permettre la précipitation simultanée des différents cations.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.1.2.2. Méthode sol-gel :

Le principe de la méthode sol-gel consiste à préparer un gel (solide riche en liquide retenu dans sa masse) où la phase solide est constituée par un réseau polymérique tridimensionnel. Ce réseau résulte de l'hydrolyse contrôlée suivie de la condensation de précurseurs organiques d'éléments métalliques dissous dans un solvant. Les réactions rencontrées sont les suivantes :



Les réactifs sont généralement des alcoxydes ou des carboxylates dissous dans le solvant organique correspondant. Le gel obtenu peut être directement calciné ou séché lentement pour former un aérogel ou monolithe. La complexité à maîtriser tous les paramètres liés à la préparation et le coût élevé des alcoxydes ou des carboxylates sont les principaux inconvénients de la méthode. On peut également noter le caractère parfois dangereux et souvent polluant des solvants organiques utilisés. Les avantages de cette méthode sont nombreux:

- L'ajout d'électrolytes ou le contrôle de pH, permet de maîtriser le degré de polymérisation du gel et par conséquent la surface spécifique et la porosité du solide final.
- Les produits obtenus par cette méthode sont généralement d'une grande pureté et d'une homogénéité très satisfaisante. Cependant, des résidus carbonés peuvent parfois rester présents dans le solide.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.1.2.3. Méthode hydrothermale:

Elle consiste à chauffer sous pression une solution aqueuse alcaline contenant des sels de métaux précurseurs qui constitueront le produit final. La température et la pression sont choisies de manière à se trouver au delà du point critique. La cristallisation du composé final ne nécessite aucune calcination ultérieure, un simple séchage suffit. Cette technique a notamment permis la synthèse des cristallites BaTiO₃ de 5nm après séchage sous vide à 50°C [15]. Cette méthode est également utilisée pour la synthèse des zéolithes.

II.1.2.4. Méthode d'imprégnation :

C'est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle car elle présente des avantages économiques par rapport aux autres méthodes. Elle consiste à imprégner, par une phase active, un support généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement. L'opération principale de cette méthode est le mouillage du support solide par une solution aqueuse contenant les sels précurseurs de la phase active. Cette étape est suivie d'un séchage puis d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

II.2. Préparation des catalyseurs:

Les propriétés catalytiques des solides V-Mg-O dépendent essentiellement de l'environnement des espèces vanadium, du support MgO et du rapport molaire Mg/V utilisé lors de l'étape de préparation. Pour notre étude, nous avons préparé quatre séries d'oxydes mixtes V-Mg-O par la méthode d'imprégnation en utilisant deux précurseurs différents de magnésium (Mg(OH)₂ ou MgO) et le métavanadate d'ammonium NH₄VO₃, comme sel de vanadium. Pour la composition de nos échantillons, nous avons fixé à 50% les proportions de V₂O₅ et de MgO (V₂O₅ / MgO =50/50) avec un rapport molaire Mg/V=4,5. Comme mentionné au chapitre précédent, nous avons choisi l'oxyde MgO comme support pour différentes raisons : il possède des propriétés basiques, il aide à la réduction de la phase active à des températures de réaction relativement basses et il

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

présente de fortes interactions avec le vanadium. Pour ce qui est du métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 , son choix est motivé par une élimination facile des ions ammonium pendant la calcination.

Le tableau II.1 donne quelques caractéristiques des précurseurs utilisés pour la préparation de nos solides.

Tableau II.1 : Quelques caractéristiques des précurseurs utilisés.

Précurseur	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Pureté (%)
NH_4VO_3	116.942	Merck	99
MgO	40.305	Merck	97
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41	Merck	99,99

Les quatre séries de catalyseurs préparés, leurs températures de calcination ainsi que la nature du précurseur de Mg sont reportés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : les quatre séries d'oxydes mixtes préparés.

Oxydes mixtes V-Mg-O Températures de calcination ($T_c=550-650^\circ\text{C}$)	Support
<u>Série 1</u> $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
<u>Série 2</u> $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{MgO}$	MgO commercial
<u>Série 3</u> $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{MgO}$ -calciné	MgO commercial calciné à 350°C pendant 12h
<u>Série 4</u> $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ -calciné	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ calciné à 600°C pendant 4 heures

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.2.1. Procédures expérimentales :

Deux protocoles expérimentaux ont été utilisés pour la préparation de nos solides

II.2.1.1. Imprégnation de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$:

La première série de catalyseurs a été préparée en deux étapes:

- Préparation de $Mg(OH)_2$ par la méthode de précipitation à partir du nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.
- Imprégnation de $Mg(OH)_2$ utilisant un mode opératoire inspiré du travail de Balderas-Tapia et al. [16]. La figure (II.1) illustre les différentes étapes de préparation de V-Mg-O par imprégnation de $Mg(OH)_2$.

1^{ère} étape : préparation de $Mg(OH)_2$.

Une masse de nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ est dissoute dans un volume d'eau bidistillée. La solution obtenue est dosée par l'ammoniaque NH_4OH (2M) à 50°C sous une agitation vigoureuse jusqu'à atteindre un pH=9. L'hydroxyde formé est filtré, lavé puis séché dans une étuve à 95°C pendant une nuit. L'élimination de l'ammoniaque est considérée comme étant totale quand le pH du filtrat devient neutre.

2^{ème} étape : imprégnation de $Mg(OH)_2$.

L'hydroxyde de magnésium obtenu est imprégné avec une solution aqueuse chaude ($T=70^\circ C$) de métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) de concentration connue et de pH environ égal à 11 (pH ajusté à l'aide de l'ammoniaque (25%)). Le mélange est laissé sous agitation pendant 1h à la température de 70°C. L'excès de solvant est éliminé par évaporation à 85°C. Le gel obtenu est séché à 95°C pendant 12h. Les poudres finales sont calcinées à 550, 650 et 750°C pendant 6h avec une montée de 5°C/mn.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

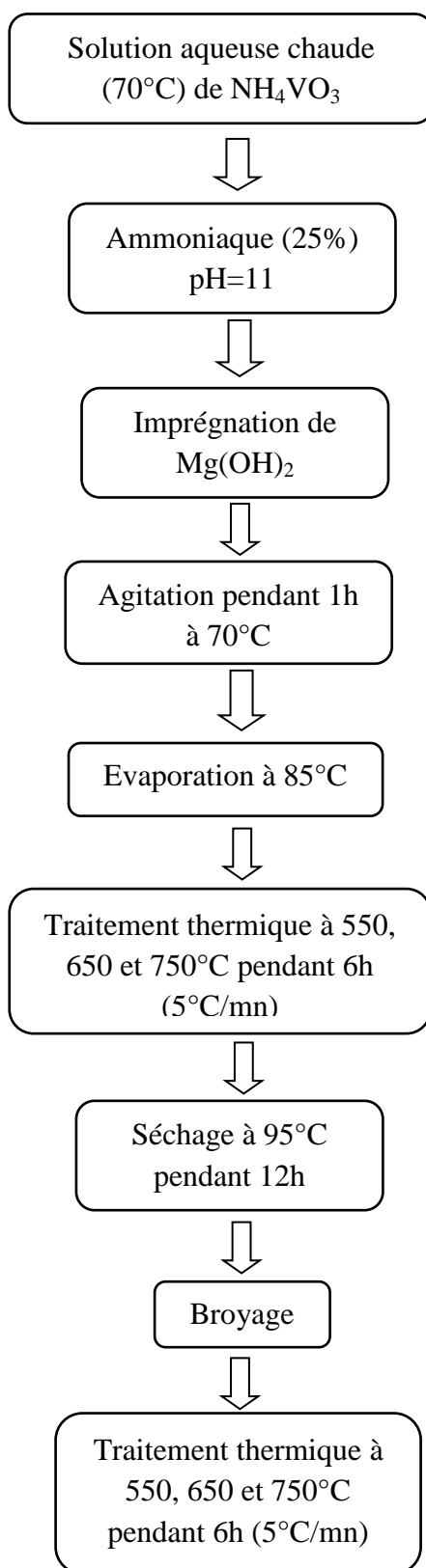


Figure II.1: Différentes étapes de préparation des V-Mg-O par imprégnation de l'hydroxyde Mg (OH)₂.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.2.1.2. Imprégnation de l'oxyde métallique MgO.

Trois autres séries de catalyseurs V-Mg-O ont été synthétisés par imprégnation de l'oxyde métallique MgO (tableau II.2):

- imprégnation de MgO commercial
- imprégnation de MgO commercial calciné à 350°C pendant 12h.
- imprégnation de MgO synthétisé par calcination de Mg(OH)₂ à 600°C pendant 4h.

Le but recherché est de mettre éventuellement en évidence l'effet du précurseur de magnésium sur la structure du catalyseur V-Mg-O.

Les principales étapes de cette préparation sont schématisées sur la figure (II.2).

Le mode opératoire employé, dans ce cas, a été inspiré de celui décrit par Friedrich et al. [17]. Un volume bien défini d'une solution aqueuse chaude (T=70°C) de métavanadate d'ammonium NH₄VO₃, de concentration connue et de pH égal à 11 (pH ajusté à l'aide de l'ammoniaque (25%)), est adsorbé dans les pores de l'oxyde métallique MgO. La suspension est placée sous agitation à 70°C jusqu'à évaporation. Le produit obtenu (sous forme de gel) est séché à 110°C pendant 2h. Les solides sont ensuite calcinés à 550 et 650°C pendant 6h avec une montée de température de 5°C/mn.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

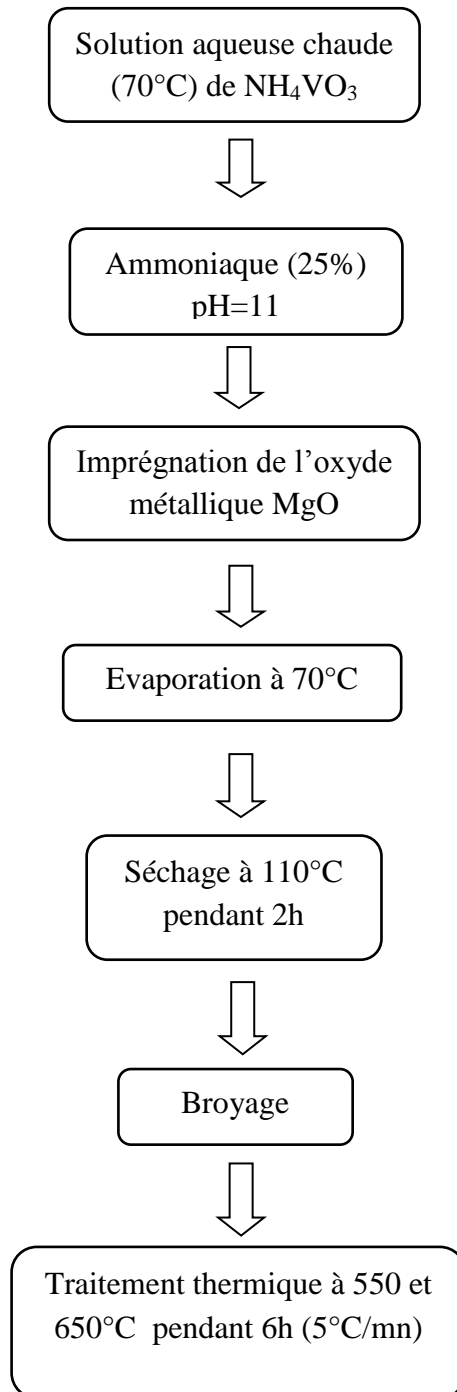


Figure II.2: Différentes étapes de préparation des catalyseurs V-Mg-O par imprégnation de l'oxyde métallique MgO.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.2.2. Méthode de calcul des masses des précurseurs utilisés:

Pour préparer 4g de chaque catalyseur V-Mg-O contenant 50% en vanadium (V_2O_5) et 50% en magnésium (MgO) noté '50VMgO', on a donc:

$$V_2O_5 (\%) = 50 = (m_{V_2O_5} / (m_{V_2O_5} + m_{MgO})) \cdot 100 = (m_{V_2O_5} / 4) \cdot 100$$

donc $m_{V_2O_5} = 2g$.

1mole de $V_2O_5 \rightarrow 2$ mole de NH_4VO_3

$$M_{V_2O_5} \rightarrow 2 \cdot M(V)$$

$$181.884g \rightarrow 101.884g$$

$$2g \rightarrow 2 \cdot m_V \quad \text{donc } m(V) = 0,56g.$$

1 mole de $NH_4VO_3 \rightarrow 1$ mole de V

$$M_{NH_4VO_3} \rightarrow M(V)$$

$$116.942 \rightarrow 50.942$$

$$m_{NH_4VO_3} \rightarrow 0.56$$

$$m_{NH_4VO_3} = 1.28g.$$

$$MgO (\%) = 50 = (m_{MgO} / (m_{V_2O_5} + m_{MgO})) \cdot 100 = (m_{MgO} / 4) \cdot 100 \quad \text{donc } m_{MgO} = 2g.$$

Dans le cas où on travaille avec $Mg(OH)_2$, on calcule la masse qui correspond à $m_{MgO} = 2g$.

II.3. Caractérisation des catalyseurs :

II.3.1. Analyse structurale par DRX :

Nos catalyseurs, calcinés à 550, 650 et 750°C, ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont donnés sur les figures II.3 à II.7. L'allure des diffractogrammes dépend globalement de la température de calcination et de la nature du précurseur de magnésium utilisé. Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celles des fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File International Center for diffraction Data).

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.3.1.1. Caractérisation des catalyseurs préparés par imprégnation de l'hydroxyde de magnésium:

La figure II.3 représente le diffractogramme du catalyseur V-Mg-O calciné à 550°C. Ce spectre montre un solide bien cristallisé et multiphasique. Nous avons identifié trois phases cristallines répertoriées dans les fichiers de référence PDF-ICDD: l'orthovanadate de magnésium $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (fiches PDF-ICDD 19-0779), l'oxyde de magnésium MgO (fiches PDF-ICDD 45-0946) et le pyrovanadate de magnésium $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (fiches PDF-ICDD 31-0816). Dans nos conditions de travail avec un rapport $\text{Mg}/\text{V}=4.5$, nous n'observons ni l'oxyde de vanadium V_2O_5 ni le métavanadate de magnésium MgV_2O_6 .

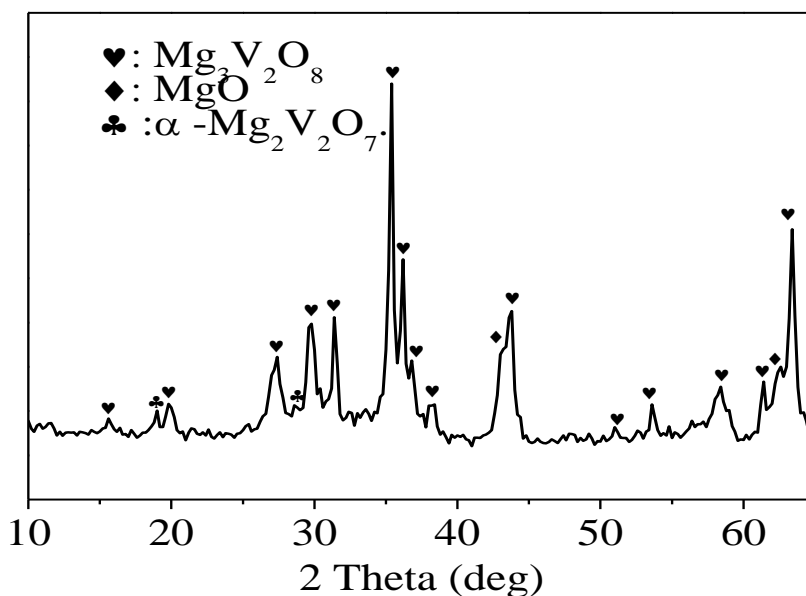


Figure II.3 : Diffractogramme du catalyseur V-Mg-O préparé avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et calciné à 550°C pendant 6h.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

La phase $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ est la phase majoritairement formée. Elle est caractérisée par les pics de diffraction situés à $2\theta = (27.41, 29.81, 31.51, 35.42, 36.34, 43.79, 63.43^\circ)$. C'est une phase qui cristallise dans le système orthorhombique où le vanadium est dans un environnement tétraédrique tandis que le magnésium occupe les sites octaédriques [18].

L'oxyde de magnésium libre MgO est détecté à $2\theta = (42.97, 62.61^\circ)$. Selon les résultats de la littérature [16, 19], sa formation, à côté de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, est favorisée dans un solide V-Mg-O riche en magnésium. Le pyrovanadate de magnésium $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, dont les pics de diffraction sont observés à $2\theta = (19.03 \text{ et } 28.62^\circ)$, est détecté sous forme de traces.

Nous avons examiné l'influence de la température de calcination sur la structure du solide V-Mg-O. La figure II-4 donne les diffractogrammes DRX de V-Mg-O calciné à différentes températures.

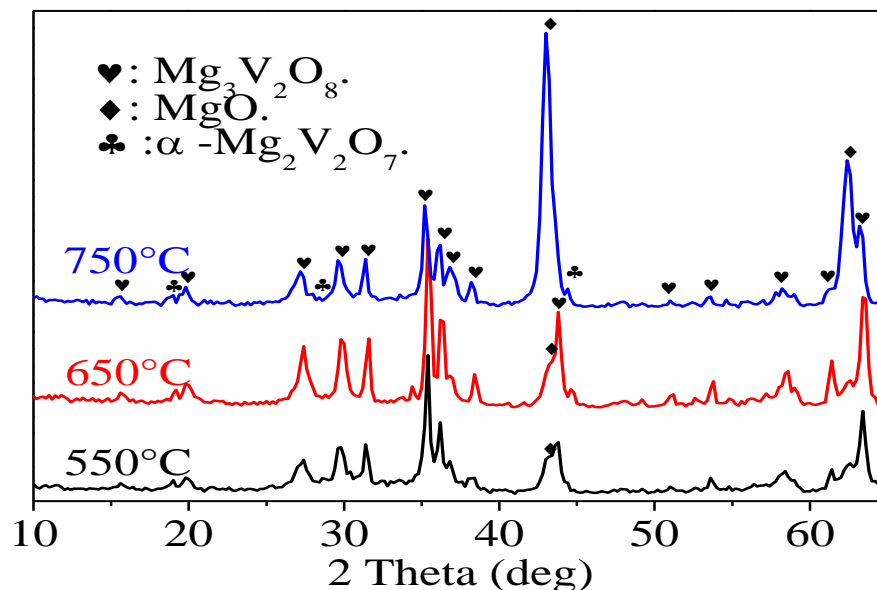


Figure II.4 : Diffractogrammes du catalyseur V-Mg-O préparé avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et calciné à 550, 650 et 750°C.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

- ✓ Quand la température de calcination augmente, on note une évolution de l'allure du spectre. Cependant, sur tous les spectres, on retrouve les trois phases cristallines $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, MgO et $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

- ✓ Lorsque la température de calcination passe de 550°C à 650°C , on observe une amélioration de la cristallinité de la phase orthovanadate de magnésium $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ qui reste la phase principale dans l'échantillon.

- ✓ Une augmentation de la température de calcination à 750°C entraîne une intensification des pics de diffraction de MgO au détriment de celles de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Ce résultat peut suggérer une décomposition partielle de la phase orthovanadate de magnésium selon l'équation: $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8 \rightarrow 3\text{MgO} + \text{V}_2\text{O}_5$. Cependant, sur le diffractogramme DRX, nous n'observons aucun signal indiquant la présence du pentoxyde de vanadium. L'absence de raies caractéristiques de cet oxyde pourrait être justifiée par une bonne dispersion des espèces V_2O_5 à la surface de MgO .

II.3.1.2. Caractérisation des catalyseurs préparés par imprégnation des différents

oxydes métalliques:

Nous avons étudié l'influence du précurseur de magnésium sur la structure des oxydes mixtes V-Mg-O obtenus après une calcination à 550 et 650°C . Les figures II.6 et II.7 illustrent les diffractogrammes DRX de ces oxydes obtenus par imprégnation de MgO commercial, MgO calciné à 600°C et MgO synthétisé. La figure II.5 compare les spectres DRX des oxydes MgO commercial et MgO synthétisé par calcination de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

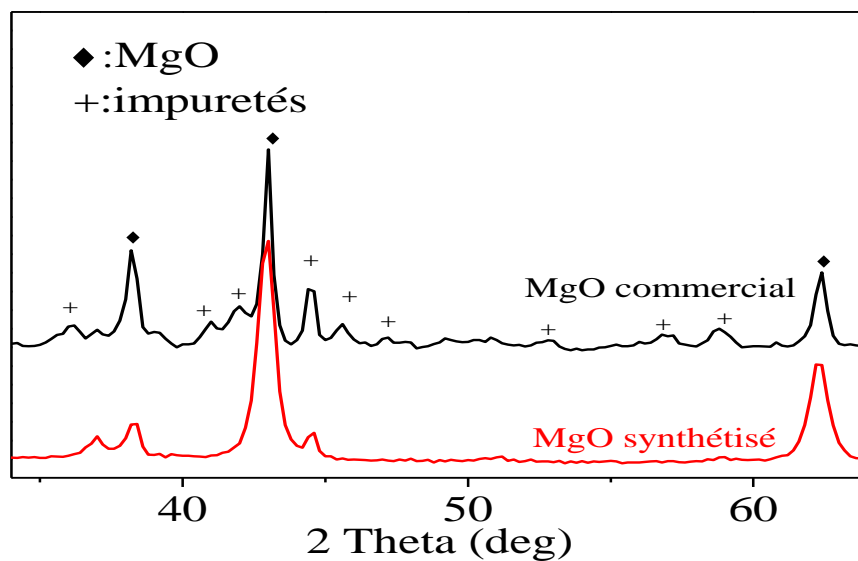


Figure II.5: Diffractogrammes de MgO commercial et MgO synthétisé par calcination de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à 600°C pendant 4h.

