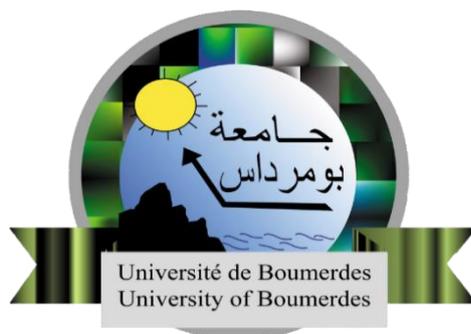


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des sciences de l'ingénieur

Mémoire de Master

Présenté par :

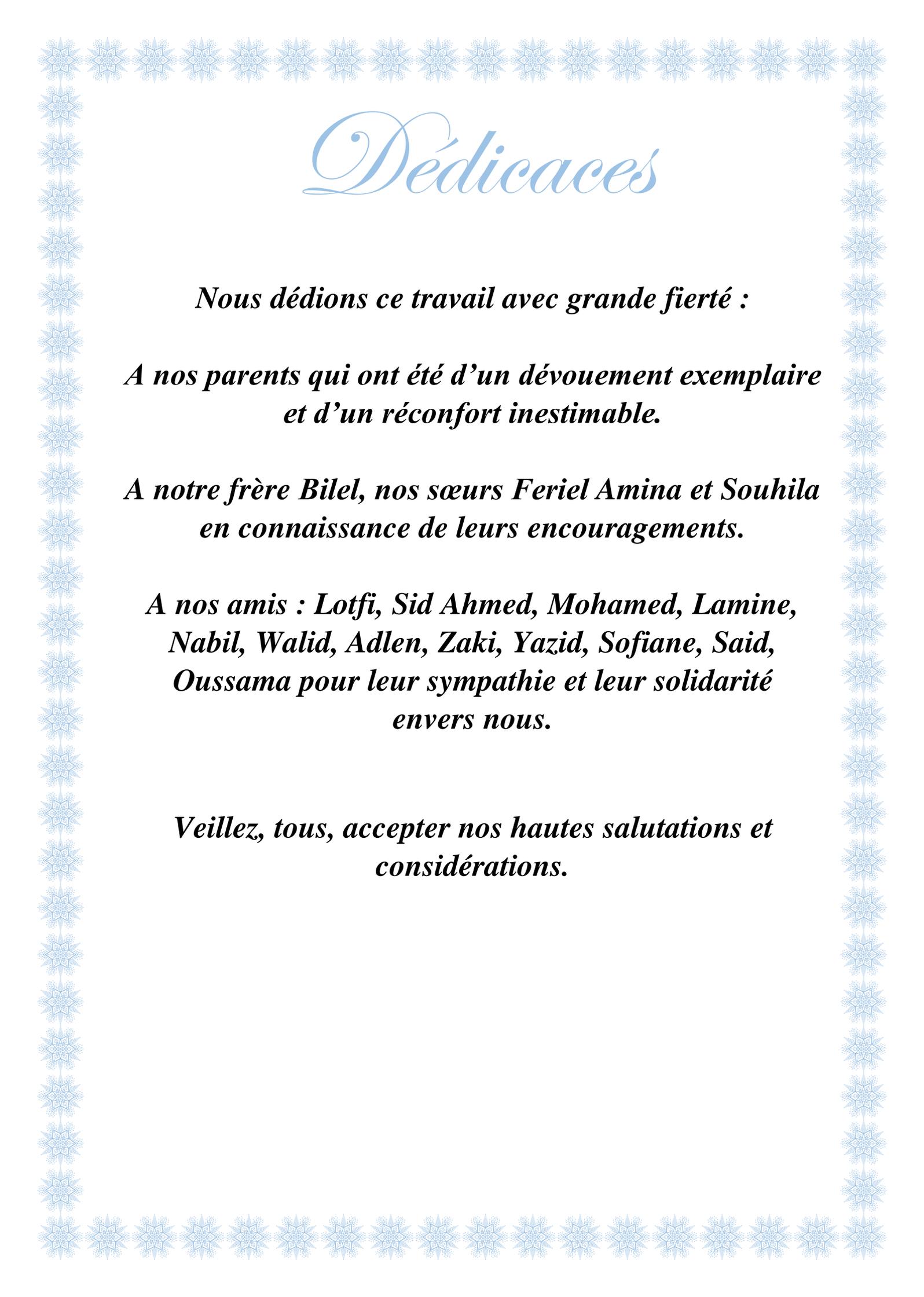
- **KHIES Youcef**
- **KARA Raouf Mohamed Yacine**