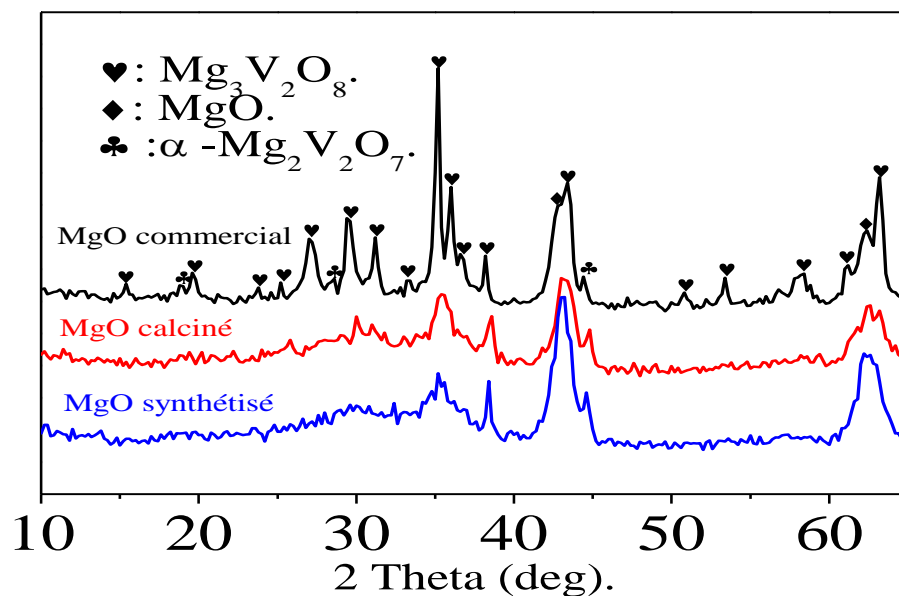


Figure II.6: Diffractogrammes des solides V-Mg-O préparés avec les différents oxydes et calcinés à 550°C .

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

- ✓ L'oxyde MgO synthétisé présente, comme MgO commercial, une structure de type périclase (fiche PDF-ICDD 45-0946) avec cependant la présence de traces d'impuretés en grande quantités dans le cas du MgO commercial qui sont dues à la pureté de ce produit qui est de 97%, contrairement à l'oxyde MgO synthétisé qui est préparé à partir des nitrates de magnésium dont la pureté est 99% (figure II.5).
- ✓ Pour la température de calcination de 550°C (figure II.16), on note, pour les trois précurseurs de magnésium, la formation des trois phases: $Mg_3V_2O_8$, MgO et $\alpha-Mg_2V_2O_7$. La meilleure cristallinité de la phase orthovanadate de magnésium est obtenue avec l'oxyde MgO commercial suivi de MgO calciné puis de MgO synthétisé via $Mg(OH)_2$. Par ailleurs, pour l'oxyde mixte V-Mg-O, obtenu à partir de $Mg(OH)_2$ calciné, MgO constitue la phase principale de l'échantillon. La teneur et la cristallinité de la phase $Mg_3V_2O_8$ dépendent de la nature du précurseur de Mg, elles varient dans l'ordre :

$Mg(OH)_2 > MgO \text{ commercial} > MgO \text{ calciné} > MgO \text{ synthétisé}$.

- ✓ L'augmentation de la température de calcination de 550 à 650°C (figure II.7) améliore remarquablement la cristallinité des échantillons correspondant à MgO calciné et MgO préparé mais a une faible influence sur la structure du solide obtenu avec MgO commercial. La plus forte contribution de la phase orthovanadate de magnésium est observée avec l'oxyde MgO commercial.

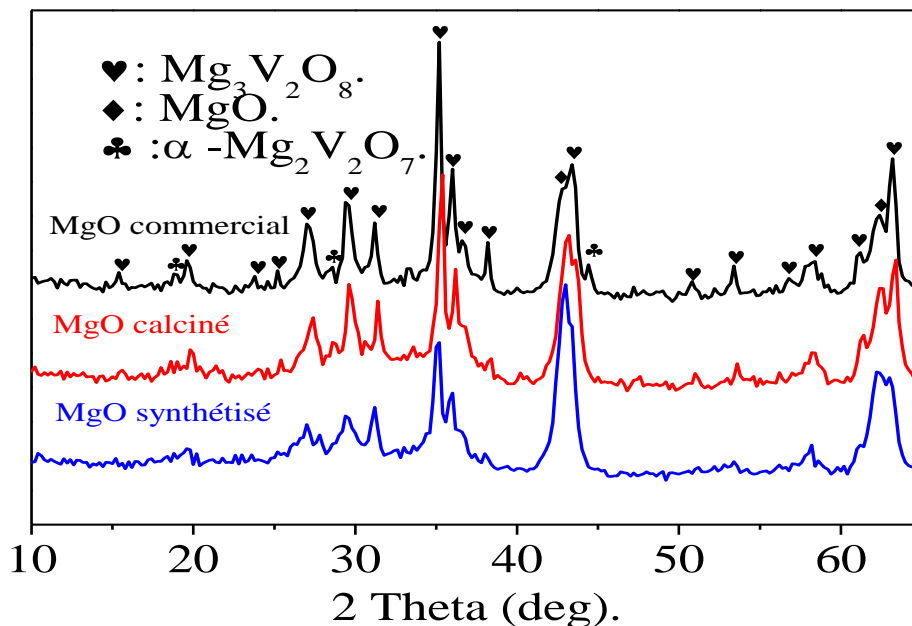


Figure II.7: Diffractogrammes des solides V-Mg-O préparés avec les différents oxydes et calcinés à 650°C.

II.3.2. Analyse par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF) :

Nous avons analysé chacun des catalyseurs V-Mg-O calcinés à 550, 650 et 750°C par FTIR. Les spectres FTIR de nos échantillons sont représentés sur les figures II.8-II.12. Pour l'interprétation de nos résultats, nous nous intéresserons à la zone de basses fréquences située entre 400 et 1200 cm^{-1} qui est caractéristique des oxydes métalliques.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

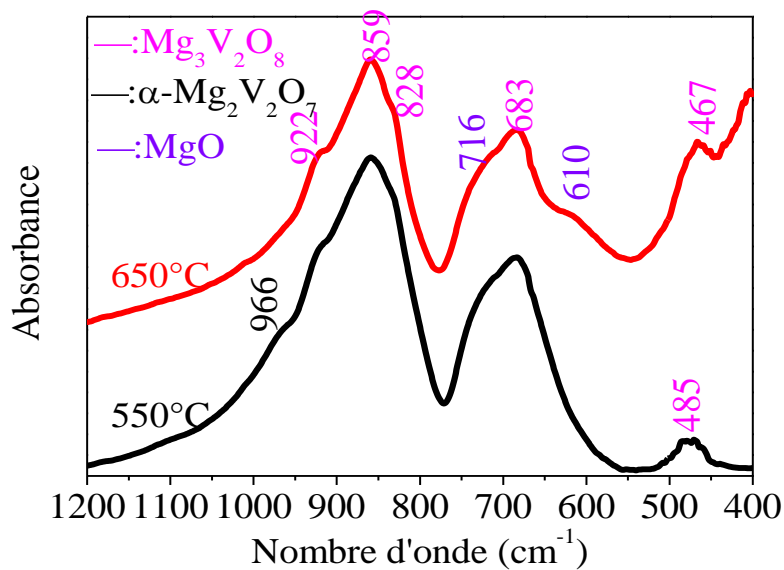


Figure II.8: Spectres IR des catalyseurs V-Mg-O préparés par imprégnation de Mg(OH)₂ et calciné à 550 et 650°C.

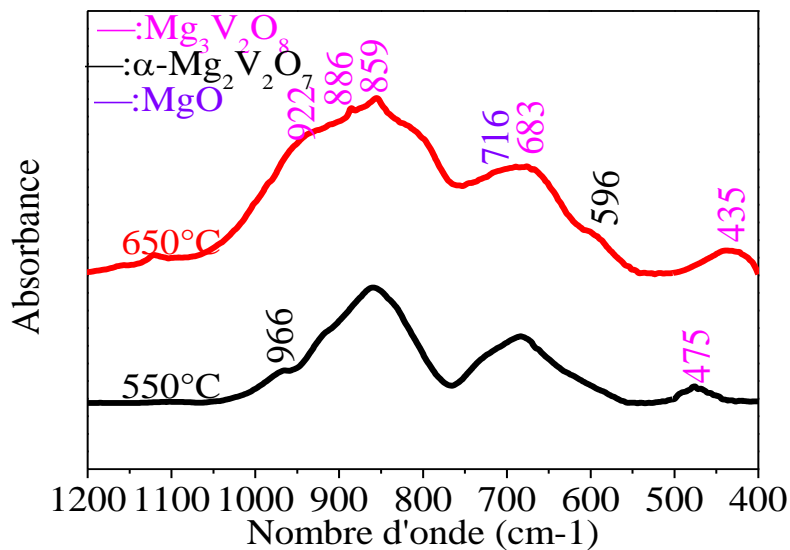


Figure II.9: Spectres IR des catalyseurs V-Mg-O préparés par imprégnation du MgO commercial et calcinés à 550 et 650°C.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

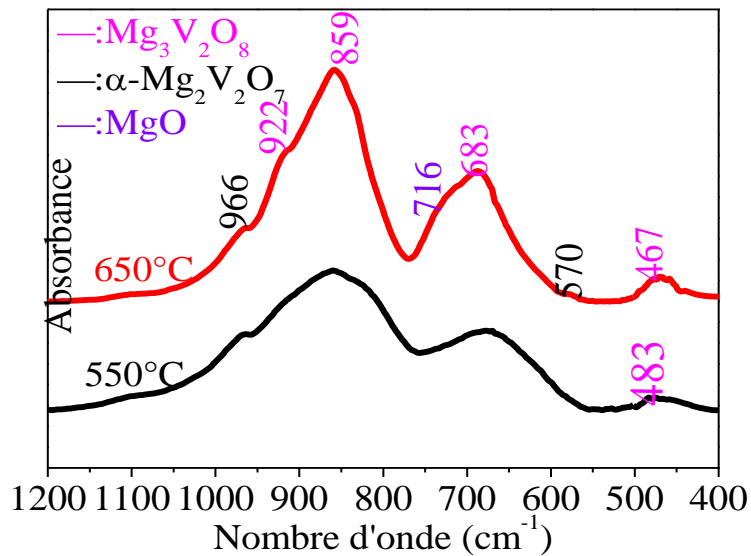


Figure II.10: Spectres IR des catalyseurs V-Mg-O préparés par imprégnation du MgO calciné et calcinés à 550 et 650°C.

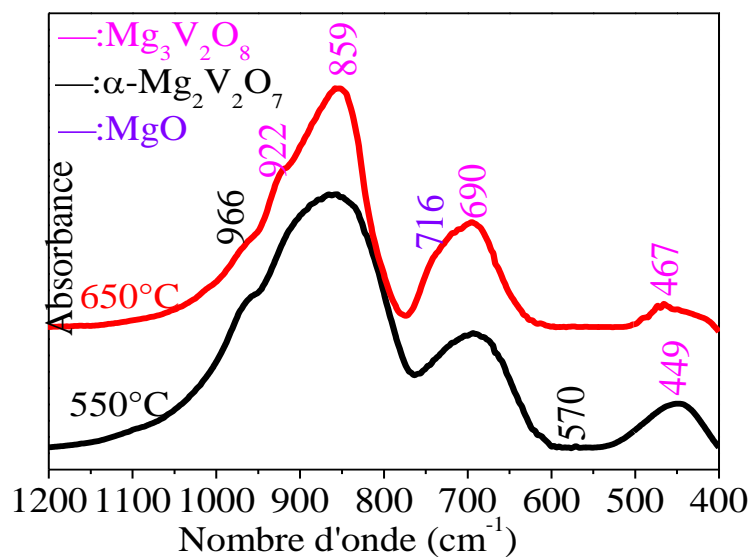


Figure II.11: Spectres IR des catalyseurs V-Mg-O préparés par imprégnation du MgO synthétisé et calcinés à 550 et 650°C.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

L'analyse IR nous a permis de faire les principales observations suivantes :

- ✓ L'allure des spectres des différents oxydes mixtes V-Mg-O examinés est similaire. Cette similitude traduit une analogie dans la composition des échantillons.
- ✓ Ainsi, les bandes, situées à 435, 467(475 et 483), 683(690), 830, 859 et 922 cm^{-1} , présentes sur tous les spectres, sont caractéristiques de la phase orthovanadate de magnésium $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [20,21].
- ✓ Généralement la bande localisée à 859 cm^{-1} est attribuée à la vibration antisymétrique du groupement $(\text{VO}_4)^{3-}$ alors que celles observées à 467 et 690 cm^{-1} sont assignées respectivement aux vibrations symétrique et asymétrique de la liaison V-O-V [20].
- ✓ Les bandes à 570 et 966 cm^{-1} témoignent de la présence de la phase pyrovanadate de magnésium $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [22].
- ✓ Les bandes observées à 610 et 716 cm^{-1} sont caractéristiques de la liaison Mg-O dans l'oxyde MgO.
- ✓ Pour aucun des échantillons calcinés à 550 et 650°C, nous n'avons mis en évidence la présence du pentoxyde de vanadium V_2O_5 . Selon les travaux de la littérature [21,23], lorsque V_2O_5 est supporté, il est habituellement caractérisé par la présence de groupements V=O qui donne en infrarouge une bande de vibration d'élongation à 1020 cm^{-1} .

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

Afin d'expliquer les changements ayant lieu dans la structure du catalyseur préparé à partir de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et calciné à 750°C qui se résument en l'intensification des raies de MgO au détriment de celles de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, nous avons analysé ce catalyseur par infra-rouge. Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.12.

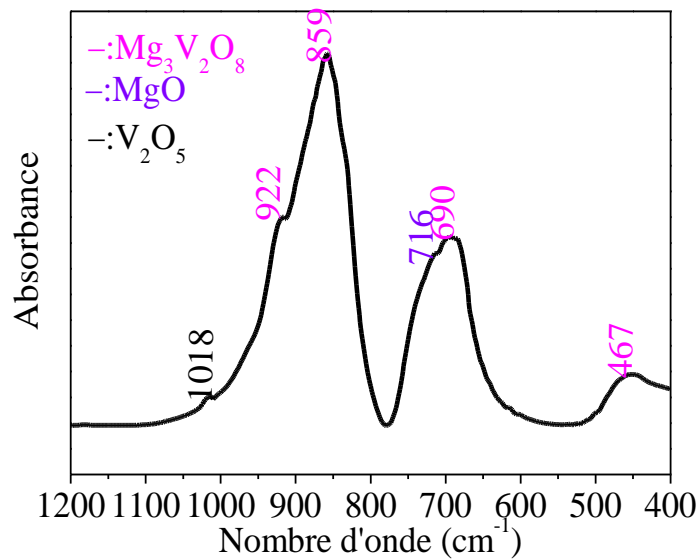


Figure II.12 : Spectre IR du catalyseur préparé par imprégnation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calciné à 750°C .

Le spectre obtenu met en évidence, en plus des bandes caractéristiques des phases orthovanadate $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ et oxyde de magnésium MgO , une bande située à 1018cm^{-1} attribuée à la double liaison $\text{V}=\text{O}$ des cristallites V_2O_5 . L'absence de ces espèces en DRX a été justifiée par leur bonne dispersion dans le catalyseur.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

En conclusion, on peut noter qu'il y a une nette corrélation entre les résultats des analyses IR et ceux de la DRX, notamment pour la présence des bandes caractéristiques de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ et $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. De plus, l'absence de la bande de vibration de la liaison $\text{V}=\text{O}$ (à 1020 cm^{-1}) pour les catalyseurs calcinés à 550 et 650°C , caractéristique des cristallites V_2O_5 , concorde parfaitement avec les résultats DRX qui n'ont révélé aucun signal dû à la présence de ces cristallites.

II.3.3. Analyse thermogravimétrique :

Le comportement thermique des précurseurs de nos oxydes mixtes a été étudié par thermogravimétrie (ATG). L'analyse consiste à mesurer, en fonction de la température, les variations de masse subies par un échantillon soumis à un traitement thermique. Cette analyse a été couplée à une analyse thermique différentielle (DTG) afin de suivre les effets thermiques (réactions endothermiques et exothermiques) de l'échantillon au cours de la montée en température contrôlée. Les mesures ont été effectuées sur les précurseurs des deux échantillons synthétisés à partir du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et MgO commercial dans le domaine de température $30\text{-}800^\circ\text{C}$ avec une montée de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ et une masse du précurseur de 25 mg . Les courbes thermogravimétriques obtenues sont données sur les figures II.13 et II.14.

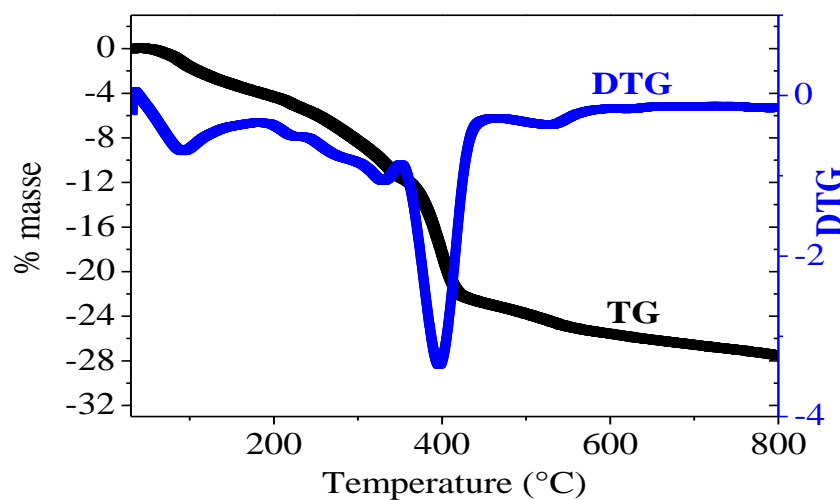


Figure II.13: Thermogrammes du précurseur du catalyseur V-Mg-O synthétisé à partir du $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

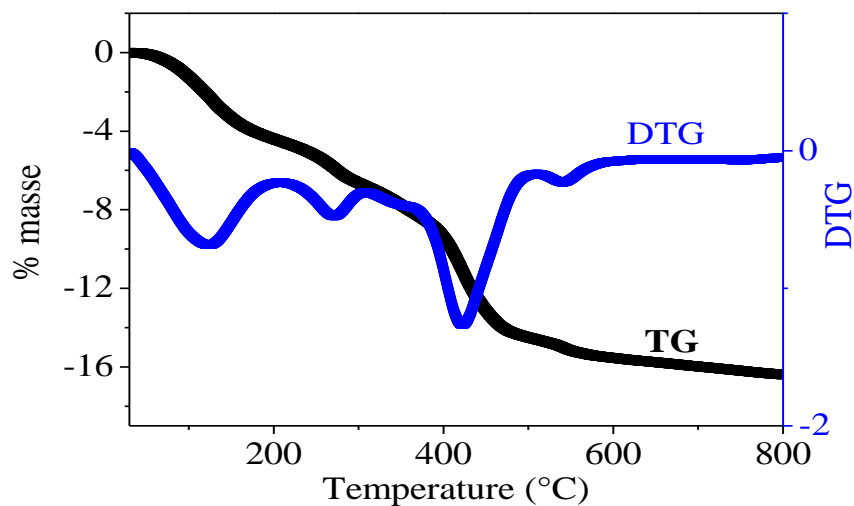


Figure II.14: Thermogrammes du précurseur du catalyseur V-Mg-O synthétisé à partir du MgO commercial.

Les thermogrammes obtenus montrent, (i) pour le précurseur préparé avec MgO commercial, une décomposition thermique en plusieurs étapes dont trois principales et (ii) pour celui synthétisé avec l'hydroxyde de magnésium, une décomposition essentiellement en deux étapes. Les courbes différentielles thermiques des différents échantillons présentent plusieurs endothermes qui témoignent des réactions d'élimination d'eau d'hydratation et/ou physisorbée, du départ des ions ammonium et de la décomposition des précurseurs.