En vue de l'obtention du diplôme de **master en :**

Filière: Génie des procédés

Option: Génie chimique

Synthèse et Caractérisation des catalyseurs
À base de molybdène dans la transformation
Des hydrocarbures légers



Dédicaces

Nous dédions ce travail avec grande fierté :

*A nos parents qui ont été d'un dévouement exemplaire
et d'un réconfort inestimable.*

*A notre frère Bilel, nos sœurs Ferial Amina et Souhila
en connaissance de leurs encouragements.*

*A nos amis : Lotfi, Sid Ahmed, Mohamed, Lamine,
Nabil, Walid, Adlen, Zaki, Yazid, Sofiane, Said,
Oussama pour leur sympathie et leur solidarité
envers nous.*

*Veillez, tous, accepter nos hautes salutations et
considérations.*

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la patience pour surmonter toutes les difficultés et franchir tous les obstacles que nous avons rencontré au cours de la réalisation de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à notre promotrice Docteur BEN BOUABDALLAH A. pour avoir suivi et dirigé ce travail scientifique. Nous lui témoignons toute notre reconnaissance pour la disponibilité, les conseils, les encouragements et la confiance qu'elle nous a accordés.

Un remerciement particulier à l'égard de notre encadreur Docteur Hamza BOUKHLOUF pour ses conseils, sa gentillesse et son soutien tout au long de ce travail.

Egalement, nos remerciements à Madame Samira AMOKRANE qui n'a jamais hésité à nous rendre service au moment du besoin.

Nos remerciements s'adressent aussi aux membres du Jury, M.AKSAS H. et Mme.BENDOUCHE S. qui ont bien voulu nous honorer par leur présence afin de juger notre travail.

Nous remercions également les enseignants du Département Génie des procédés et sans oublier tous les membres de l'Institut Algérien du Pétrole (IAP) pour leur amitié et leur disponibilité.

Enfin, nous remercions les membres de notre famille et nos amis pour leur présence à nos côtés dans tous les moments.

Abstract

The oxidative dehydrogenation of ethane in ethylene over molybdenum based catalysts supported and unsupported. The oxidative dehydrogenation reactions of Ethane in Ethylene by the air oxygen have been studied on the molybdenum based catalysts supported on SiO₂ and unsupported. The structural, textural proprieties and the specific area of the catalytic systems prepared have been characterized with several techniques: Laser Raman Spectroscopy (LRS), Fourier transformed infrared (FT-IR), specific surface areas (BET) measurement, energy dispersive X-ray spectrometry analyzer (EDX), Atomic absorption spectroscopy (AAS) and temperature programmed reduction (TPR).

The catalytic results stored show that the support hasn't a remarkable influence on ethane and ethylene catalytic behavior via oxidative dehydrogenation reaction and the selectivity which varies during the whole preparation between 85 and 100%.

Key words: Catalysts, molybdenum, ethane, dehydrogenation and ethylene.

Résumé

La réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène par l'oxygène de l'air a été étudiée sur des molybdates massiques et supportés sur la silice. Les propriétés structurales, texturales et de surface des systèmes catalytiques élaborés ont été caractérisées par plusieurs techniques : spectroscopie Laser de Raman (SLR), spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier (IR-TF), mesure des aires spécifiques par BET, analyse à dispersion d'énergie(EDX), analyse chimique (SAA) et leurs réductibilité a été étudiée en température programmée par (TPR).

Les résultats catalytiques enregistrés montrent que le support n'a pas une influence remarquable sur le comportement catalytique de l'éthane en éthylène via la réaction de déshydrogénation oxydante et la sélectivité varie entre 85 et 100% pour toutes les préparations.

Mots Clés : Catalyseurs, molybdène, éthane, déshydrogénation et éthylène.

ملخص

تمت دراسة تفاعل نزع الهيدروجين المؤكسد من الإيثان إلى الإيثيلين بواسطة الأكسجين في الهواء على موليبدات الكنتلة ودعمه على السليس. تميزت الخصائص الهيكلية والنسجية والسطحية للأنظمة الحفازة المطورة بعدة تقنيات: التحليل الطيفي بالليزر ، تحليل BET ، قياس مناطق محددة بواسطة (IR-TF) ، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فوربييه (SLR) رامن ودرجة اختزالها تمت دراستها في درجة الحرارة المبرمجة من قبل (SAA) ، والتحليل الكيميائي (EDX) التشتت من الطاقة (TPR).