- ✓ La première perte de masse, commune aux deux précurseurs, est observée entre 80 et 150°C. Elle est due à la perte d'eau d'hydratation et représente environ 5% de la masse totale de l'échantillon.
- ✓ La deuxième perte de masse, plus significative pour le précurseur du catalyseur V-Mg-O synthétisé à partir de MgO commercial, est observée entre 150 et 300°C. Elle correspond à l'élimination de H₂O piégée et aux ions NH₄⁺ adsorbés lors de la préparation. Elle représente environ 3% de la masse de l'échantillon.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

- ✓ La troisième perte de masse, ayant lieu entre 300 et 420°C pour les deux précurseurs, est attribuée à la décomposition de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour donner MgO et H_2O . Elle a lieu en deux étapes et correspond à la plus forte perte de masse pour les deux précurseurs: environ 20% pour le précurseur du catalyseur V-Mg-O synthétisé à partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et 7% pour celui obtenu avec MgO commercial [24,25]. Sur les courbes thermiques différentielles des deux précurseurs, on note une légère différence dans la position de l'endotherme associé à cette perte de masse. Le précurseur, préparé via $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se décompose à plus basse température (400°C contre 420°C pour le précurseur obtenu avec MgO commercial).
- ✓ Toutes ces étapes sont associées, comme mentionné, à des phénomènes endothermiques. Le signal endothermique, observé à 520°C pour le solide préparé avec l'hydroxyde et à 540°C pour celui synthétisé à partir du MgO commercial, est accompagné d'une très faible perte de masse. Selon la littérature, il correspondrait bien à la formation de la phase $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [26,27].
- ✓ Il ressort de cette analyse thermique que les deux échantillons présentent des thermogrammes quasi similaires avec cependant un décalage de la courbe thermique différentielle vers les basses températures pour l'échantillon préparé avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Le tableau II.2 donne un récapitulatif des résultats de l'analyse ATG pour les deux précurseurs étudiés.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

Tableau II.2 : Zones de températures, produits de décomposition et pertes de masse.

Les zones de décomposition (°C)	Attribution	Pertes de masses (%)	
		V-Mg-O avec Mg(OH) ₂	V-Mg-O avec MgO commercial
80-150	Perte de H ₂ O d'hydratation	5	5
150-300	Élimination de H ₂ O piégée et des ions NH ₄ ⁺ adsorbés	Très faible (négligée)	3
300-420	Décomposition de Mg(OH) ₂	20	7
Pertes totales (%)		25	15

II.3.4. Mesure des surfaces spécifiques par BET :

La surface spécifique d'un solide est un paramètre très important en catalyse. Sa détermination apporte une meilleure compréhension des propriétés physiques et catalytiques de ce solide. Dans ce cadre, nous avons déterminé les surfaces spécifiques de quelques catalyseurs V-Mg-O par l'adsorption/désorption de l'azote utilisant la technique BET. Nous avons également mesuré la surface spécifique de l'oxyde de magnésium synthétisé. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.3.

D'après les valeurs obtenues, il apparaît que les catalyseurs à base d'hydroxyde et d'oxyde de magnésium possèdent de faibles surfaces spécifiques. Ce résultat est tout à fait en accord avec la littérature [28]. En effet, ces auteurs, en étudiant l'influence des précurseurs de vanadium et de magnésium, sur la surface spécifique des oxydes mixtes V-Mg-O, ont rapporté que les aires spécifiques dépendent étroitement des sels précurseurs; selon ces auteurs, les meilleures surfaces sont obtenues à partir des oxalates comme sels précurseurs de vanadium et de magnésium [28].

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

Pour notre part, nous avons montré que la surface spécifique de V-Mg-O dépend du précurseur de magnésium. La meilleure surface BET est obtenue pour l'oxyde préparé par imprégnation de MgO synthétisé (=Mg(OH)₂ calciné à 600°C).

Par ailleurs, on remarque aussi une légère diminution des surfaces spécifiques avec l'augmentation de la température de calcination. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la taille des particules due au frittage quand la température augmente.

Tableau II.3 : Surfaces spécifiques des supports et oxydes mixtes V-Mg-O.

Catalyseurs	Surface spécifique (m ² /g)		
	550°C	600°C	650°C
MgO préparé avec Mg(OH) ₂	–	124	–
V-Mg-O avec Mg(OH) ₂	28		16
V-Mg-O avec MgO commercial	24		19
V-Mg-O avec MgO synthétisé	54		–

Surface spécifique du MgO commercial (Merck, 97%)=7,3m²/g.

Les figures II.15 et II.16 donnent les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sur l'oxyde MgO synthétisé et le catalyseur V-Mg-O préparé à partir de cet oxyde.

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

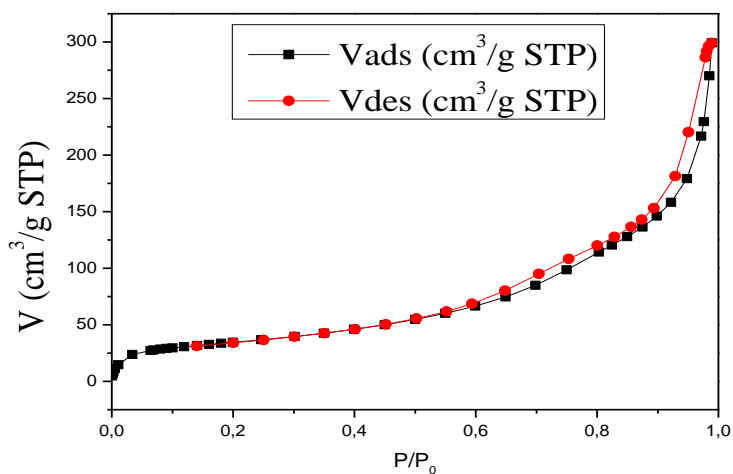


Figure II.15 : Isotherme d'adsorption et de désorption de N₂ sur l'oxyde MgO préparé par calcination de Mg(OH)₂.

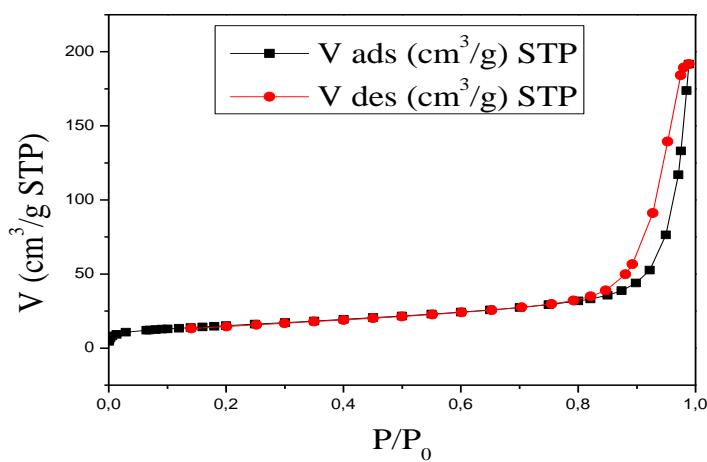


Figure 16 : Isotherme d'adsorption et de désorption de N₂ sur le catalyseur V-Mg-O préparé par imprégnation de MgO synthétisé (T_c=550°C).

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

D'après l'allure des courbes, ces isothermes sont de type IV. Les deux isothermes présentent une boucle d'hystérésis de type H3 qui est caractéristique des solides mésoporeux ($2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$). Elles indiquent la présence de pores plans avec des formes et/ou des tailles non uniformes.

Le tableau II.4 compare les propriétés de surfaces (surface spécifique BET, volume et diamètre moyen des pores) de MgO synthétisé et V-Mg-O préparé via cet oxyde

Tableau II.4 : Surfaces spécifiques, volume et diamètre des pores de MgO synthétisé et de l'oxyde mixte V-Mg-O correspondant ($T_c=550^\circ\text{C}$).

Solide	S_{BET} (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
MgO synthétisé ($T_c=600^\circ\text{C}$)	124	0.46	5.76
V-Mg-O avec MgO synthétisé ($T_c=550^\circ\text{C}$)	54	0.29	10.27

Un fait remarquable à souligner est la diminution de la surface spécifique du support pendant l'imprégnation ($124 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le support MgO contre $54 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'oxyde V-Mg-O). En réalité, les travaux de la littérature rapportent généralement que l'incorporation du vanadium, dans l'oxyde de magnésium préparé, conduit à une augmentation de la surface spécifique du catalyseur par rapport à l'oxyde MgO pur et ceci pour des compositions faibles en vanadium. Tandis que pour les catalyseurs riches en vanadium, une diminution de la surface spécifique ainsi que du volume des pores sont observées [16,29]. A ce fait, nous pouvons attribuer la diminution de la surface BET ainsi que le volume des pores à la proportion assez importante en vanadium dans nos catalyseurs (composition fixée à 50% les proportions de V_2O_5 et MgO). En accord avec la littérature

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

[29], on peut dire donc qu'un pourcentage important en vanadium influe négativement sur la dispersion et favorise le phénomène d'agglomération des particules à la surface.

Conclusion :

1. La diffraction des rayons X a montré que, quelles que soient la nature du précurseur de magnésium et la température de calcination, tous les oxydes V-Mg-O sont multiphasiques. Trois phases ont été observées : l'orthovanadate de magnésium ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$), le pyrovanadate de magnésium ($\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) et l'oxyde MgO. Pour tous les solides, il y a prédominance de la phase orthovanadate de magnésium. Le degré de cristallinité de la phase orthovanadate augmente avec la température de calcination. La DRX ne montre aucun signal traduisant la présence de V_2O_5 .
2. Les analyses DRX et IR vont tout à fait dans le même sens. Ainsi, l'Infra rouge à transformée de Fourier confirme, après une calcination à 550 et 650°C, la présence de bandes caractéristiques des phases mixtes $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ et $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et de l'oxyde MgO. L'absence, en DRX, du pentoxyde de vanadium est confirmée par l'absence de la bande de vibration caractéristique de la liaison V=O dans V_2O_5 .
3. L'analyse thermogravimétrique indique que les précurseurs préparés avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et MgO commercial subissent pratiquement les mêmes décompositions thermiques. La décomposition de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dans le domaine de températures 300-400°C, correspond à la plus forte perte de masse pour les deux échantillons. Les courbes thermiques différentielle révèlent que le précurseur, préparé via $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se décompose à plus basse température. La formation de la phase $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ a lieu à partir de 500°C.
4. Les oxydes mixtes V-Mg-O, préparés à partir du métavanadate d'ammonium et d'hydroxyde (ou oxyde) de magnésium, possèdent de faibles surfaces spécifiques qui connaissent une légère diminution en augmentant la température de calcination. La meilleure surface BET est obtenue pour l'oxyde préparé par l'imprégnation de MgO synthétisé. La surface spécifique de ce support diminue au cours de l'imprégnation.

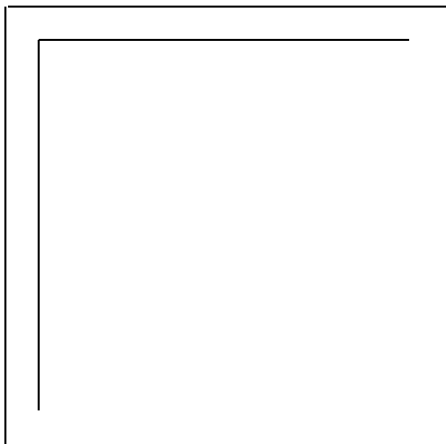
Références bibliographiques

- [1] L.B. Sis et G.P. Wirtz, *J. Appl. Phys.*, 44 (1973) 5553.
- [2] B.E. Gushee, L. Katz et R. Ward, *J. Am.Chem. Soc.*, 79 (1957) 5601.
- [3] C.D. Chandler, C. Roger et J.M. Hampden-Smith, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 1205.
- [4] J. et R. Pâris, « les composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide », Colloque du CNRS, (1964) 100.
- [5] V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak et M. Ziolek, *Appl. Catal. A. General*, 303(2006)121.
- [6] S. P. Jiang, *Mat. Eng. A.*, 418(2006)199.
- [7] J. Livage, *Verres et Céramiques*, 6-7 (1994) 23.
- [8] L.C. Klein, 'Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes', Noyes Publications, Park Ridge (1988).
- [9] E.F. Vansant, P. van Der Voort et K.C. Vrancken, *Stud. Surf. Sci. and Catal*, 93 (1995).
- [10] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, E.M. Vogel, G.K. Wertheim et F.J. Schnetter, *J. Catal.*, 21 (1977) 277.
- [11] P.K. Gallagher et D.W. Johnson, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 283.
- [12] W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard et R.J. Gilchrist, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 56 (1956) 289.
- [13] P.K. Gallagher, *Mat. Res. Bull*, 3 (1967) 225.
- [14] Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi et K. Eguchi, *Appl. Catal. A.General*, 279 (2005) 59.
- [15] K.S. Mazdiasni, *Am. Ceram. Soc. Bull*, 63 (1984) 591.
- [16] L. Balderas-Tapia, I. Hernández-Pérez, P. Schacht, I.R. Córdova et G.G. Aguilar-Ríos, *Catal. Today* 107–108 (2005) 371–376.
- [17] Holger B. Friedrich, Nishlan Govender et Mfanwenkosi R. Mathebula, *Appl. Catal. A.General*, 297 (2006) 81–89.
- [18] N. Krishnamachari, C. Calvo, *Canadien, Journal of Chemistry* 49 (1971) 1629.
- [19] L. Balderas-Tapia, J.A. Wang, I. Hernández-Pérez, G.G. Aguilar-Rios et P. Schacht, *Materials Letters*, 58 (2004) 3034– 3039.

Chapitre II

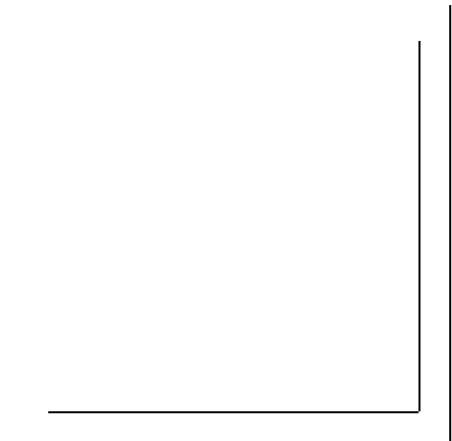
Préparation et caractérisation des catalyseurs

- [20] D. Siew Hew Sam, V. Soenen et J.C. Volta, *J. Catal.*, 123 (1990) 417.
- [21] M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung et H.H. Kung, *J. Catal.*, 105 (1987) 483.
- [22] Hanuza J., Jezowska-Trzebiatowska B., et Oganowski W., *J. Mol. Catal.* 29, 109 (1985).
- [23] A. Miyamoto, T. Yamazaki, Y. Inomata et Y. Murakami, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2366.
- [24] D. Siew Hew Sam, V. Soenen et J.C. Volta, *J. Catal.* 123 (1990) 417.
- [25] N. Paredes, thèse de doctorat en physique, Université Autonoma, Madrid, 1993.
- [26] Y.M. Kassem, A.N. Mahdy et M.F. Abadir, *Thermochim. Acta.*, 156 (1989) 211.
- [27] R. Wollost et A. Tazairt, *Silic. Ind.*, 34 (1969) 42.
- [28] A. Corma, J.M. López Nieto et N. Paredes, *Appl. Catal. A, General*, 104 (1993) 161.
- [29] Elwathig A. Elkhalifa et Holger B. Friedrich, *Appl. Catal. A. General*, 373 (2010) 122–131



Chapitre III

Réactivité des Catalyseurs



Introduction :

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés catalytiques des oxydes mixtes V-Mg-O préparés par imprégnation de l'oxyde et de l'hydroxyde de magnésium. Deux réactions ont été étudiées: (i) la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène ($C_2H_6 + O_2$) et (ii) l'oxydation partielle du méthane ($CH_4 + O_2$) utilisant l'oxygène de l'air comme agent oxydant. Les tests catalytiques ont été effectués à la pression atmosphère.

1. La déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène a été examinée en fonction de plusieurs paramètres:
 - ✓ la température de réaction.
 - ✓ la durée de la réaction.
 - ✓ la température de calcination.
 - ✓ la composition du mélange réactionnel évaluée par le rapport C_2H_6/O_2 .
2. L'oxydation partielle du méthane a été étudiée à une température de réaction de $650^\circ C$. Cette étude nous a permis d'évaluer les propriétés catalytiques des solides V-Mg-O dans la production d'hydrogène.

III.1. Etude de la réaction $C_2H_6 + 1/2O_2$:

III.1.1. Conditions expérimentales :

La réaction d'oxyreforme de l'éthane a été menée dans un réacteur en forme de U sur des échantillons calcinés et non réduits. Les conditions réactionnelles utilisées sont résumées dans le tableau III.1. Les produits de la réaction ainsi que les réactifs sont analysés par chromatographie en phase gazeuse ("*Perkin Elmer*" type *GC Clarus 500*) pilotée par un ordinateur permettant d'analyser, de quantifier et d'enregistrer les résultats obtenus.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

Tableau III.1 : Conditions opératoires de la réaction.

Température de réaction (°C).	450-650
Température de calcination (°C).	550 et 650
Composition du mélange réactionnel : rapport C ₂ H ₆ /O ₂	2 et 5
Débit volumique total (l/h).	1
Masse du catalyseur (mg).	200
Pression (atm)	1

III.1.2. Quantification des résultats : méthodes de calcul :

La quantification des résultats de la réaction (conversion de C₂H₆ et sélectivités en CO, CO₂ et C₂H₄) a été déterminée en utilisant les formules données ci-dessous.

La conversion de l'éthane correspond au pourcentage du gaz qui a réagi. Elle est calculée à l'aide de la formule III.1 :

$$\begin{aligned} \text{Conv C}_2\text{H}_6(\%) &= \frac{n(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{entrant}} - n(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{sortant}}}{n(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{entrant}}} * 100 \\ &= \frac{S(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{entrant}} - S(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{sortant}}}{S(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{entrant}}} * 100 \end{aligned}$$

$n(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{entrant}}$ = nombre de moles de C₂H₆ à l'entrée du réacteur ;

$n(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{sortant}}$ = nombre de moles de C₂H₆ à la sortie du réacteur ;

$S(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{entrant}}$ = surface du pic de l'éthane analysé en amont du réacteur (essai à blanc : le réactif est analysé avant son passage par le réacteur).

$S(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{sortant}}$ = surface du pic de l'éthane après réaction.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

La sélectivité d'un catalyseur en produit (i) correspond au pourcentage du produit (i), formé au cours de la réaction, sur l'ensemble des produits formés ((i) = CO, CO₂ ou C₂H₄) en respectant la stœchiométrie de la réaction.

La relation III.2 permet de calculer la sélectivité en un produit (i) formé au cours de la réaction:

$$\begin{aligned} Sel (i)(\%) &= \frac{\text{Nombre de moles du produit (i)}}{\sum_i \text{Nombre de moles des produits (i)}} * 100 \\ &= \frac{S_i * f_i * a_i}{\sum_i S_i * f_i * a_i} * 100 \end{aligned}$$

S_i = surface du pic analysé par CPG pour le produit (i).

f_i = facteurs de réponse du chromatographe pour le produit (i).

a_i = coefficients stœchiométriques de (i) à l'équilibre de la réaction.

Pour nos analyses, les facteurs de réponse molaire des différents gaz analysés ont été déterminés par étalonnage de la réponse du détecteur par rapport aux différents gaz

grâce à la formule III.3 : $f_i = \frac{X_i \cdot D}{S_i (moy)} \cdot 10^4$

Où f_i : facteurs de réponse molaires du détecteur en fonction des gaz.

$S_i (moy)$, X_i , D : sont respectivement la surface moyenne de pic chromatographique du gaz i, le pourcentage volumique du gaz i dans le mélange étalon et le débit total du gaz.

Les valeurs des facteurs de réponse molaires (f_i) ont été obtenues en injectant des mélanges gazeux de composition bien définie. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.2.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

Tableau III.2 : Facteurs de réponse molaires des gaz analysés par CPG.

Gaz analysés par CPG	Facteur de réponse molaire du gaz i (f_i)
CO	0,01753678
CH ₄	0,02172328
CO ₂	0,01509058
C ₂ H ₂	0,09213465
C ₂ H ₄	3,09000000

III.1.3. Résultats expérimentaux obtenus et discussion:

Les produits de la réaction $C_2H_6 + O_2$ sont les oxydes de carbone (CO et CO₂) et l'éthylène (C₂H₄), ce dernier étant le produit principal de la réaction. Le produit de craquage, qui est le méthane, n'a pas été détecté et ce quels que soient l'échantillon étudié et les conditions réactionnelles utilisées.