أظهرت النتائج الحفزية المسجلة أن الدعم ليس له تأثير ملحوظ على السلوك الحفزي للإيثان بواسطة الإيثيلين عبر تفاعل إزالة الهيدروجين المؤكسد وتتراوح الانتقائية بين 85 و 100 ٪ لجميع الاستعدادات

Liste des figures

Fig.1: Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur.

Fig.2 : Cycle catalytique.

Fig.3 : Etapes du processus de catalyse hétérogène (vue globale).

Fig.4 : Etapes de l'acte catalytique à l'intérieur d'un pore.

Fig.5 : Structure cristalline d'orthorhombique et Géométrie locale des octaèdres MoO₆

Fig.6 : Couche stable a-MoO₃ et Cubique b-MoO₃ et N(CH₃)₄ HMo₄ O₁₂ en couches et Hexagonal h-MoO₃

Fig.7 : structure de nitrate de nickel

Fig.8 : structure de nitrate de cobalt

Fig.9 : Structure des Nitrate de cuivre monomère

Fig.10: Étapes de préparation des catalyseurs massiques M-Mo-O.

Fig.11 Diffractogramme DRX de Ni-Mo-O calciné à 550°C.

Fig.12 Diffractogramme DRX de Co-Mo-O calciné à 550°C.

Fig.13 Diffractogramme DRX de Cu-Mo-O calciné à 550°C.

Fig.14 Thermogrammes des précurseurs de MMo (M=Ni, Co, Cu).

Fig.15 Spectres IR-TF des solides massiques avant et après calcination

Fig.16 Les clichés et les spectres de M.E.B-E.D.X de MMo (M=Ni, Co, Cu)

Fig.17 Schéma simplifié du bâti réactionnel utilisé dans l'oxyreformage de l'éthane

Fig.18 Influence de la température de réaction sur la conversion de l'éthane et la sélectivité en CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄ pour les catalyseurs massiques MMoO₄

Fig.19 Conversion de C₂H₆ et sélectivités en produits (C₂H₄, CO, CO₂, CH₄) en fonction du temps pour le catalyseur NiMoO₄: Tr = 650°C, C₂H₆/O₂ = 2.

Liste des tableaux

Tableau I.1 comparaison entre les deux types de craquage

Tableau I.2 les réactions de craquage catalytique

Tableau IV.1 Caractéristiques des produits utilisés

Tableau V.1 Paramètres cristallographiques des catalyseurs massiques M-Mo-O calciné à 550°C

Tableau V.2 Décomposition des précurseurs MMo (M = Ni, Co, Cu) et les zones de décomposition (°C), les produits de la décomposition et le pourcentage de perte de masse

Tableau V.3 Bandes de vibration des différents groupements présents dans les précurseurs et les oxydes

Tableau V.4 Comparaison théorique et compositions réelles des catalyseurs

Tableau V.5 Composition molaire des catalyseurs massiques

Tableau VI.1 Coefficients de réponse f_i des produits de la réaction

Tableau VI.2 Performances du catalyseur NiMoO₄ : Tr = 500-650C, Tc = 550°C, C₂H₆/O₂ = 2

Abréviations

DRX : Diffraction des rayons X.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

BET: Brunauer Emmett Teller.

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier.

SAA : L'analyse chimique par spectroscopie d'absorption atomique.

pH : Potentiel d'hydrogène.

Sspé : Surface spécifique.

Vmonocouche : Volume de la monocouche adsorbée.

VM : Volume molaire.

NA : Nombre d'Avogadro.

Ech : Echantillon.

Eqg : Equivalent gramme.

Sommaire

Introduction.....	1
--------------------------	----------

CHAPITRE I Introduction au craquage catalytique et ses applications industrielles

I.1 Définition.....	2
----------------------------	----------

I.1.1 Le craquage thermique.....	2
----------------------------------	---

I.1.2 Le craquage catalytique	2
-------------------------------------	---

I.2. Le procédé de craquage catalytique.....	4
---	----------

I.2.1 Produits	4
----------------------	---

I.2.2 Réactions réactivité et mécanisme réactionnel.....	5
--	---

I.2.2.1 Réactions	5
-------------------------	---

I.3 Production de l'éthylène	7
---	----------

I.3.1 Le vapocraquage	7
-----------------------------	---

I.3.2 La déshydrogénation catalytique de l'éthane.....	7
--	---

I.3.3 La déshydrogénation oxydante de l'éthane	7
--	---

CHAPITRE II La Catalyse Hétérogène

II.1 Catalyse et catalyseur.....	9
---	----------

II.2 Mécanisme de l'acte catalytique hétérogène	10
--	-----------

II.3 Phénomène d'adsorption	12
--	-----------

II.4 Propriétés fondamentales des catalyseurs hétérogènes	12
--	-----------

II.4.1 Activité.....	13
----------------------	----

II.4.2 Sélectivité	13
--------------------------	----

II.4.3 Stabilité.....	13
-----------------------	----

II.5 Les caractéristiques des catalyseurs solides.....	13
---	-----------

CHAPITRE III Structures et propriétés des oxydes de Molybdène, Nickel, Cobalt et Cuivre

III.1 Structure des oxydes de molybdène	14
III.1.1 Les oxyde de molybdène MoO ₃	14
III.2 Structure des nitrates de nickel	16
III.2.1 propriétés de nitrate de nickel.....	16
III.2.2 Oxydo-réduction.....	16
III.3 Structure de nitrate de cobalt	17
III.3.1 nitrate de cobalt	17
III.3.2 structure de nitrate de cobalt	17
III.4 Structure de nitrate cuivre.....	18
III.4.1 nitrate de cuivre.....	18
III.4.2 Structure de nitrate de cuivre.....	18

CHAPITRE IV Préparation Des Catalyseurs

IV.1 Influence de la méthode de préparation	19
IV.2 Les différentes méthodes de préparations	19
IV.2.1 Méthode céramique.....	19
IV.2.2 Les méthodes de chimie douce.....	19
IV.2.2.1 La méthode par coprécipitation.....	20
IV.2.2.2 La méthode par imprégnation	20
IV.2.2.3 La méthode du précurseur (pseudo sol - gel)	20
IV.2.2.4 La méthode sol-gel.....	21
IV.2.2.5 La synthèse hydrothermale.....	21
IV.3 synthèse et mode opératoire	22
IV.3.1 Préparation des molybdates type Ni _{1-x} Co _x Cu _x MoO massiques	22
IV.3.2 Préparation de l'agent précipitant (ammoniaque 2M).....	25
IV.3.3 préparation de nitrate de nickel	26
IV.3.4 préparation de nitrate de cobalt	28
IV.3.5 préparation de nitrate de Cuivre	29

CHAPITRE V Caractérisations des catalyseurs

V.1 TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES..... 30

V.2 Catalyseurs massiques M-Mo-O (M = Ni, Co, Cu) 30

V.2.1 Caractérisations des catalyseurs massiques..... 30

V.2.1.1 Analyse structurale des catalyseurs par Diffraction des rayons X (DRX) 30

V.2.1.2 Analyse thermogravimétrie (ATG) 33

V.2.1.3 Analyse des catalyseurs par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF) 36

V.2.1.4 Étude de la morphologie des catalyseurs par microscopie électronique à balayage (MEB) . 38

V.2.1.5 Analyse chimique par spectroscopie d'absorption atomique (SAA)..... 42

CHAPITRE VI Etude de la réactivité

VI.1 Etude de la réaction $C_2H_6 + O_2$ 44

VI.2 Résultats expérimentaux obtenus et discussion 48

VI.2.1 Catalyseurs massiques $MMoO_4$ 48

VI.2.1.1 Influence de la température de réaction 48

VI.2.1.2 Evolution de l'activité du catalyseur $NiMoO_4$ en fonction du temps 51

Conclusion 53

Références Bibliographiques 54

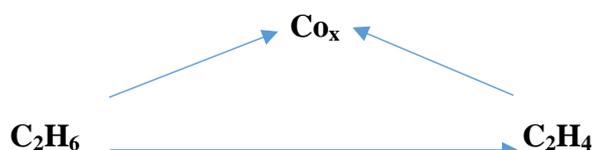
Annexes

Introduction

Les conséquences écologiques souvent désastreuses des pollutions ont, ces dernières années, mobilisé l'opinion publique de la majorité des pays. C'est pourquoi, dans un souci de ne pas réitérer les erreurs passées et de protéger notre planète, les instances internationales et nationales concernées ont établi des textes renforçant la législation sur la protection de l'environnement. Ces nouvelles réglementations ont particulièrement touché le secteur du raffinage pétrolier.

La production industrielle des oléfines légères telle que l'éthylène est actuellement assurée par des procédés lourds d'hydrocarbures telle que le vapocraquage. Ces procédés sont fortement endothermiques, très coûteux et très polluants pour l'environnement. Des nouvelles voies de synthèse, plus économiques, non polluant et travaillant dans des conditions de températures raisonnables doivent être développées. La déshydrogénation oxydante ou oxydéshydrogénation (ODH) des alcanes légers, utilisant l'oxygène de l'air, est un procédé qui suscite un grand intérêt pour des raisons économiques et écologiques.