III.1.3.1. Influence de la température de réaction :

L'influence de la température de réaction, sur les performances catalytiques des solides V-Mg-O synthétisés par imprégnation du Mg(OH)₂ et MgO commercial, a été examinée sur des échantillons calcinés à 550°C pendant 6h. La réaction a été effectuée dans le domaine de température 450-650°C avec un rapport molaire des réactifs: $C_2H_6/O_2=2$. La température de réaction utilisée, pour l'étude cinétique, est 450°C. Le choix de cette température est inspiré par les travaux de la littérature [1]. L'échantillon est soumis à une montée en température de 8°C/min entre 25 et 450°C. L'activation des catalyseurs se fait par le mélange réactionnel au cours de l'acte catalytique. L'évolution des performances des catalyseurs a été suivie par CPG.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

La conversion de l'éthane et de l'oxygène ainsi que les sélectivités en CO, CO₂ et C₂H₄, en fonction de la température de réaction, sont présentés dans les tableaux III.3 et III.4 et sur les figures III.1 et III.2.

Tableau III.3 : Conversions de O₂ et de C₂H₆ et sélectivités en C₂H₄, CO et CO₂ obtenues, à différentes températures, sur V-Mg-O préparé avec Mg(OH)₂.

T (°C)	Conv. O ₂ (%)	Conv. C ₂ H ₆ (%)	Sel. C ₂ H ₄ (%)	Sel. CO (%)	Sel. CO ₂ (%)
450	92,55	74,3226	99,9853	0,0108	0,0038
500	100	75,8080	99,9812	0,0137	0,0049
550	100	75,5971	99,7973	0,0242	0,1784
600	100	90,8652	99,5334	0,0386	0,4279
650	100	96,6029	99,4958	0,0416	0,4625

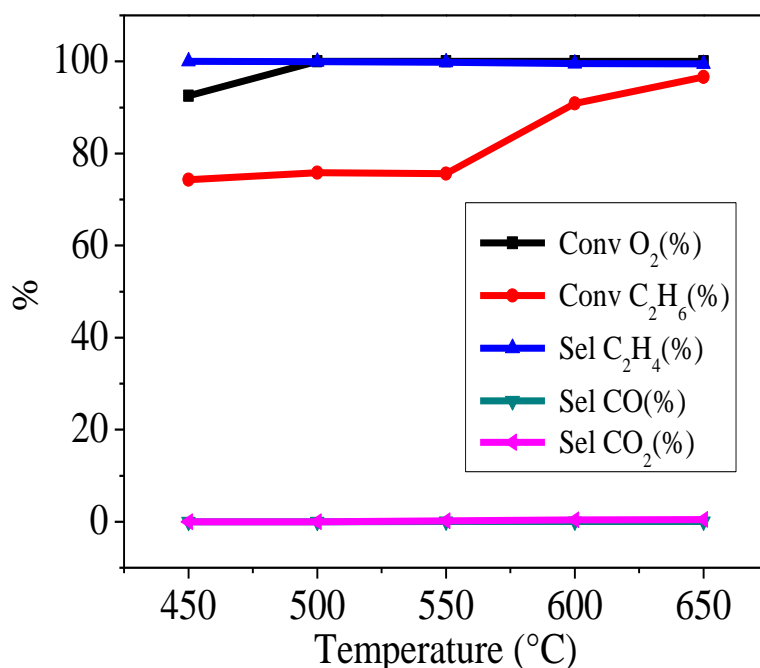


Figure III.1 : Variations des conversions de O₂ et de C₂H₆ et des sélectivités en C₂H₄, CO et CO₂ en fonction de la température de réaction observées sur V-Mg-O obtenu via Mg(OH)₂.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

Tableau III.4 : Conversions de O₂ et de C₂H₆ et sélectivités en C₂H₄, CO et obtenues, à différentes températures, sur V-Mg-O préparé avec MgO commercial.

T (°C)	Conv. O ₂ (%)	Conv. C ₂ H ₆ (%)	Sel. C ₂ H ₄ (%)	Sel. CO (%)	Sel. CO ₂ (%)
450	37,43	57,1560	99,9912	0,0078	0,0009
500	93,63	71,2896	99,9702	0,0144	0,0153
550	100	83,2491	99,9133	0,0231	0,0635
600	100	91,8908	99,8065	0,0276	0,1657
650	100	97,7983	99,5389	0,0335	0,4275

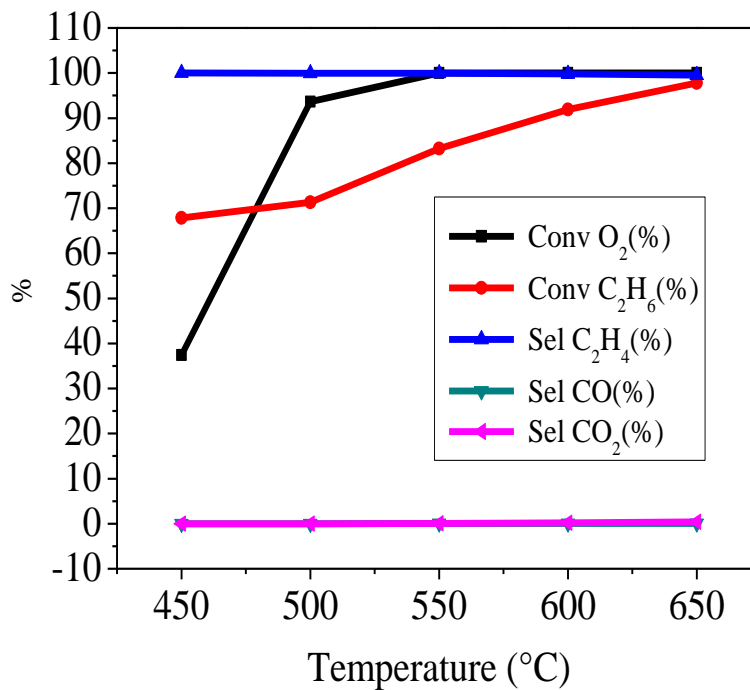


Figure III.2 : Variations des conversions de O₂ et de C₂H₆ et des sélectivités en C₂H₄, CO et CO₂ en fonction de la température de réaction observées sur V-Mg-O obtenu avec MgO commercial.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

Pour les deux catalyseurs testés, on note des performances catalytiques très satisfaisantes à des températures de réaction relativement basses. Sur les deux échantillons, la conversion de l'éthane commence à partir de 450°C et augmente avec la température de réaction pour atteindre environ 97% à 650°C. Cependant, l'activation du catalyseur, préparé par imprégnation de l'hydroxyde, se fait plus rapidement avec 74% de conversion de C₂H₆ contre 57% pour le solide obtenu via l'oxyde métallique. On note aussi, pour ce catalyseur à base d'hydroxyde, que la consommation de l'oxygène est totale à partir de 500°C (contre 550°C pour celui obtenu via l'oxyde métallique). La meilleure activité du solide, obtenu via Mg(OH)₂, peut-être attribuée (i) à la présence d'une forte proportion de la phase d'orthovanadate de magnésium Mg₃V₂O₈ considérée comme étant la phase active dans l'oxydation partielle de l'éthane et (ii) à une bonne dispersion des espèces actives due à la meilleure cristallinité de ce catalyseur. Selon les travaux de la littérature [2,3], les sites responsables de l'activation de l'hydrocarbure, sont les espèces tétraédriques isolées (VO₄) présentes dans la phase Mg₃V₂O₈.

En plus de leur bonne activité, les deux solides montrent une excellente sélectivité en éthylène. Ainsi, dans tout le domaine de température étudié 450-650°C, l'éthylène reste le produit majoritaire de la réaction avec une sélectivité qui dépasse 99%. Cette grande sélectivité est attribuée dans la littérature [4] à la coprésence des phases Mg₃V₂O₈, MgO et α-Mg₂V₂O₇ (chapitre II, § II.3.1.1) qui crée probablement un effet de synergie favorable à la formation de l'éthylène. Au dessus de 550°C, le pourcentage de l'éthylène subit une très légère diminution au profit des produits de l'oxydation totale (CO et CO₂). Cette diminution de la sélectivité en éthylène, quand la température augmente, peut s'expliquer par une oxydation totale de l'alcène en CO_x ; cette réaction étant plus exothermique et donc plus favorable thermodynamiquement que la déshydrogénation de l'éthane en éthylène. L'analyse du mélange réactionnel à la sortie du réacteur ne révèle aucune trace de produit de craquage CH₄. L'absence de méthane traduit une faible acidité des surfaces de nos solides.

III.1.3.2. Stabilité des catalyseurs en fonction du temps :

Afin de vérifier la stabilité de nos catalyseurs en fonction du temps, nous avons suivi leurs performances catalytiques à la température de 450°C avec un rapport $C_2H_6/O_2=2$. Les courbes, illustrées sur les figures III.3, III.4, III.5 et III.6, présentent respectivement l'évolution de la réactivité des solides V-Mg-O calcinés à 550°C et préparés par imprégnation de $Mg(OH)_2$, MgO commercial, MgO calciné et MgO synthétisé.

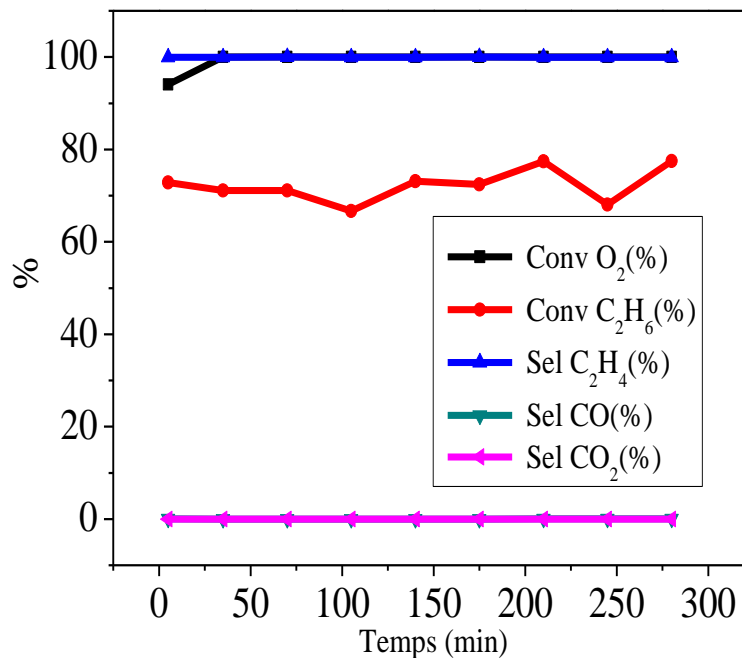


Figure III.3: Conversions de O_2 et C_2H_6 et sélectivités en produits (C_2H_4 , CO et CO_2) en fonction du temps pour le catalyseur V-Mg-O (avec $Mg(OH)_2$) : $T_c=550^\circ C$, $T_r=450^\circ C$ et $C_2H_6/O_2=2$.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

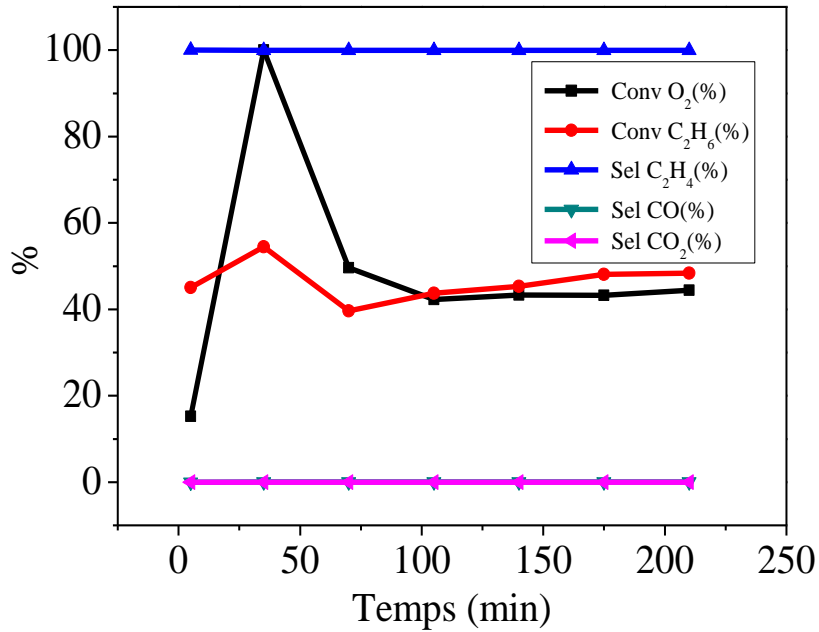


Figure III.4: Conversions de O₂ et C₂H₆ et sélectivités en produits (C₂H₄, CO et CO₂) en fonction du temps pour le catalyseur V-Mg-O (avec MgO commercial) : T_c=550°C, T_r=450°C et C₂H₆/O₂=2.

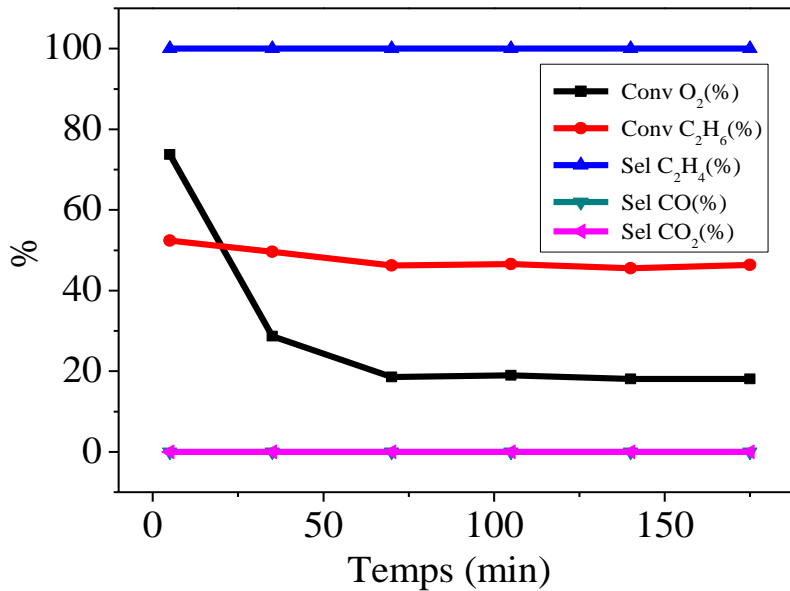


Figure III.5: Conversions de O₂ et C₂H₆ et sélectivités en produits (C₂H₄, CO et CO₂) en fonction du temps pour le catalyseur V-Mg-O (avec MgO (calciné)) : T_c=550°C, T_r=450°C et C₂H₆/O₂=2.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

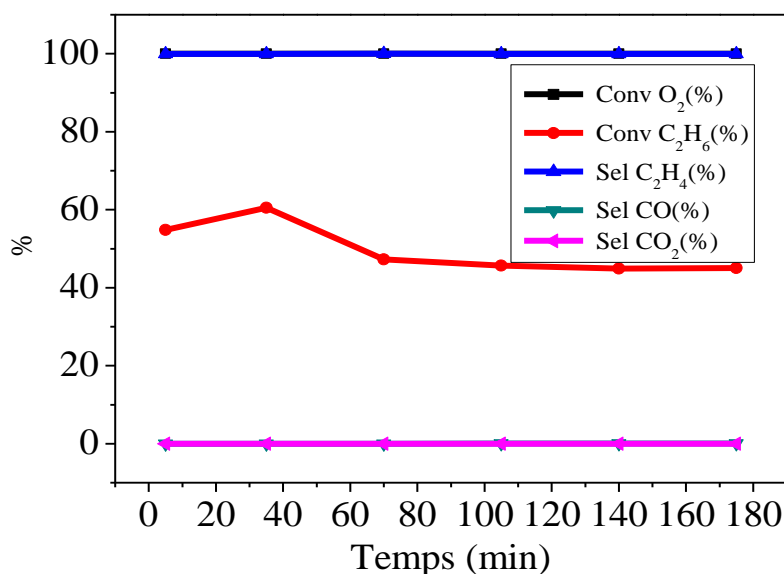


Figure III.6: Conversions de O₂ et C₂H₆ et sélectivités en produits (C₂H₄, CO et CO₂) en fonction du temps pour le catalyseur V-Mg-O (avec MgO synthétisé) :

$$T_c=550^\circ\text{C}, T_r=450^\circ\text{C} \text{ et } C_2H_6/O_2=2.$$

L'examen des différentes figures montre que la stabilité des surfaces catalytiques dépend du précurseur de Magnésium. Ainsi, le catalyseur, préparé avec l'hydroxyde, présente des performances catalytiques relativement stables comparées à celles des autres échantillons. Sur cet échantillon, l'état stationnaire est assez rapidement atteint. Pour ce catalyseur, la conversion de l'éthane est de l'ordre de 70% et reste quasi constante pendant toute la durée de la réaction. La stabilité de ce solide, qui présente la meilleure cristallinité, est probablement due à la bonne dispersion des espèces (VO₄).

A l'inverse, pour les autres échantillons, on note une plus faible stabilité des performances catalytiques au cours du temps. En effet, sur les solides V-Mg-O, obtenus avec MgO commercial ou MgO calciné, la consommation de l'oxygène est partielle et diminuent au cours de la réaction. Tandis que, sur V-Mg-O préparé avec MgO synthétisé, la conversion de l'éthane augmente jusqu'à 60% puis subit une chute rapide jusqu'à 45%. La désactivation de ce solide pourrait traduire une diminution des sites actifs provoquée par un frittage du solide.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

La sélectivité en éthylène, produit principal de la réaction pour l'ensemble des catalyseurs, est stable pendant toute la durée du test catalytique et reste supérieure à 99%. La formation des produits d'oxydation totale ($\text{CO} + \text{CO}_2$) reste négligeable voire quasiment nulle.

III.1.3.3. Influence de la température de calcination :

L'effet de la température de calcination (T_c), sur le comportement catalytique des solides V-Mg-O dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane, a été étudié sur des échantillons calcinés à 550 et 650°C à la température de réaction de 450°C avec un rapport $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=2$. Le tableau III.5 résume les résultats obtenus (conversions de C_2H_6 et O_2 et sélectivités en C_2H_4 , CO et CO_2).

Tableau III.5 : Influence de la température de calcination sur le comportement catalytique des oxydes mixtes V-Mg-O préparés par les différents précurseurs de magnésium et calcinés à 550 et 650°C. $T_r= 450^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=2$.

Catalyseur	T_c (°C)	% Conv O_2	% Conv C_2H_6	% Sel C_2H_4	% Sel CO	% Sel CO_2
V-Mg-O ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	550	92,55	74,32	99,98	0,0108	0,0038
	650	100	73,44	99,98	0,016	0,002
V-Mg-O (MgO commercial)	550	37,43	57,16	99,99	0,0078	0,001
	650	35,39	57,07	99,98	0,020	0
V-Mg-O (MgO calciné)	550	29,34	47,77	99,99	0,012	0
	650	41,15	62,38	99,99	0,006	0,001
V-Mg-O (MgO synthétisé)	550	100	49,69	99,97	0,023	0,006
	650	100	73,37	99,99	0,013	0

Les conversions de l'éthane, obtenues pour les solides préparés à partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (environ 74%) et MgO commercial (57%), sont très peu influencées par l'augmentation de la température de calcination. En revanche, sur les solides, obtenus à partir de MgO calciné et MgO synthétisé, la conversion de C_2H_6 augmente avec la température de calcination, elle passe de 47 à 62% et de 49 à 73% respectivement. L'augmentation de l'activité catalytique, quand la température de calcination augmente,

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

est attribuée à l'amélioration de la cristallinité de la phase $Mg_3V_2O_8$ et donc à une bonne dispersion de la phase active. En effet, les deux premiers catalyseurs, pour lesquels l'activité ne varie pas avec la température de calcination, présente une bonne cristallinité à 550 et 650°C et l'évolution de la cristallinité avec la température est peu significative. Par contre, pour les deux derniers solides, l'évolution de la cristallinité quand la température de calcination passe de 550 à 650°C est notable.

La variation de la température de calcination n'a aucune influence sur les propriétés redox des solides. En effet, ni la sélectivité en éthylène, qui reste supérieure à 99%, ni celle des produits d'oxydation totale CO_x ne subissent une évolution avec la température de calcination.

III.1.3.4. Effet du rapport C_2H_6/O_2 sur les performances catalytiques :

Dans le but d'étudier l'influence de la composition du mélange réactionnel ($C_2H_6+O_2$), sur le comportement des solides, nous avons soumis les catalyseurs, ayant donné les meilleurs résultats dans l'oxydation de l'éthane, à des tests catalytiques dans des conditions moins oxydantes en augmentant le rapport C_2H_6/O_2 de 2 à 5. Les résultats obtenus à la température de réaction de 450°C sont illustrés sur les figures III.7 à III-10.