Cependant, la mise en route d'un tel procédé au plan industriel reste un défi à cause de la forte réactivité des alcènes par rapport à l'inertie chimique des alcanes légers. En effet, la réaction de déshydrogénation oxydante se trouve en compétition avec la réaction d'oxydation totale de l'alcène en oxydes de carbone CO_x selon le schéma simplifié suivant :



Si la déshydrogénation de l'éthane en éthylène est exothermique et favorable thermodynamiquement ($\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -1466 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -149 \text{ kJ.mol}^{-1}$), l'oxydation totale de l'alcène en CO_x est encore plus exothermique et plus favorable thermodynamiquement ($\Delta G^\circ (298\text{K}, \text{CO}_2) = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [1]. Pour limiter l'oxydation totale des hydrocarbures et augmenter la sélectivité en produits de déshydrogénation, il faudrait travailler à basses températures.

La présente étude a pour but l'élaboration d'un catalyseur moins coûteux (à base de métaux de transition) et efficace pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène par l'oxygène de l'air à plus basse température que possible.

I.1 Définition

Les premières méthodes de craquage du pétrole sont proposées par le professeur de chimie Benjamin Silliman en 1855. De la Sheffield Scientific School (SSS) à l'université de **Yale** dans la **Connecticut**(USA).

I.1.1 Le craquage thermique

Le terme craquage s'applique à la décomposition des constituants d'hydrocarbures qui est induite par des températures élevées ($>350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $>662^{\circ}\text{F}$), par lesquelles, les constituants qui ont une masse moléculaire élevée (et une température d'ébullition supérieure à de l'essence) sont convertis en produits de faible masse moléculaire.

Les réactions de craquage concernent la rupture de la liaison carbone-carbone et sont thermodynamiquement favorisées par la température élevée [1]. La première méthode de craquage thermique, (le procédé de craquage de Choukhov) a été découverte par l'ingénieur russe Vladimir Choukhov, dans l'Empire russe le 27 novembre 1891.

I.1.2 Le craquage catalytique

Est la décomposition thermique des constituants d'hydrocarbures de pétrole en présence d'un catalyseur. Le craquage thermique a été remplacé par le craquage catalytique comme procédé pour la fabrication des essences. En effet, les essences produites par le craquage catalytique sont plus riches en paraffines ramifiés, en cyclo-paraffines, et en composés aromatiques, qui servent à améliorer la qualité de l'essence. Le craquage catalytique a également comme conséquence la production de la quantité maximum de butène et de butane (C_2H_8 et C_2H_{10}) plutôt que l'éthylène et l'éthane (C_2H_4 et C_2H_6) [2].

C'est un procédé de conversion qui fait appel à une variété de charge allant du gasoil lourd jusqu'au pétrole brut lourd.

Le craquage catalytique est le procédé le plus employé dans l'industrie du raffinage de pétrole pour convertir les fractions pétrolières à haut point ébullition en produits de bas points d'ébullition appropriés pour l'usage comme essence et gasoil. [3-4]

Le craquage catalytique a de nombreux avantages par rapport au procédé thermique. En effet, l'essence produite par le craquage catalytique a un nombre d'octane plus élevé et riche en paraffines ramifiés et en aromatiques. Les isoparaffines et les aromatiques ont un indice d'octane élevé et une plus grande stabilité chimique que les mono oléfines et dioléfines (les oléfines et dioléfines sont présentes en grande quantité dans l'essence craquée thermiquement). En outre, une quantité substantielle des gaz de méthane (CH_4) d'éthane (C_2H_6) et d'éthylène (C_2H_4) est produite, et qui conviennent pour l'usage pétrochimique.

Les composés sulfureux sont transformés de telle manière que la teneur en sulfure de l'essence produite par le craquage catalytique est inférieure à celle de l'essence produite par le craquage

thermique. Le craquage catalytique produit moins de résidu et plus de constituants de valeur et de gas-oil. En conclusion, le procédé a une flexibilité considérable, permettant la préparation de l'essence (auto et aviation) et une variation dans la production de gas-oil pour contrecarrer les changements du marché de l'essence [5].

Il est bien visible que l'adoption du craquage catalytique au lieu du procédé thermique n'est pas un fruit du hasard, mais bien due à l'efficacité du premier qui opère à des conditions moins sévères (pression et température) et qui fournit des produits de bonne qualité, moins de résidu et un gaz riche en C₃ et C₄ facilement polymérisable en essence.

On peut dire que les produits pétroliers lourds correspondant aux fractions qui ne peuvent pas être traitées par la distillation atmosphérique présentent habituellement un point d'ébullition au-dessus de 350°C, avec une densité plus bas de 20 °API. Une Fraction lourde, définie comme molécule contenant plus que 25 atomes de carbone (C₂₅), présente une complexité structurale qui augmente avec le point d'ébullition aussi bien que le poids moléculaire, la densité, la viscosité, l'indice de réfraction (aromaticité) et la polarité (contenu des hétéroatomes et des métaux). [6

Tableau I.1 comparaison entre les deux types de craquage

Craquage thermique	Craquage catalytique
<ul style="list-style-type: none"> • Aucun catalyseur • une température plus élevée • Une pression plus élevée qu'au craquage catalytique (7 à 70 bars) • Mécanismes libres de réaction radicalaire • Efficacité thermique modérée • Pas de régénération de catalyseur • Rendements modéré d'essence et d'autres distillats. • Le rendement en gaz dépend de la charge • Sélectivité faible à modérée de produit • Production d'alcane mais le rendement dépend de la charge • Indice d'octane bas. • Quelques alcanes ont des branchements • Rendement faible à modéré d'oléfines en C₄ 	<ul style="list-style-type: none"> • Emploie un catalyseur • Une température modérée • Une pression relativement basse (1,2 à 3,5 bars) • Plus flexible en termes de gamme de produits • Mécanismes ioniques de réaction • Efficacité thermique élevée • Bonne intégration du craquage et de la régénération • Rendements élevés d'essence et d'autres distillats • Bas rendements en gaz • Sélectivité élevée de produit • Bas rendements de n-alcane • Indice d'octane élevé de l'essence produite • Chaîne ramifié et rendement élevé

<ul style="list-style-type: none"> • Rendements faible à modéré des composés aromatiques. 	d'oléfinés en C ₄ <ul style="list-style-type: none"> • Rendements élevés en composés aromatiques.
--	--

I.2. Le procédé de craquage catalytique

Les multiples procédés actuellement utilisés dans le craquage catalytique diffèrent principalement dans la méthode de manipulation du catalyseur, bien qu'il y ait un chevauchement en ce qui concerne le type de catalyseur et la nature des produits. Le catalyseur, qu'il soit naturel activé, ou synthétique, est utilisé sous forme de bille, granulé, ou microsphère, et peut être employé en tant que lit fixe, lit mobile, ou fluidisé.

Le procédé à lit fixe est le premier utilisé industriellement, comme son nom l'indique, le catalyseur est fixé dans le réacteur et on opère à une alimentation en continue de la charge.

Le procédé à lit mobile utilise une réaction en laquelle le craquage aura lieu et un four en lequel le catalyseur épuisé est régénéré, le mouvement entre les capacités est fourni par divers moyens.

Le procédé à lit fluidisé diffère de celui à lit fixe ou bien à lit mobile par l'introduction du catalyseur (en poudre) en parallèle avec la charge. [7]

I.2.1 Produits

Le craquage catalytique convertit en général un gas-oil de faible valeur en produits de plus de valeur ; un objectif important de la plupart des unités de craquage est de maximiser la conversion de gas-oil en essence et LPG. Les produits du craquage catalytique sont :

1-Gaz sec : qui peut être du l'hydrogène, méthane, éthane, éthylène et du sulfure d'hydrogène(H₂S)

2-LPG : du C₃ et de C₄

3-Essence

4-Gasoil

5-LCO

6-HCO

7-slurry

8-Coke

Les pourcentages de ces produits sont étroitement liés à la charge et aux conditions opératoires, on peut orienter un procédé vers un produit désiré tout en changeant ces conditions (propriétés de la charge, rapport charge/catalyseur, température, pression...).

Le procédé de craquage catalytique est orienté vers d'autres gammes de produits de forte valeur tels que les oléfines légères (propylène, éthylène et autres) [8], En général environ 2 % en poids est le rendement d'éthylène et 3-6 % en poids de propylène [9].