Sur le solide V-Mg-O (préparé à partir de $Mg(OH)_2$), l'augmentation du rapport C_2H_6/O_2 de 2 à 5 n'entraîne pas une évolution importante des résultats. En milieu faiblement oxydant ($C_2H_6/O_2=5$), la conversion de l'éthane, initialement faible et peu stable durant les deux premières heures de la réaction, rejoint la valeur de 70% observée avec le rapport $C_2H_6/O_2=2$. Cette faible stabilité est probablement le résultat de la faible teneur en oxygène dans le milieu réactionnel, celle-ci étant insuffisante pour assurer la régénération du catalyseur. La sélectivité en produit de déshydrogénation reste pratiquement inchangée et ne dépend pas de la composition du mélange réactionnel. Les produits de l'oxydation totale diminuent et deviennent quasiment nuls à cause de la faible teneur en oxygène.

Pour les échantillons préparés par imprégnation de l'oxyde métallique MgO , nous avons choisi d'étudier l'effet du rapport C_2H_6/O_2 sur les solides calcinés à 650°C à cause de leur meilleure activité par rapport à ceux traités à 550°C. Sur les figures III.8 à III.10, nous avons porté l'évolution de la conversion des réactifs et celle de la sélectivité

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

des différents produits en fonction du temps à la température de réaction de 450°C avec un rapport $C_2H_6/O_2=5$. L'évolution des performances sur ces solides est similaire à celle observée sur le solide préparé à partir de l'hydroxyde. L'activité, peu stable au début de la réaction, rejoint la moyenne obtenue avec le rapport $C_2H_6/O_2=2$. De même, la sélectivité en éthylène qui est maximale et stable tout au long du test catalytique, est peu sensible à la composition du mélange réactionnel.

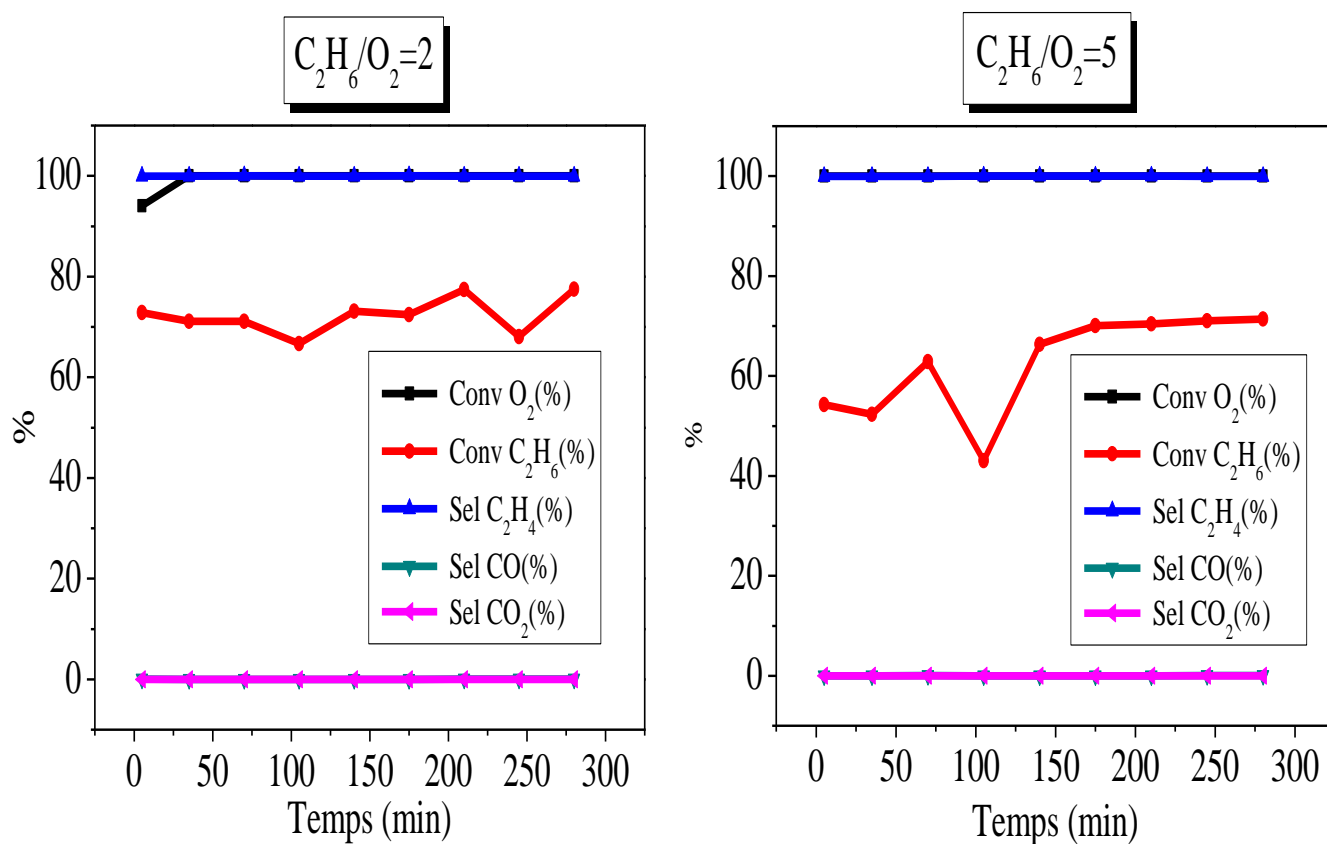


Figure III.7 : Conversions de O_2 et C_2H_6 et sélectivités en produits (C_2H_4 , CO et CO_2) en fonction du rapport C_2H_6/O_2 pour le catalyseur V-Mg-O (avec $Mg(OH)_2$) :

$T_c=550^\circ C$ et $T_r=450^\circ C$.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

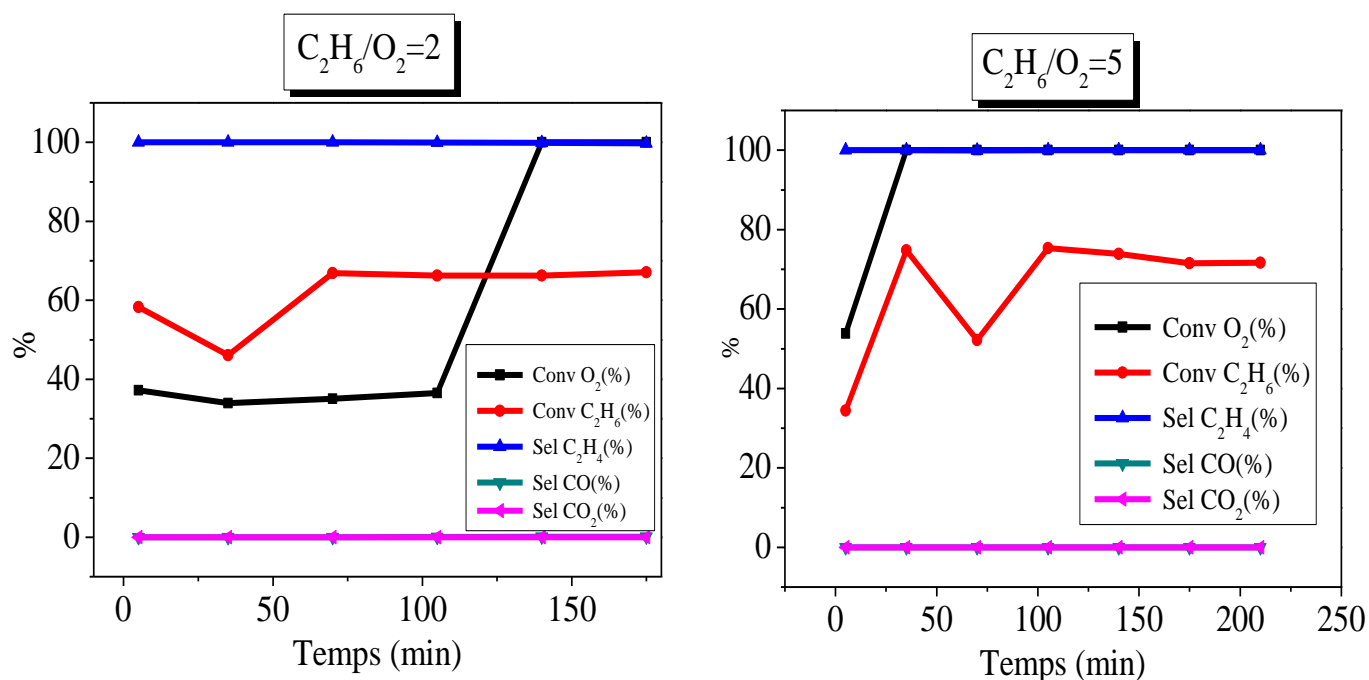


Figure III.8 : Conversions de O_2 et C_2H_6 et sélectivités en produits (C_2H_4 , CO et CO_2) en fonction du rapport C_2H_6/O_2 pour le catalyseur V-Mg-O (avec MgO commercial) : $T_c=650^\circ C$ et $T_r=450^\circ C$.

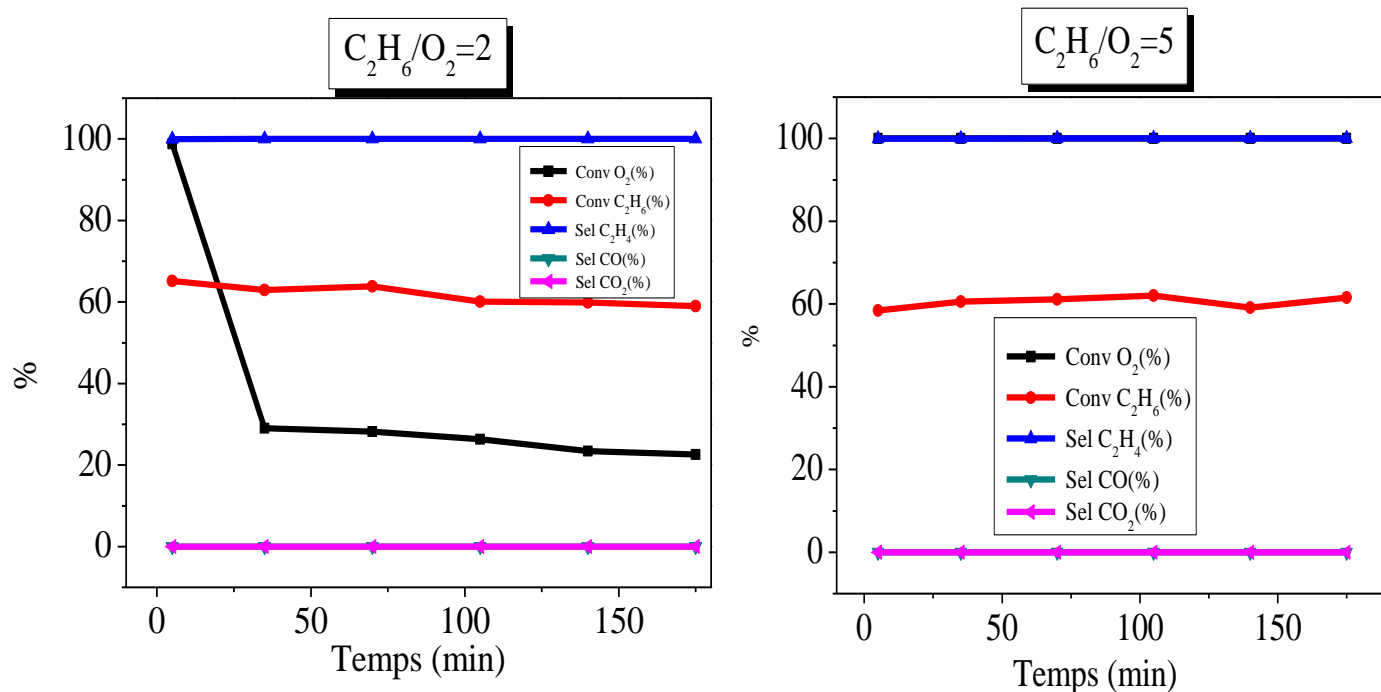


Figure III.9 : Conversions de O_2 et C_2H_6 et sélectivités en produits (C_2H_4 , CO et CO_2) en fonction du rapport C_2H_6/O_2 pour le catalyseur V-Mg-O (avec MgO (calciné)) : $T_c=650^\circ C$ et $T_r=450^\circ C$.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

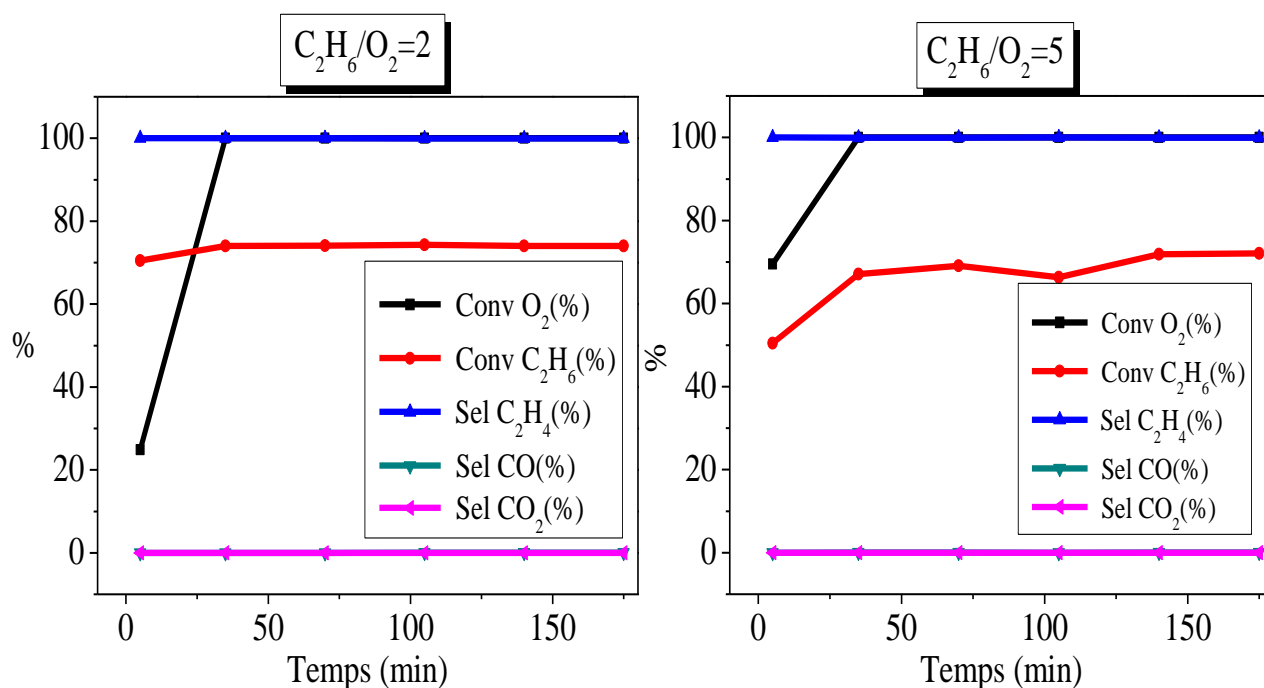


Figure III.10 : Conversions de O_2 et de C_2H_6 et sélectivités en produits (C_2H_4 , CO et CO_2) en fonction du rapport C_2H_6/O_2 pour le catalyseur V-Mg-O (avec MgO synthétisé) : $T_c=650^\circ C$ et $T_r=450^\circ C$.

III.2. Caractérisation des catalyseurs après le test catalytique :

Les catalyseurs V-Mg-O, préparés à partir de différents précurseurs ($Mg(OH)_2$, MgO commercial, MgO calciné et MgO synthétisé) et calcinés à $550^\circ C$, ont été caractérisés par la diffraction des rayons X :

- ✓ après le test catalytique dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane à la température de réaction de $450^\circ C$ avec un rapport $C_2H_6/O_2=2$.
- ✓ et après le test catalytique suivi d'un traitement thermique à la température de $450^\circ C$ pendant 8h avec une montée de $8^\circ C/mn$

Les spectres obtenus, représentés sur les figures III.15 et III.16, sont comparés à ceux des solides avant le test catalytique.

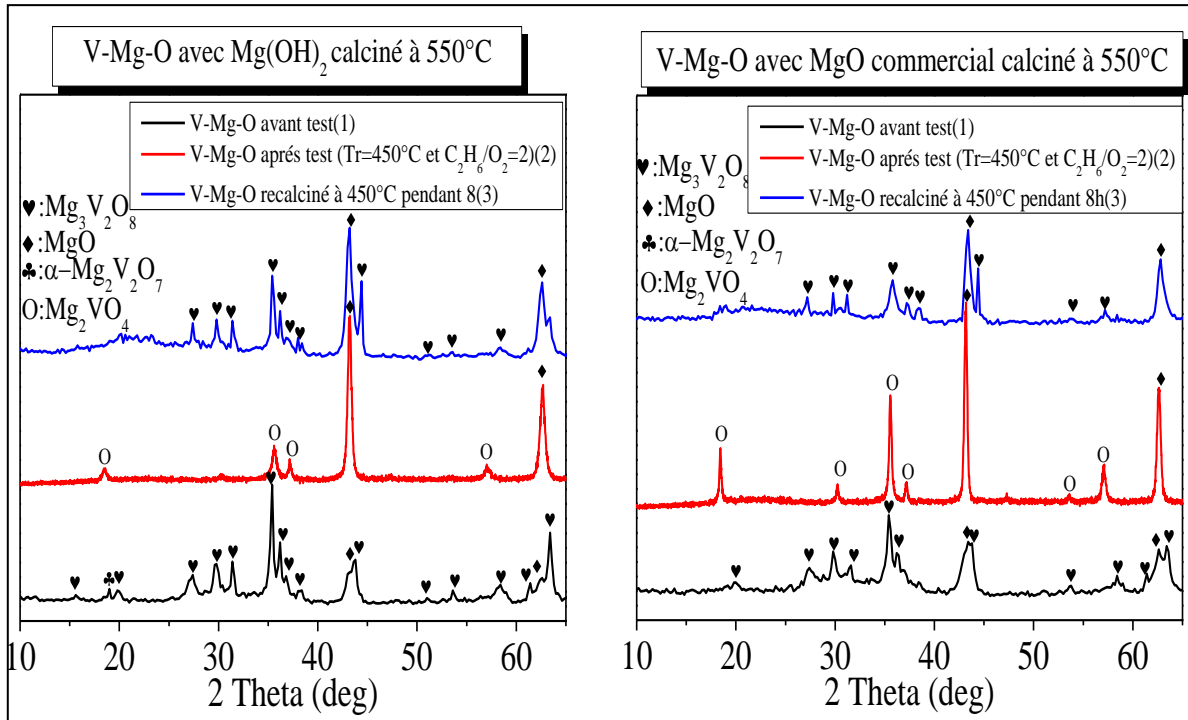


Figure III.15 : Diffractogrammes des catalyseurs V-Mg-O calcinés à 550°C préparés à partir de Mg(OH)₂ et MgO commercial obtenus dans des conditions différentes.