I.2.2 Réactions réactivité et mécanisme réactionnel

I.2.2.1 Réactions

Les réactions de craquage (rupture de la liaison C-C) sont endothermiques, donc thermodynamiquement favorisées par la température élevée. Ces réactions de craquage sont accompagnées de diverses autres réactions, notamment le transfert d'hydrogène qui joue un rôle essentiel dans la distribution des produits de craquage et dans la formation de coke responsable de la désactivation. Le principal constituant des catalyseurs de craquage étant acide (zéolithe Y), ces réactions se produisent par l'intermédiaire de carbocations. Notons toutefois qu'un mécanisme radicalaire peut jouer un rôle dans la formation de certains produits (ex. : méthane) et que les métaux (Ni notamment) déposés sur les catalyseurs de craquage catalysent des réactions de déshydrogénation, hydrogénolyse, etc., avec pour conséquence une production plus importante de gaz (H₂, C₁, C₂) et de coke.

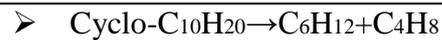
La transformation des hydrocarbures fait intervenir des états de transition du type carbocation : ions carbénium, arénium et carbonium, les sites protoniques étant les sites actifs. La force et la densité des sites protoniques déterminent leur activité mais aussi le mode de transformation : intra- ou intermoléculaire. Par les contraintes stériques qu'elle exerce sur la formation des intermédiaires ou états de transition bimoléculaires, la structure poreuse a également un effet marqué sur les mécanismes de réaction

Tableau I.2 les réactions de craquage catalytique [10]

1. Craquage :

- | | |
|---|---|
| ➤ Craquage des paraffines pour donner des oléfines et des paraffines plus petites | ➤ $C_{10}H_{22} \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{12}$ |
| ➤ Craquage des Oléfines pour donner des oléfines plus petites | ➤ $C_9H_{18} \rightarrow C_4H_8 + C_5H_{10}$ |
| ➤ Aromatique : scission de la chaîne latérale | ➤ $ArC_{10}H_{21} \rightarrow ArC_5H_9 + C_5H_{12}$ |

➤ Naphtène (cyclo paraffines) craquées aux oléfines et aux composés cyclique plus petits.

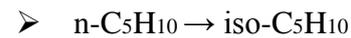


2. Isomérisation :

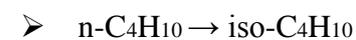
➤ Décalage de la double liaison d'Oléfine



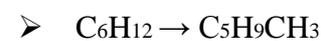
➤ N-oléfine pour donner iso-oléfine



➤ N-paraffine pour donner des iso-paraffines



➤ Cyclo-hexane pour donner cyclo-pentane



3. Transfert d'hydrogène

Cyclo-aromatisation

Naphtène + Olefin \rightarrow Aromatique+Paraffine



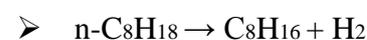
4. Trans-alkylation /transfert du groupe D'alkyl



5. Cyclisation d'oléfines pour donner les Naphtènes



6. Déshydrogénation



7. Desalkylation



8. Condensation



I.3 Production de l'éthylène

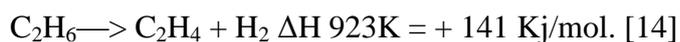
I.3.1 Le vapocraquage

Le vapocraquage est le principal moyen de fabrication 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'aromatisation des cycloalcanes aboutissant à la formation de goudrons et de coke par condensation.

Le vapocraquage de l'éthane est une technologie mature en perpétuelle amélioration par les différents industriels. Sundaram et coll. [11, 12] estiment une conversion de l'éthane de 75% avec une sélectivité en éthylène de 80% soit un rendement de 60% tandis que Zimmermann [13] rapporte des rendements de 52% avec des conversions comprises entre 60 et 70%.

I.3.2 La déshydrogénation catalytique de l'éthane

L'éthylène peut être également produit 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 [15]. 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 [16-17]. 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.

I.3.3 La déshydrogénation oxydante de l'éthane

Parmi les différents procédés utilisés dans l'industrie pétrochimique, les procédés basés sur les réactions d'oxydation partielles, utilisant l'air ou l'oxygène, sont très importants et économiquement plus intéressants, ils interviennent dans la synthèse de nombreux produits et intermédiaires chimiques tels que l'acide acétique, l'acrylonitrile, les anhydrides maléique et phtalique etc...

L'oxydéshydrogénation de l'éthane, en présence d'oxygène ou d'un autre agent oxydant, est une réaction exothermique, la formation d'eau rend cette réaction très favorable thermodynamiquement [18]. Pour tous ces avantages, la déshydrogénation oxydante de l'éthane,

pour produire de l'éthylène, peut-être dans le futur une alternative aux procédés conventionnels de déshydrogénation et de craquage.



Parmi les avantages de l'oxydation déshydrogénante, on peut citer (i) l'utilisation du gaz naturel (C₁-C₄) comme source de matière première abondante et peu coûteuse comparé au pétrole et (ii) La formation de coke, principale cause de désactivation des catalyseurs, est relativement faible voir négligeable dans ce type de réaction.