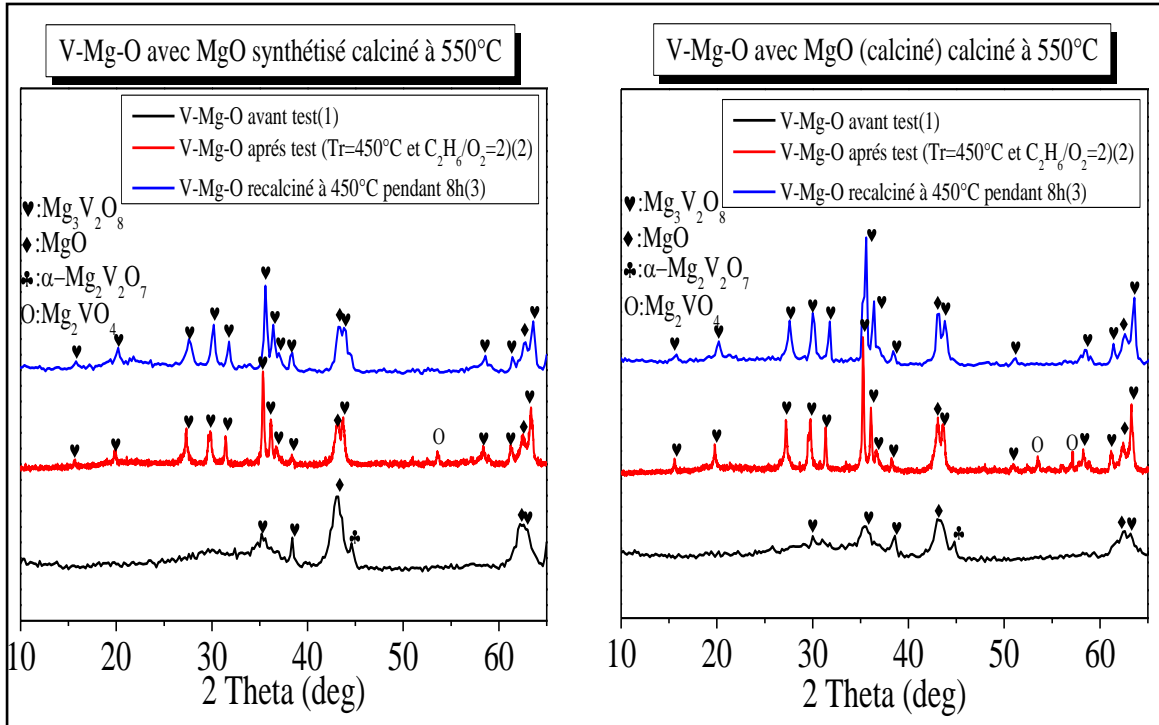


Figure II.16 : Diffractogrammes des catalyseurs V-Mg-O calcinés à 550°C et préparés à partir du MgO calciné et MgO synthétisé dans des conditions différentes.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

Les principales observations que nous pouvons tirer de cette analyse peuvent être résumées comme suit :

- ✓ Les catalyseurs, préparés par imprégnation du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et MgO commercial, subissent des changements de structure au cours du test catalytique. Ainsi, on observe (i) une intensification des deux pics caractéristiques de l'oxyde de magnésium MgO observés à $2\theta = 43.03$ et 62.61° , (ii) la disparition totale des pics caractéristiques de la phase orthovanadate et (iii) l'apparition d'une nouvelle phase de structure cubique type spinelle Mg_2VO_4 (PDF : 050-0532) caractérisés par les raies situées à $2\theta = 18.46, 35.44, 37.10$ et 57.10° , dans le cas du catalyseur préparé à partir du $\text{Mg}(\text{OH})_2$, et à $2\theta = (18.46, 30.19, 35.44, 37.10, 53.52$ et $57.10^\circ)$ dans celui du catalyseur préparé à partir de MgO commercial. Cette nouvelle phase (Mg_2VO_4) résulte de la réduction totale de la phase orthovanadate de magnésium ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$) au cours du test catalytique. Cette réduction a été évoquée dans la littérature [5] et schématisée comme suit:



Les ions V^{5+} , présents dans la phase orthovanadate, se réduisent en V^{4+} dans la phase Mg_2VO_4 , cette réduction étant accompagnée par la formation de MgO et VO_2 . Si les signaux de MgO augmentent sur le diffractogramme DRX, ceux du dioxyde de vanadium VO_2 ($2\theta = 27,68$ et $37,12$ et $55,36^\circ$ (PDF : 44-0253)) ne sont pas observés à cause probablement à une bonne dispersion de cette espèce à la surface de MgO et/ou de Mg_2VO_4 . Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, d'autres techniques de caractérisation, telles que l'infrarouge, le Raman et l'XPS, sont nécessaires.

- ✓ La calcination des solides usés, dans les conditions mentionnées précédemment, conduit comme le montre bien les spectres DRX, à une régénération de la structure des catalyseurs avec une reconstruction de la phase majoritaire $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ accompagnée de MgO . Nos résultats concordent avec ceux de la littérature qui ont montré une réduction de la phase orthovanadate de magnésium ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$) au cours du test catalytique dans la déshydrogénation oxydante du propane [5,6]; celle-ci conduit à Mg_2VO_4 ($\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$) ou à MgV_2O_4 ($\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{3+}$) toutes deux de structure

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

spinelle. La possibilité de régénération de la structure initiale des catalyseurs par des traitements thermiques ou après une réoxydation sous flux d'air a été mentionnée.

- ✓ Concernant les catalyseurs préparés via MgO calciné et MgO synthétisé, les spectres DRX, obtenus après le test catalytique, ne montrent pratiquement aucune évolution de la structure des solides exceptée une formation quasi négligeable de la phase réduite Mg_2VO_4 . Cependant, on note une intensification remarquable des pics caractéristiques de la phase orthovanadate $Mg_3V_2O_8$ indiquant une nette amélioration de sa cristallinité au cours du test catalytique. La calcination des deux solides usés à $450^\circ C$ conduit à une régénération complète de la phase $Mg_3V_2O_8$.

III.3. Etude de la réaction $CH_4 + 1/2 O_2$:

La réaction d'oxydation partielle du méthane ($CH_4 + 1/2 O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$) est une réaction thermodynamiquement favorable ($\Delta G^\circ = -84$ kJ/mol). D'après les données de la littérature [7], cette réaction serait 13 fois plus rapide que le vaporeformage qui est le procédé utilisé dans l'industrie pour la production de l'hydrogène et du gaz de synthèse. Le mécanisme de la conversion du méthane en gaz de synthèse, via l'oxydation partielle, peut-être expliqué par les séquences réactionnelles suivantes :

- $CH_4 + O_2 \leftrightarrow CO_2 + H_2O$ oxydation totale ($\Delta H_{25^\circ C} = -803$ KJ/mol.)
- $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ vaporeformage ($\Delta H_{25^\circ C} = +206$ KJ/mol.)
- $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ reformage sec du méthane ($\Delta H_{25^\circ C} = +247$ KJ/mol.)

La réaction d'OPM se trouve donc en compétition avec la réaction d'oxydation totale du méthane ($CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$: $\Delta H^\circ_{25^\circ C} = -811$ KJ/mol) qui encore plus favorable thermodynamiquement ($\Delta G^\circ_{25^\circ C} = -341$ kJ/mol). Cette compétition explique pourquoi le rapport H_2/CO présente souvent un écart par rapport à la stœchiométrie de la réaction.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

III.3.1. Conditions expérimentales :

Au cours de cette étude, nous allons voir les performances de nos solides dans la réaction d'oxydation partielle du méthane par l'air à la pression atmosphérique. Nous avons testé donc les catalyseurs calcinés à 650°C et préparés par les différents précurseurs de magnésium à une température de réaction de 650°C avec un rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$. Les produits de réaction sont l'hydrogène (H_2) et les oxydes de carbone (CO et CO_2). Le tableau III.6 résume les conditions expérimentales utilisées dans cette réaction.

Tableau III.6 : Conditions opératoires de la réaction.

Température de réaction (°C).	650
Température de calcination (°C).	650
Composition de mélange réactionnel : rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.	2
Débit volumique total (l/h).	1
Masse du catalyseur (mg).	200
Pression (atm).	1

III.3.2. Méthodes de calcul :

Les formules générales que nous avons utilisées pour calculer l'activité des catalyseurs (évaluée par la conversion du méthane) et les sélectivités en H_2 , CO et CO_2 sont les mêmes que celles employées pour l'éthane. Les relations exprimant la conversion et les sélectivités sont données ci-dessous.

$$\begin{aligned} \text{Conv CH}_4(\%) &= \frac{n(\text{CH}_4)_{\text{entrant}} - n(\text{CH}_4)_{\text{sortant}}}{n(\text{CH}_4)_{\text{entrant}}} * 100 \\ &= \frac{S(\text{CH}_4)_{\text{entrant}} - S(\text{CH}_4)_{\text{sortant}}}{S(\text{CH}_4)_{\text{entrant}}} * 100 \end{aligned}$$

La sélectivité d'un catalyseur en produit i correspond au pourcentage de produit i formé au cours de la réaction sur l'ensemble des produits formés « $i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2$ » en respectant la stœchiométrie de la réaction. Les sélectivités des produits $i = (\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2)$

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

sont notées %Sel.(CO), %Sel.(CO₂), et %Sel.(H₂) respectivement. Elles ont été calculées par la relation suivante:

$$\begin{aligned} Sel (i)(\%) &= \frac{\text{Nombre de moles du produit } (i)}{\sum_i \text{Nombre de moles des produits } (i)} * 100 \\ &= \frac{S_i * f_i * a_i}{\sum_i S_i * f_i * a_i} * 100 \end{aligned}$$

Dans ces formules, nous avons utilisé les symboles suivants :

$n(CH_4)_{entrant}$ = nombre de moles de CH₄ à l'entrée du réacteur.

$n(CH_4)_{sortant}$ = nombre de moles de CH₄ à la sortie du réacteur.

$S(CH_4)_{entrant}$ = surface du pic de l'éthane analysé en amont du réacteur (essai à blanc : le réactif est analysé avant son passage par le réacteur).

$S(CH_4)_{sortant}$ = surface du pic de l'éthane après réaction.

S_i = surface du pic analysé par CPG pour le produit (i).

f_i = facteurs de réponse du chromatographe pour le produit (i).

a_i = coefficients stœchiométriques de (i) à l'équilibre de la réaction.

Pour nos analyses, les facteurs de réponse molaires (f_i) du détecteur en fonction des gaz analysés ont été déterminés par rapport au méthane (voir annexes). Les valeurs calculées, ainsi que les temps de rétention observés, sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Facteurs de réponse molaires et temps de rétention des gaz analysés.

Gaz analysé	Facteurs de réponse molaires (f_i)
H ₂	0.76
CO	3.03
CH ₄	1
CO ₂	4.19

III.3.3. Résultats expérimentaux obtenus et discussion :

Nous avons étudié l'évolution de l'activité en fonction du temps (évaluée par le pourcentage de conversion de CH_4 et par la sélectivité (en H_2 , CO et CO_2) pour chacun des catalyseurs préparés à partir des différents précurseurs de magnésium et calcinés à 650°C . La température de réaction choisie est 650°C avec un rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$. Les figures III.11 à III.14 illustrent les résultats obtenus respectivement pour les catalyseurs à base d'hydroxyde, MgO commercial, MgO calciné et MgO synthétisé.

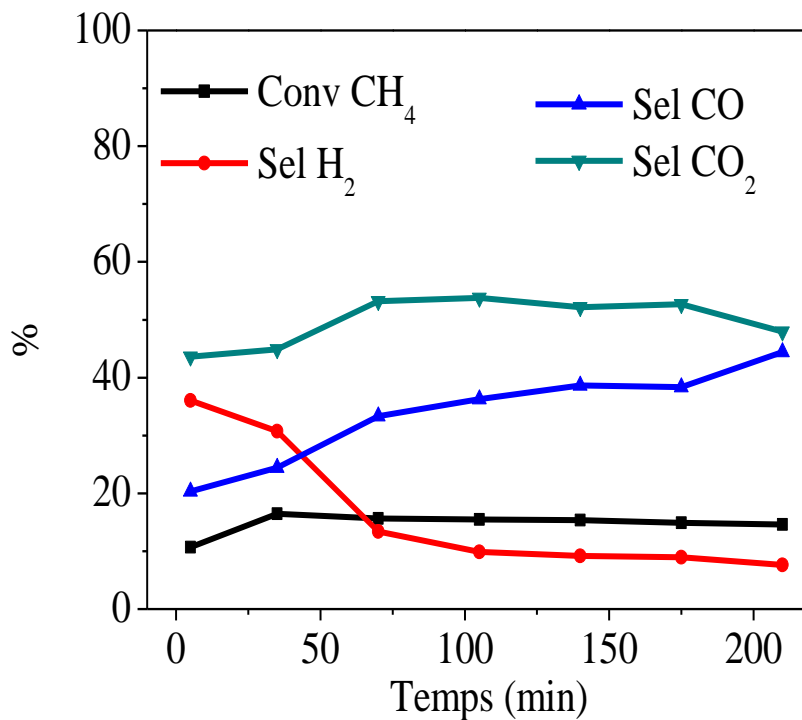


Figure III.11 : Evolution des performances de V-Mg-O préparé par imprégnation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$: $T_c=650^\circ\text{C}$, $T_r=650^\circ\text{C}$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

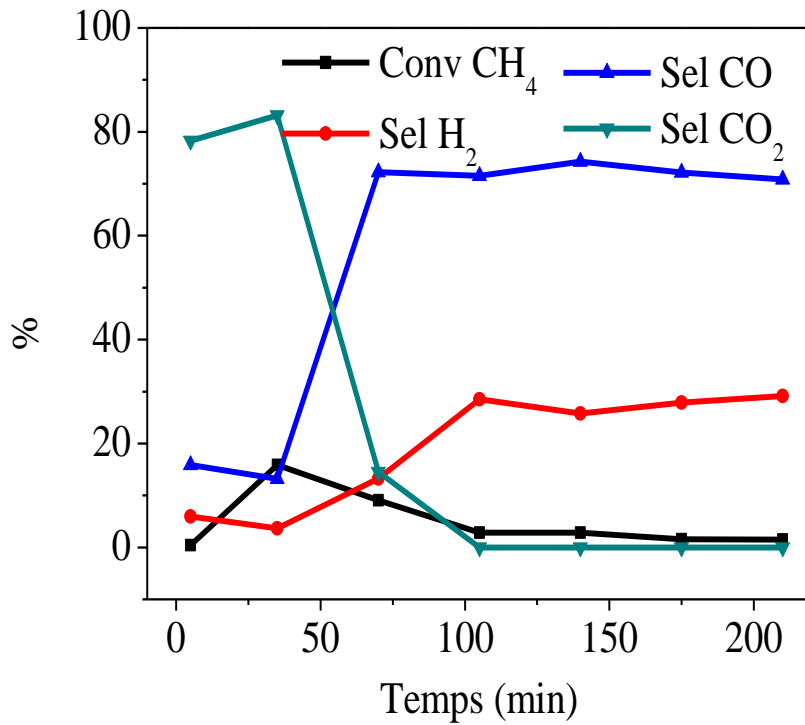


Figure III.12 : Evolution des performances de V-Mg-O préparé par imprégnation de MgO commercial : Tc=650°C, Tr=650°C et CH₄/O₂=2.

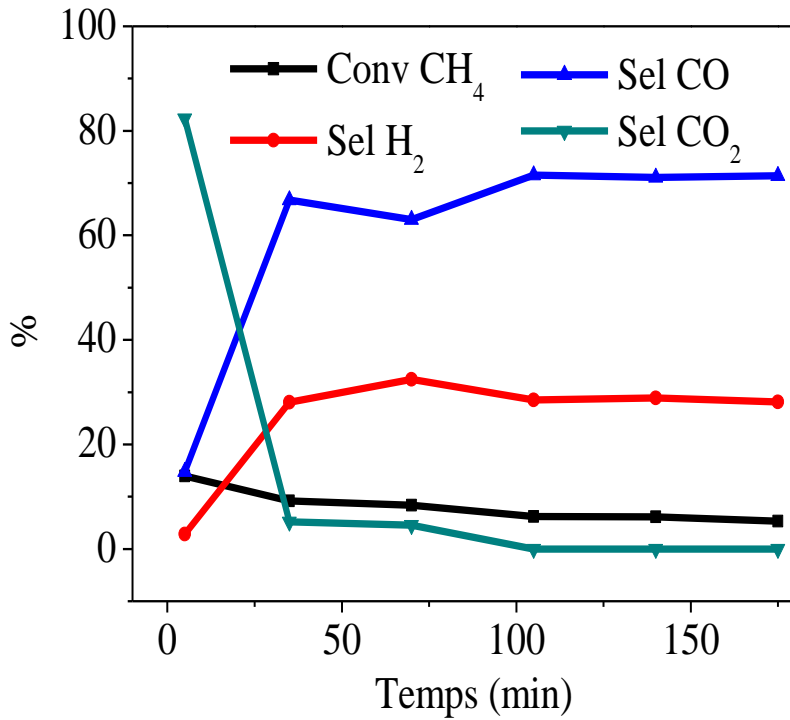


Figure III.13 : Evolution des paramètres de V-Mg-O préparé par imprégnation de MgO calciné : Tc=650°C, Tr=650°C et CH₄/O₂=2.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

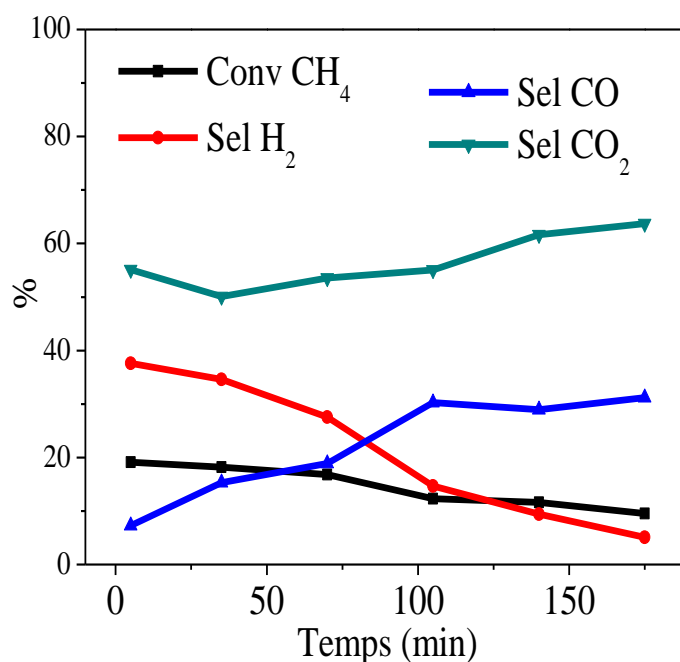


Figure III.14 : Evolution des paramètres de V-Mg-O préparé par imprégnation de MgO synthétisé : T_c=650°C, T_r=650°C et CH₄/O₂=2.

Les catalyseurs V-Mg-O montrent de très faibles performances catalytiques dans l'oxydation partielle du méthane. La conversion de CH₄ ne dépasse pas les 20% pendant la première heure puis diminue en fonction du temps. La faible activité de nos solides, dans l'oxydation partielle du méthane, est tout à fait compréhensible car l'activation du méthane, via la rupture de la liaison C-H, se fait généralement sur des sites métalliques formés par une réduction in-situ en milieu réactionnel. Les métaux les plus couramment utilisés, dans le l'oxyreformage du méthane, sont Ni, Fe, Co ou métaux nobles. Le nickel reste le métal le plus étudié dans la transformation du méthane en gaz de synthèse à cause de son activité relativement élevée comparé aux autres métaux. Pour nos échantillons, la réduction du vanadium est partielle ($V^{5+} \leftrightarrow V^{4+}$) et la phase métallique n'étant pas observée (chapitre III, § III.2).

Sur l'ensemble de nos échantillons V-Mg-O, les performances catalytiques sont peu stables au cours de la réaction. Les sélectivités en CO, H₂ et CO₂ dépendent de la nature du précurseur de magnésium. Ainsi, Les solides, préparés à partir de Mg(OH)₂ et MgO synthétisé, catalysent la combustion de CH₄ tandis que ceux, obtenus via MgO commercial et MgO calciné, favorisent l'oxydation partielle. Le rapport H₂/CO,

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

observé sur tous les catalyseurs, est inférieur à 1. Cet écart, par rapport à la stœchiométrie de la réaction d'oxydation partielle $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ($\text{H}_2/\text{CO}=2$), implique forcément la participation de réactions secondaires telles que la réaction de disproportionation de CO ou réaction de Boudouard ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$), la réaction de décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$), la réaction inverse de gaz à l'eau ($\text{H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) et/ou la combustion du méthane ($\text{CH}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) qui est une réaction compétitive. La réaction inverse de gaz à l'eau $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ semble la plus probable.

III.4. Conclusion :

L'étude de la réactivité des oxydes mixtes V-Mg-O, dans l'oxydation sélective de l'éthane et l'oxydation partielle du méthane en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux, a conduit aux résultats suivants :

1. Dans l'ensemble, tous les catalyseurs V-Mg-O sont actifs dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane et très sélectifs en éthylène avec une très faible production des oxydes de carbone (CO et CO₂) et l'absence du produit de craquage CH₄.
2. La comparaison des quatre séries de catalyseurs montre, que le catalyseur préparé par imprégnation de l'hydroxyde de magnésium, présente les meilleures performances catalytiques avec une conversion voisine de 70% et une sélectivité en éthylène de 99% à Tr=450°C et C₂H₆/O₂=2. Cette grande activité est attribuée à la présence en grande proportion de la phase Mg₃(VO₄)₂ dont les espèces tétraédriques isolées (VO₄) sont responsables de l'activation de l'éthane.
3. L'activité catalytique de nos matériaux s'améliore avec l'augmentation de la température de calcination. Elle augmente avec le degré de cristallinité de la phase active Mg₃V₂O₈. La sélectivité en éthylène (>99%) ne dépend ni des conditions de prétraitement, ni du précurseur de magnésium. La production des oxydes CO_x est quasiment nulle. Le méthane, produit de craquage, n'est pas observé sur nos catalyseurs. La diffraction des rayons X a montré, après réaction, que l'activité des solides V-Mg-O est liée à leur réductibilité, les catalyseurs les plus réductibles sont les plus actifs.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

4. Dans des conditions moins oxydantes ($C_2H_6/O_2=5$), on note une faible activité initiale. Ces conditions favorisent la formation de l'éthylène au détriment des oxydes de carbone mais ne sont pas très favorables à la réoxydation et régénération du système catalytique.

5. La réactivité de nos solides, testée dans l'oxydation partielle du méthane, montre une très faible conversion de CH_4 qui ne dépasse pas les 20%. Les sélectivités en CO , H_2 et CO_2 dépendent de la nature du précurseur de magnésium. Ainsi, Les solides, préparés à partir de $Mg(OH)_2$ et MgO synthétisé, catalysent la combustion de CH_4 tandis que ceux, obtenus via MgO commercial et MgO calciné, favorisent l'oxydation partielle.

Références bibliographiques

- [1] J.M. López Nieto, *Topics in Catalysis.*, 41(2006) 1-4.
- [2] W.D. Harding, H.H. Kung, V.L. Kozhevnikov et K.R. Poeppelmeier, *J. Catal.*, 144 (1993) 597.
- [3] V. Soenen, J.M. Herrmann et J.C. Volta, *J. Catal.* 159 (1996) 410.
- [4] X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo et B. Delmon, *J. Catal.* 148 (1994) 56.
- [5] S. Sugiyama, Y. Hirata, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, K. Maehara, Y. Himeno et W. Ninomiya, *J. Catal.*, 260 (2008) 157–163.
- [6] A. Burrows, C. J. Kiely, J. Perregaard, P.E. Højlund- Nielsen, G. Vorbeck , J. J. Calvino et C.López-Cartes, *Catal. Lett.*, 57 (1999) 121–128
- [7] W.J.M. Vermeiren, E. Blomsma et P.A. Jacobs, *Catal. Today*, 13 (1992) 427.



Conclusion Générale



Conclusion générale

L'objectif de départ de notre travail était la recherche et la mise au point d'un catalyseur suffisamment actif et sélectif pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène à basses températures. Notre choix s'est porté sur les oxydes mixtes V-Mg-O qui suscitent une attention particulière dans les réactions de déshydrogénation oxydante. Notre but était donc de préparer des catalyseurs contenant la phase orthovanadate de magnésium $Mg_3V_2O_8$ considérée comme étant responsable de l'activation des alcanes et de la grande sélectivité en produits de déshydrogénation. En même temps, pour limiter les réactions de combustion, la formation des cristallites V_2O_5 , actifs dans la production des dérivés oxygénés, devrait être évité.

Dans ce cadre, nous avons préparé des catalyseurs V-Mg-O avec une composition de 50% en V_2O_5 et 50% en MgO avec un rapport molaire $Mg/V=4.5$, celui-ci étant favorable à la formation de $Mg_3V_2O_8$. Nos catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation en suivant deux procédures qui utilisent respectivement l'hydroxyde et l'oxyde de Magnésium comme précurseurs de Mg. Les solides obtenus ont été séchés et calcinés à 550 et 650°C puis caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse telles que : la diffraction des rayons X (DRX) avant et après réaction, la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FT-IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG) et la mesure des aires spécifiques (BET)

L'activité catalytique de nos matériaux a été évaluée dans l'oxyreforme de l'éthane et l'oxydation partielle du méthane utilisant l'oxygène de l'air comme agent oxydant. Les tests de réactivité ont été menés à la pression atmosphérique, dans le domaine de température $T= 450-650^\circ C$ avec $C_2H_6/O_2 = 2$ et 5 pour l'éthane et $T= 650^\circ C$ avec $CH_4/O_2=2$ pour le méthane.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sont :

- La diffraction des rayons X montre des solides bien cristallisés dont le degré de cristallinité augmente avec la température de calcination. Le catalyseur préparé à partir de l'hydroxyde de magnésium présente la meilleure cristallinité. Les phases formées pour chaque solide sont : $Mg_3V_2O_8$, $\alpha-Mg_2V_2O_7$ et MgO. La phase orthovanadate de magnésium ($Mg_3V_2O_8$) est la phase majoritaire, elle appartient au système orthorhombique où les ions V^{5+} sont dans un environnement tétraédrique. La DRX ne montre aucun signal indiquant la présence de V_2O_5 .

Conclusion générale

- Les résultats, obtenus par infra rouge à transformée de Fourier, confortent les analyses DRX. Ils mettent en évidence les bandes caractéristiques de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et MgO et confirment l'absence de la phase V_2O_5 caractérisée par la bande de vibration de la liaison $\text{V}=\text{O}$ localisée à 1020 cm^{-1} .
- L'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG), effectuée, dans le domaine $30\text{-}800^\circ\text{C}$, sur les précurseurs préparés par imprégnation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et MgO commercial, montrent que les deux solides subissent pratiquement les mêmes décompositions thermiques. La plus grande perte de masse entre 300 et 400°C correspond à la décomposition de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Elle est suivie par la formation de la phase orthovanadate $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ à 520°C pour le précurseur préparé via $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et à 540°C pour celui préparé par MgO commercial.
- Les mesures des aires BET montrent, pour tous les matériaux, de faibles surfaces spécifiques situées entre 10 et $30\text{ m}^2/\text{g}$. Le solide préparé par imprégnation de MgO synthétisé et calciné à 550°C possède la plus grande surface spécifique de $54\text{ m}^2/\text{g}$ environ. Une augmentation de la température de calcination entraîne une baisse de la surface.
- Les solides présentent d'excellentes performances dans la déshydrogénation de l'éthane, mais montrent une très faible activité dans l'oxydation partielle du méthane. Les propriétés catalytiques dépendent du précurseur de magnésium et des conditions réactionnelles utilisées.
 - Dans l'oxyreforme de l'éthane, les solides sont très actifs et très sélectifs en éthylène dès 450°C , avec une conversion de l'éthane pouvant atteindre 70% et une sélectivité en éthylène dépassant 99% . L'activité catalytique augmente avec la température
 - Le catalyseur préparé à partir de l'hydroxyde de magnésium présente les meilleures performances catalytiques.
 - La formation des oxydes de carbone est négligeable sur tous les solides même à 650°C .
 - Le craquage n'est pas observé sur nos solides dans tout le domaine de température.
 - l'augmentation de la température de calcination à 650°C n'a pas d'effet sur la sélectivité en éthylène qui reste supérieure à 99% .
 - Un milieu faiblement oxydant ($\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=5$) réduit l'oxydation totale.
 - Les propriétés catalytiques des oxydes V-Mg-O satisfaisantes dans l'oxyreforme de l'éthane peut être corrélée à la coprésence des phases $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et

Conclusion générale

MgO. Les meilleures performances catalytiques obtenues avec le catalyseur riche en $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nous confirment que plus la proportion de la phase orthovanadate $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ est importante et plus l'activité est élevée. A l'issue de cette étude nous avons établi le classement suivant des matériaux étudiés selon leur activité relative d'après le précurseur de magnésium utilisé :

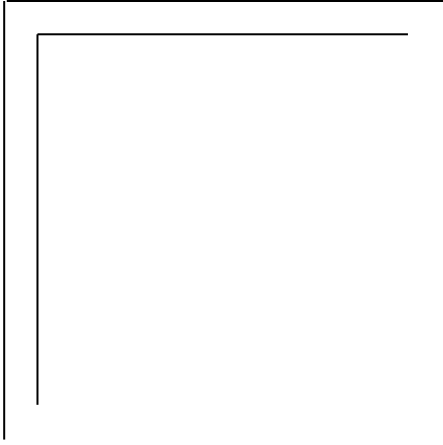
$\text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{MgO commercial} > \text{MgO calciné} \sim \text{MgO synthétisé}$.

- L'analyse structurale des catalyseurs par DRX, effectuée après le test catalytique à la température de réaction de 450°C , révèle deux comportements différents des solides. Pour des solides préparés à partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et MgO commercial, la DRX montre une réduction totale de la phase orthovanadate de magnésium $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ en oxyde mixte Mg_2VO_4 de structure spinelle. Tandis que pour les solides obtenus via MgO calciné et MgO synthétisé, la DRX révèle une intensification des pics de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. La calcination à 450°C des solides usés régénère totalement la structure initiale de nos catalyseurs.

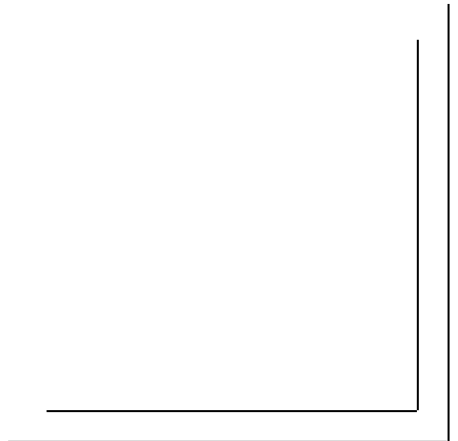
Ce travail nous a permis donc de mettre en évidence les propriétés physico-chimiques et catalytiques des oxydes mixtes V-Mg-O riches en espèces $(\text{VO}_4)^{3-}$ présentes dans la phase orthovanadate de magnésium. Elle nous a aussi permis d'établir des corrélations entre l'activité catalytique et la nature du précurseur du magnésium utilisé.

Les perspectives envisagées pour la suite et pour une étude plus approfondie de ce sujet sont:

- ✓ L'utilisation d'autres techniques de caractérisation tel que la réduction à température programmée (TPR) et la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS).
- ✓ Le choix d'autres compositions en vanadium et magnésium.
- ✓ L'utilisation d'autres méthodes de préparation telles que les méthodes hydrothermale et citrate.
- ✓ L'utilisation de supports catalytiques tels que la γ -alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) et la silice (SiO_2).
- ✓ L'étude du dopage des systèmes élaborés en utilisant la famille des alcalins, des alcalino-terreux ou des terres rares, etc.
- ✓ L'étude des systèmes catalytiques élaborés avec d'autres alcanes légers tels que le propane et le butane.



Annexes



Introduction:

Nous allons décrire dans ce chapitre l'ensemble des produits utilisés lors des différentes préparations ainsi que les techniques d'analyse physico-chimiques employées pour la caractérisation de nos catalyseurs. Nous terminerons ce chapitre par la présentation de l'appareillage utilisé pour la réalisation des réactions de déshydrogénation oxydante de l'éthane et d'oxydation partielle du méthane accompagnée des conditions opératoires suivies pour les mesures d'activité.

A.1. Produits utilisés:

Le tableau A.1 récapitule les caractéristiques de l'ensemble des produits chimiques utilisés lors des différentes procédures de synthèse des catalyseurs V-Mg-O.

Tableau A.1: description des produits utilisés dans la préparation.

Produits	Formule	Fournisseur	Pureté(%)	Masse molaire (g/mol)
Ammoniaque	NH ₄ OH	Aldrich	25	17.03
Métavanadate d'ammonium	NH ₄ VO ₃	Merck	99	40.0
Oxyde de magnésium	MgO	Merck	97	192.12
Nitrate de magnésium	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	99.99	290.81

A.2. Techniques de caractérisation utilisées:

A.2.1. Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est une technique qui sert à déterminer la composition d'un matériau et sa structure moléculaire et cristalline. Dans notre cas, des informations sur la nature des différentes phases ainsi que leurs degrés de cristallinité sont données à l'aide de cette technique.

Annexes

A.2.1.1. Principe d'analyse:

Les échantillons solides sont finement broyés et placés sur un porte échantillon adéquat, ce dernier est soumis à un faisceau de rayons X pour être diffracté par les plans réticulaires des phases cristallines. Il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance inter réticulaire (distance séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin), cette relation est régie par la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Des diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre à rayon X. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File International Center for diffraction Data).

➤ Condition d'analyse:

- Diffractomètre système:PW 1710.
- Anti cathode de cuivre: $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.
- Angle de balayage: $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$.
- Taille du pas 2θ : 0.2° .
- Temps du pas t : 1s.

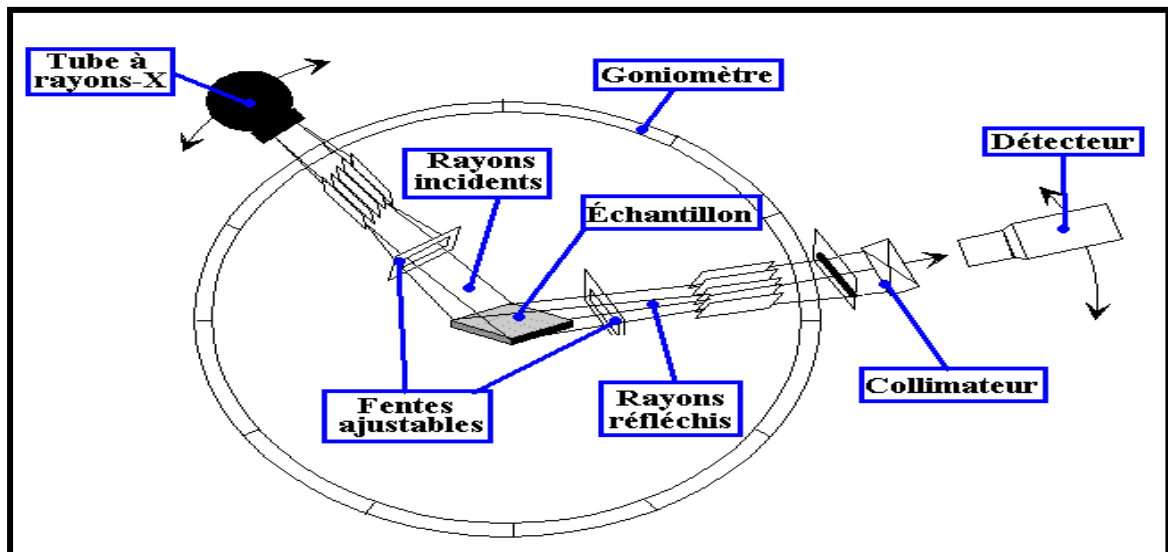


Fig. A.1: Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.

A.2.2. Analyse thermique:

L'analyse thermique a pour objet la caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps.

A.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (TG):

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masses des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure et l'enregistrement de la variation de la masse de l'échantillon au cours de son chauffage suivant une loi de chauffe précise entre la température ambiante et 900°C.

A.2.2.2. Thermogravimétrie différentielle (DTG):

La thermogravimétrie différentielle permet d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur, le transfert de masse étant associé à une libération ou une absorption d'énergie.

La méthode DTG est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée comme une fonction de la température. La substance et le matériau de référence sont soumis à un même programme de température contrôlée. Comme résultat, on reçoit une information énergétique sur l'échantillon qui renseigne sur les réactions de l'échantillon avec le milieu extérieur mais aussi sur ses transformations structurales internes.

Le principe de la méthode DTG consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte, disposés symétriquement. Un dispositif à thermocouple mesure la différence de la température entre les deux échantillons. En l'absence de réactions ou de transformations, l'écart de températures est faible et régulier : c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle ΔT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t .

Annexes

A.2.2.3.Appareillage et mode opératoire:

Les mesures ont été réalisées sur un thermogravimètre de marque SETARAM TG 85-1000 °C. L'échantillon de masse 25 mg a été analysé dans la gamme de température entre 30 et 800 °C.

A.2.3. Spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF):

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

A.2.3.1. Principe d'analyse:

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde pour lesquelles le matériau est absorbée. La **Figure A.2** décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice, la moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi par les miroirs vers

A.2.4. Mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode B.E.T:

La surface spécifique (m^2/g) représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

La mesure de la surface spécifique est réalisée par adsorption-désorption d'azote à ($-196^\circ C$) selon la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) [1].

Le principe de cette technique repose sur l'adsorption de l'azote en isotherme en augmentant progressivement la pression de l'adsorbat jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte, suivie par une désorption. Cette isotherme d'adsorption en fonction de la pression d'azote permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche d'azote adsorbé qui est proportionnel à la surface spécifique recherchée ramenée à 1g de catalyseur. Le volume V et la pression P sont liés par la relation suivante:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1) P}{v_m C P_0}$$

P : Pression d'adsorption à l'équilibre.

P_0 : Pression de vapeur du gaz dans les conditions de l'adsorption.

V : Volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre.

V_m : Volume du gaz adsorbé pour former une couche mono moléculaire.

C : Constante reliée au gaz adsorbé.

En traçant $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite pour un rapport de pression P/P_0 compris entre 0.05 et 0.35.

La pente de la droite $1/V_m$ permet de déterminer la valeur de V_m . Connaissant V_m et l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote (σ), la surface spécifique est donnée par la relation [2]:

Annexes

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = V_m \cdot N \cdot \sigma / 22414$$

σ : Surface de la section moyenne d'une molécule d'azote ($\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$ pour N_2 à -196°C).

22414 cm^3 : Volume molaire dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 1 atm).

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

A.2.4.1. Appareillage et conditions opératoires:

Les mesures des surfaces spécifiques et de la porosité ont été réalisées dans un appareil automatique de type Quantasorb Junior (Ankersmit) et ASAP 2010. Les mesures ont été effectuées avec l'azote à la température d'adsorption de -196°C (77K). Avant chaque mesure, l'échantillon est dégazé à 250°C (23K) pendant toute la nuit.

A.3. TEST CATALYTIQUE:

A.3.1. Description du montage du test catalytique :

L'appareillage du test catalytique, représenté sur **la figure A.3** se compose de trois parties principales :

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs.
- Le réacteur catalytique.
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

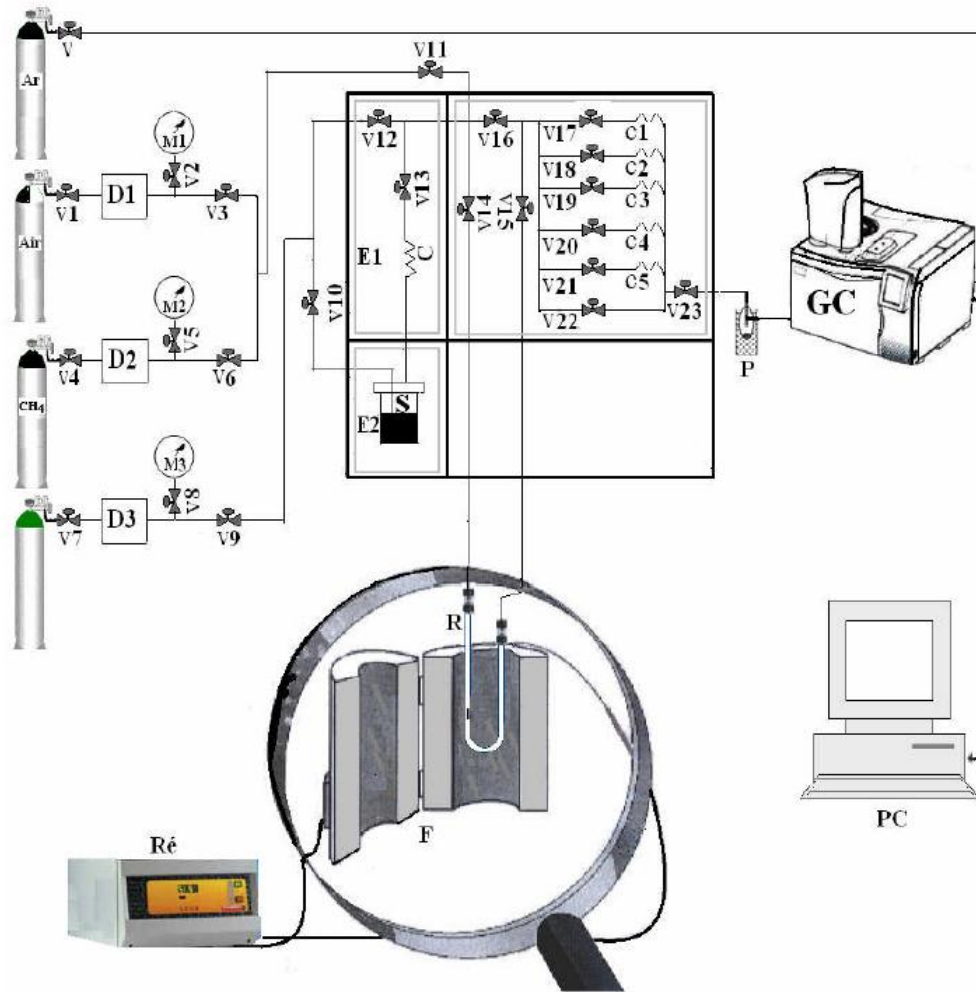


Figure A.3: Appareillage du test catalytique

R: Réacteur contenant le catalyseur

D: Débitmètre

GC: Chromatographe en phase gazeuse

S: Saturateur

Ré: Régulateur de la température du four

C: Condenseur

C1, C2,: Capillaire

V: Vanne

E: Enceintes thermostatées

F: Four

P: Piège à eau

M: Manomètre

Les deux tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique à l'aide d'un appareil de type « SOTELEM » RDP 830. Les flux des gaz introduits

Annexes

(C₂H₆, CH₄ et O₂) sont contrôlés par des manomètres (2 bar) fixés sur les bouteilles de gaz. La régulation précise des débits se fait par un débitmètre massique de type BROOKS 5878. Le débit volumique total des gaz introduit est gardé constant et fixé à 1L/h pour les deux tests catalytiques. La masse utilisée du catalyseur est de 200mg. Le chauffage de l'ensemble des accessoires de l'appareillage (four, capillaires, canalisation) est assuré par quatre enceintes thermostatées.

Le système utilisé permet l'introduction des gaz selon deux directions : soit l'injection des gaz dans le réacteur ou de leur envoi directement vers l'analyse afin de les quantifier avant la réaction (injection à blanc):

- Quand V14, V15 fermées et V11, V16, V22, V23 ouverts, les réactifs sont analysés sans passer par le réacteur (à blanc).
- Quand V16 fermée et V11, V14, V15, V22, V23 ouvertes, le mélange réactionnel passe par le réacteur avant d'être analysé.

Le mélange gazeux dans le réactif est envoyé dans le réacteur en quartz de forme U (6 mm de diamètre interne), dans lequel est placé l'échantillon entre deux morceaux de laine de quartz. Ensuite le réacteur est placé verticalement le long d'un four tubulaire équipé d'un programmeur de température à sonde de platine (figure A. 3).

La détection et la quantification des gaz issus des réactions de conversions de l'éthane et du méthane sont effectuées à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse (« Perkin Elmer » type GC Clarus 500) pilotée par un ordinateur permettant l'analyse ainsi que l'enregistrement. Il est nécessaire de piéger l'eau avant l'analyse à cause des interférences entre les différents signaux. L'eau est enlevée du mélange gazeux par un piège (figure A.3) refroidi dans un bain de glace, qui condense l'eau formée au cours de la réaction, il est monté en série et placé en aval du réacteur.

Le chromatographe utilisé est équipé d'une colonne carboxène-1000 (longueur 15m, diamètre 1/8 pouce (inch)) contenant un tamis moléculaire de 60/80 mesh. Le système de détection est constitué d'un catharomètre (détecteur à conductibilité thermique) dont le principe consiste à mesurer la tension de déséquilibre d'un pont de Wheastone. La réponse obtenue est proportionnelle à la différence de la conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux sortant du réacteur. Les gaz vecteurs utilisés

Annexes

sont l'azote (15ml/min) pour la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane et l'argon (15 ml/min) pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.

Afin d'améliorer la séparation des différents gaz et d'optimiser le temps d'analyse, il est nécessaire d'effectuer une programmation de température. Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes:

- Température du détecteur : 200°C
- Température de l'injection : 230°C
- Température d'analyse : 100°C
- Le temps total d'analyse : 35min

Pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange. Cependant, la réponse du catharomètre, basée sur la différence de conductibilité thermique, varie en fonction de la nature du gaz considéré. Il est donc nécessaire d'étalonner la réponse du détecteur pour les différents gaz que nous souhaitons quantifiés (tableau A.1), ce qui revient à calculer les facteurs de réponse molaires des différents gaz, grâce aux formules suivantes:

- Pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane :

$$f_i = \frac{X_i \times D}{S_{i\text{moy}}} \times 10^4 \text{ où :}$$

f_i : facteurs de réponse molaires du détecteur en fonction des gaz.

$S_{i(moy)}$, X_i , D : sont respectivement la surface moyenne de pic chromatographique du gaz i , le pourcentage volumique du gaz i dans le mélange étalon et le débit total du gaz.

Les valeurs des facteurs de réponse molaires (f_i) sont regroupées dans le tableau A.2 et elles ont été obtenues en injectant un mélange gazeux de composition connue (tableau A.3).

Annexes

Tableau A.2: Facteurs de réponse molaires des gaz analysés par CPG.

Gaz analysés par CPG	Facteur de réponse molaire du gaz i (f_i)
CO	0,01753678
CH ₄	0,02172328
CO ₂	0,01509058
C ₂ H ₂	0,09213465
C ₂ H ₄	3,09000000

Tableau A.3: Composition du mélange étalon.

Gaz	Proportion (%)
CO	10
CH ₄	20
CO ₂	12
C ₂ H ₂	49

Les valeurs des temps de rétention des différents gaz analysés dans la réaction d'ODH de l'éthane (C₂H₆, O₂, C₂H₄, CO et CO₂ et CH₄) sont données dans le tableau A.4.

Tableau A.4: Temps de rétention des gaz analysés par CPG.

Gaz	Temps de rétention (min)
O ₂	4,18
CO	5,20
CH ₄	8,40
CO ₂	10,50
C ₂ H ₄	19,42
C ₂ H ₆	24,30

Annexes

- Pour l'oxydation partielle du méthane:

$$f_i = \left(\frac{S_{\text{étalon}}}{S_i} \right) \times \left(\frac{V_i}{V_{\text{étalon}}} \right)$$

où $S_{\text{étalon}}$ et S_i sont les surfaces des pics chromatographiques de l'étalon et du gaz i , et $V_{\text{étalon}}$ et V_i sont les volumes ou débits volumiques de l'étalon et du gaz i , assimilés parfaits. Pour nos analyses, les facteurs de réponse molaires (f_i) du détecteur en fonction des gaz analysés ont été déterminés par rapport au méthane. Les valeurs calculées, ainsi que les temps de rétention observés, sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau A.4: temps de rétention et facteurs de réponse molaire des gaz analysés par CPG.

Gaz analysé	Temps de rétention (min)	Facteurs de réponse molaires (f_i)
H ₂	2,68	0,76
CO	6,3	3,03
CH ₄	11,41	1
CO ₂	21,74	4,19

A.3.2. Exemples de calcul:

- Pour la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane :

A titre d'exemple, nous donnons ici les résultats de réactivité obtenus pour le catalyseur V-Mg-O préparé via Mg(OH)₂ et calciné à 550°C. Ces résultats ont été obtenus à une température de réaction de 450°C et avec un rapport C₂H₆/O₂=2.

Les relations utilisées pour le calcul des conversions des réactifs C₂H₆ et O₂, ainsi que les sélectivités en produits de réaction (C₂H₄, CO, CH₄ et CO₂) sont celles illustrées dans le chapitre III.

Annexes

$$\text{Conv } C_2H_6(\%) = \frac{n(C_2H_6)_{entrant} - n(C_2H_6)_{sortant}}{n(C_2H_6)_{entrant}} \times 100$$

$$= \frac{S(C_2H_6)_{entrant} - S(C_2H_6)_{sortant}}{S(C_2H_6)_{entrant}} \times 100$$

$$\text{Sel}_i(\%) = \frac{\text{Nombre de moles du produit } (i)}{\sum_i \text{Nombre de moles des produits } (i)} \times 100$$

$$= \frac{S_i \times f_i \times a_i}{\sum_i S_i \times f_i \times a_i} \times 100$$

Tableau A.5: conversions de O₂ et C₂H₆ et sélectivités en CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄ du catalyseur V-Mg-O avec Mg(OH)₂ : Tc=550°C, Tr=450°C et C₂H₆/O₂=2.

t (min)	%Conv O ₂	%Conv C ₂ H ₆	% Sel CO	%Sel CH ₄	% Sel CO ₂	%Sel C ₂ H ₄
5	94,08	72,80978	0,02121	0,00	0	99,97879
35	100	71,13701	0,0163	0,00	0,00453	99,97918
70	100	71,10429	0,01126	0,00	0,00477	99,98397
105	100	66,6885	0,01719	0,00	0,00173	99,98109
140	100	73,10829	0,01695	0,00	0,00263	99,98042
175	100	72,4117	0,01343	0,00	0,00321	99,98336
210	100	77,39558	0,02323	0,00	0,00593	99,97084
245	100	68,0624	0,01898	0,00	0,00341	99,97762
280	100	77,47966	0,02963	0,00	0,00217	99,9682

Annexes

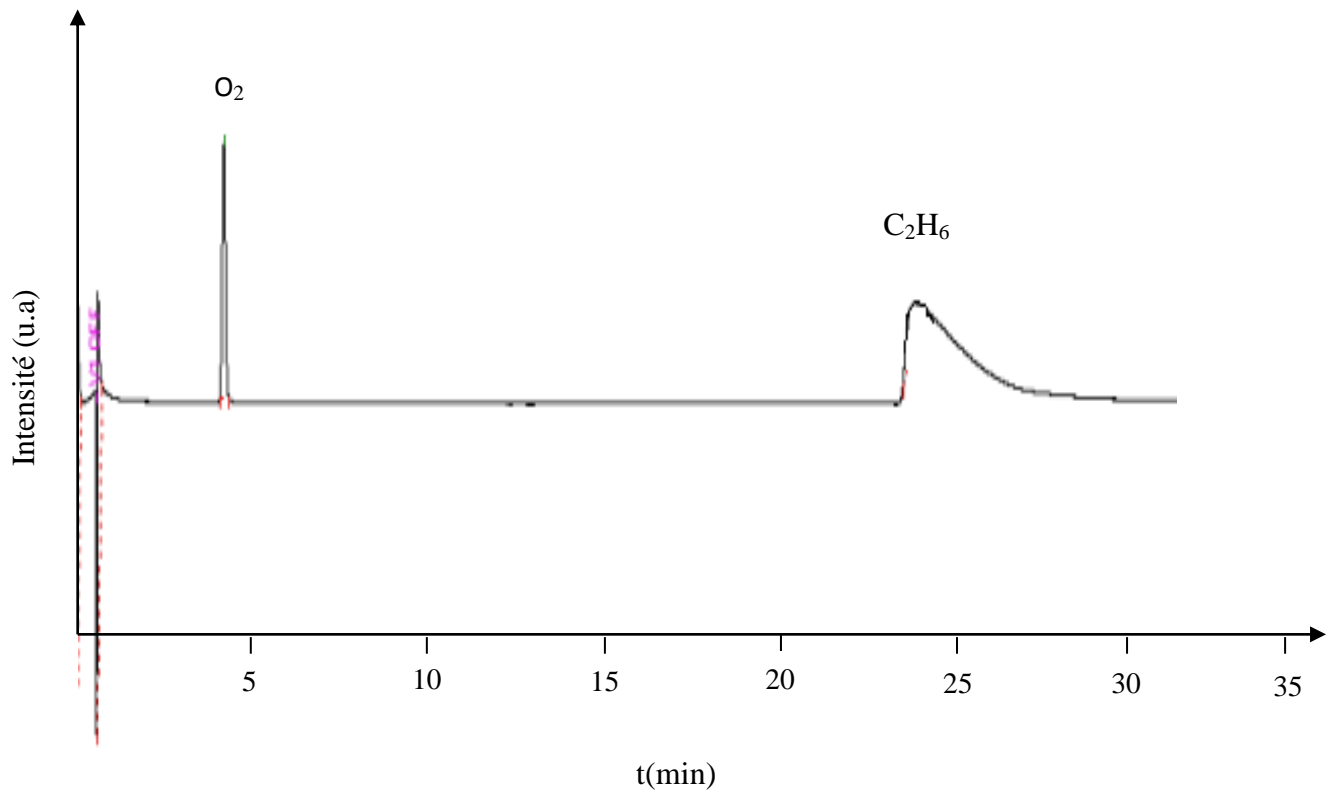


Figure A.4 : Exemple du chromatogramme du test à blanc.

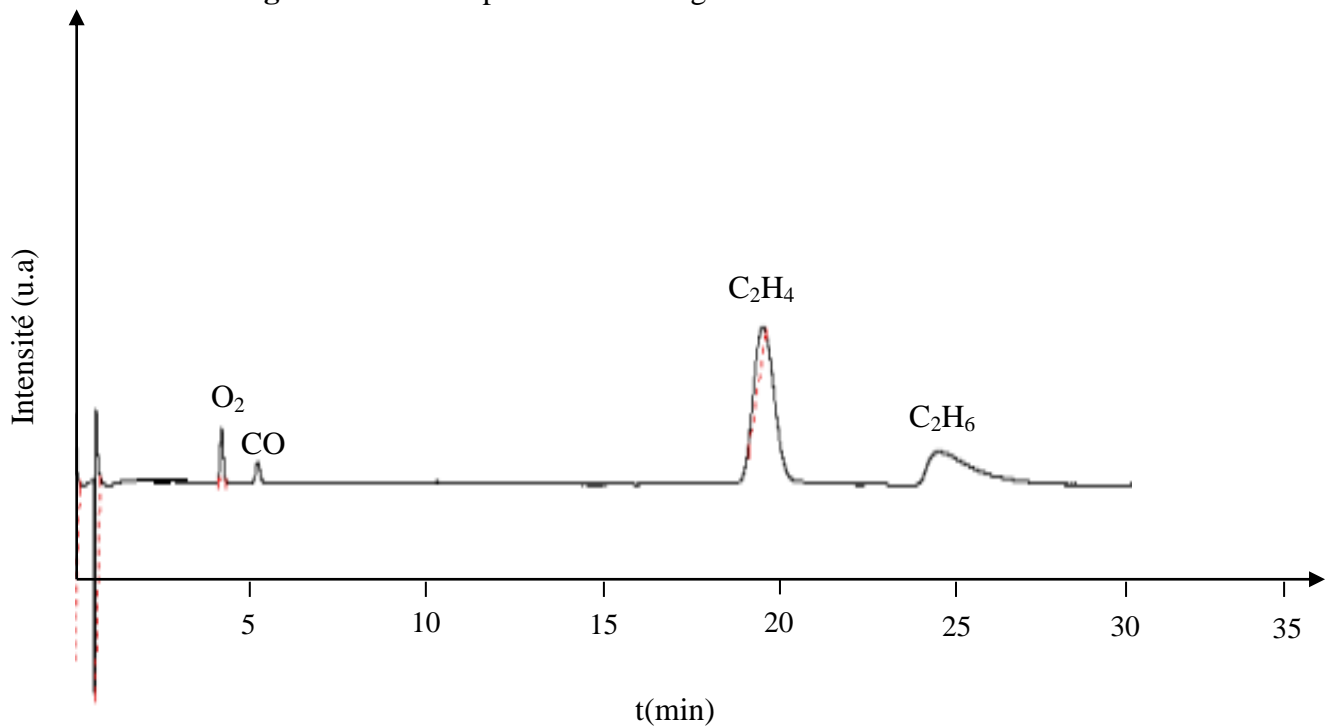


Figure A.5 : Exemple du chromatogramme du catalyseur V-Mg-O avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$: $T_c=550^\circ\text{C}$, $T_r=450^\circ\text{C}$ et $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=2$.

Annexes

- Pour la réaction d'oxydation partielle du méthane:

Nous donnons ci-dessous les résultats de réactivité du catalyseur V-Mg-O préparé via $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et calciné à 650°C à une température de réaction de 650°C et un rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

Les relations utilisées pour le calcul de la conversion de CH_4 et les sélectivités en CO , CO_2 et H_2 sont celles données déjà dans le chapitre III, §III.3.2.

Tableau A.6: conversion de CH_4 et sélectivités en CO , H_2 , CO_2 du catalyseur V-Mg-O avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$: $T_c=650^\circ\text{C}$, $T_r= 650^\circ\text{C}$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

t (min)	%Conv CH_4	%Sel H_2	%Sel CO	%Sel CO_2
5	10,7132448	36,0364841	20,3348421	43,6286738
35	16,4587663	30,7175784	24,4151816	44,86724
70	15,6279628	13,4239145	33,3619326	53,2141529
105	15,4761119	9,89947526	36,307556	53,7929687
140	15,3584628	9,15889831	38,6618884	52,1792133
175	14,9311482	8,94887242	38,3699431	52,6811845
210	14,6095002	7,65442544	44,413474	47,9321006

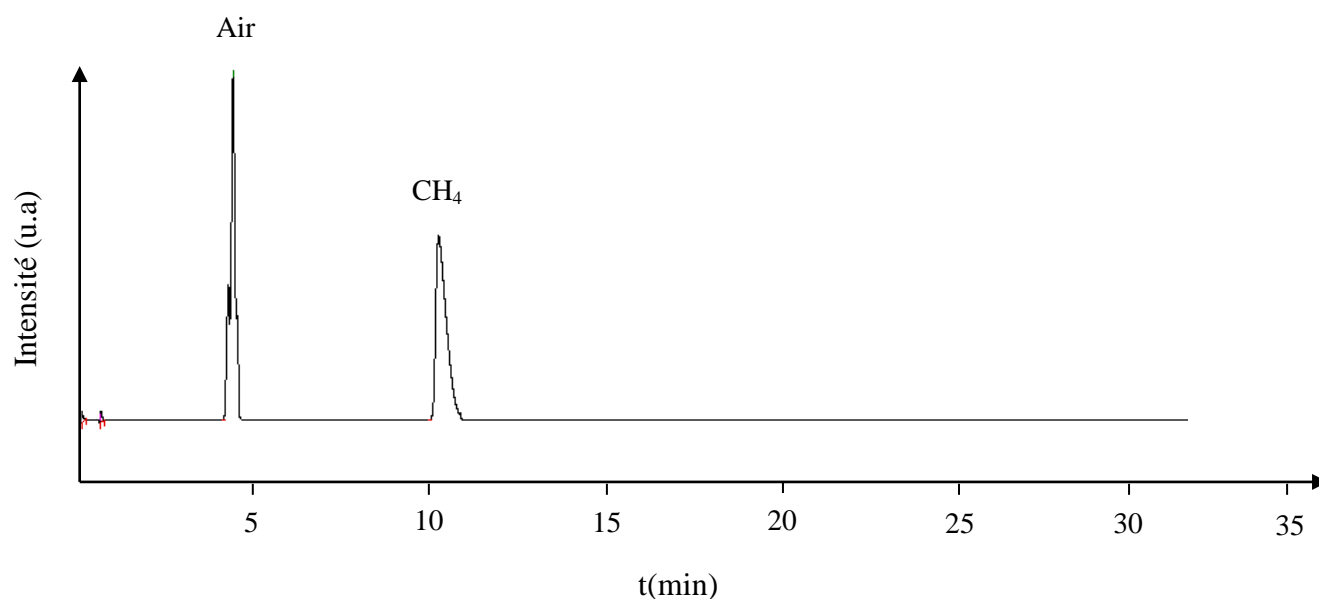


Figure A.6: Exemple du chromatogramme du test à blanc.

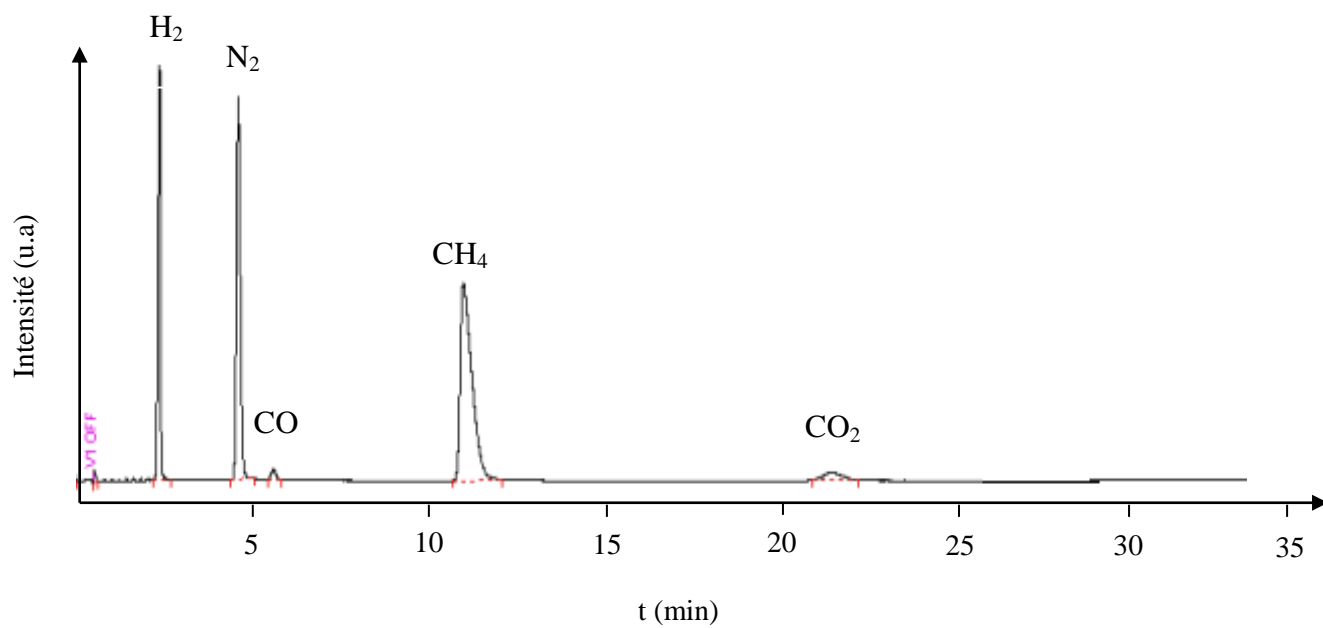


Figure A.7: Exemple du chromatogramme du catalyseur V-Mg-O

avec Mg(OH)₂: Tc=650°C, Tr=650°C et CH₄/O₂=2.

Références bibliographiques.

[1] S. Brunauer, P.H. Emmet et E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 309.

[2] G. Leofanti, M. Padovan G. Tozzola B. Venturelli, Catal. Today, 41(1998) 207.