Ce procédé souffre, cependant de quelques inconvénients parmi lesquels on peut mentionner (i) les effets thermiques, liés à la forte exothermicité de la réaction, qui peuvent entraîner la désactivation du catalyseur, (ii) le choix du rapport alcane/agent oxydant est limité, il faut éviter les rapports situés dans les régions dangereuses d'inflammabilité et d'explosivité du mélange réactionnel et enfin (iii) un point très important est la grande réactivité des produits obtenus, les oléfines en l'occurrence, par rapport aux alcanes. Il faut envisager des conditions réactionnelles permettant de travailler à basses températures pour limiter les réactions compétitives telles que les réactions d'oxydation totale avec formation des oxydes de carbone

(CO + CO₂) [10] responsables de la baisse de sélectivité des catalyseurs.

II.1 Catalyse et catalyseur

La catalyse traduit des interactions chimiques intermédiaires entre les réactifs et le catalyseur et fournit ainsi un nouveau chemin réactionnel par lequel les réactifs finissent par se transformer en produits.

Ce nouveau chemin réactionnel est souvent plus complexe que celui suivi par les réactifs en absence du catalyseur. Le nombre d'étapes intermédiaires est plus élevé en présence du catalyseur mais les hauteurs des barrières d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaires d'une même réaction globale sans catalyseur (fig.1) [19].

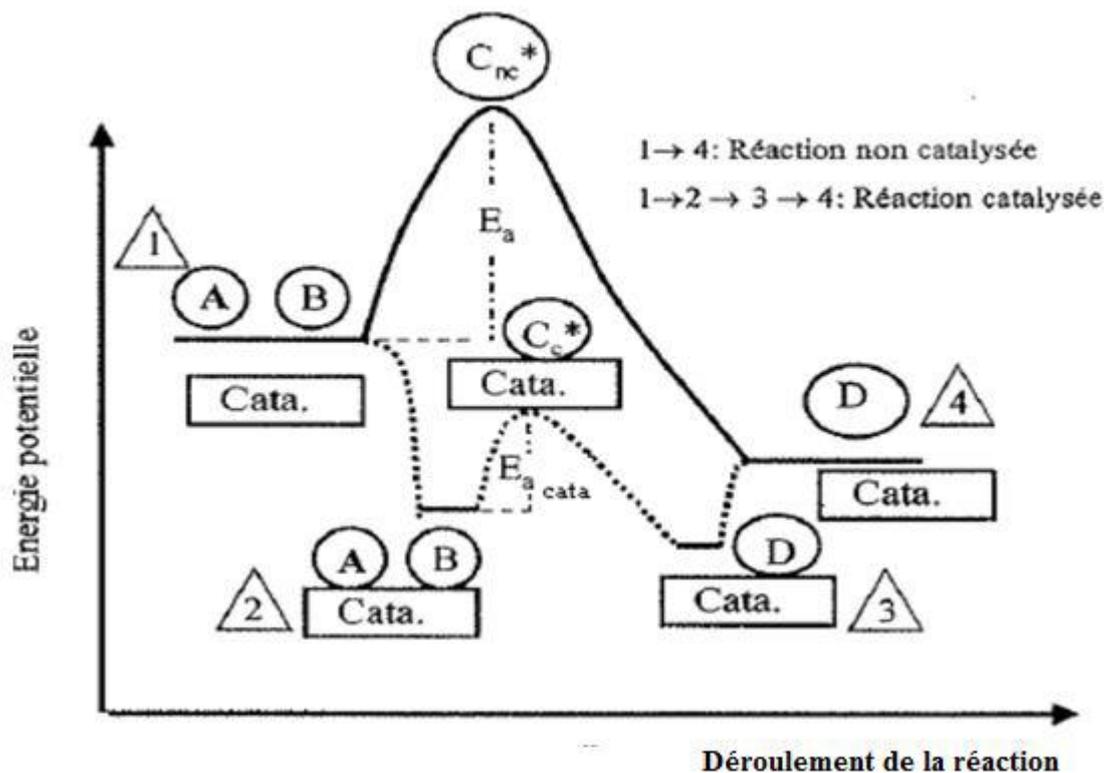


Fig.1: Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur.

On considère un catalyseur comme un composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible, un effet accélérateur, et un effet d'orientation. Il doit, de surcroît, se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut pas, par conséquent, modifier l'équilibre thermodynamique [20].

Le catalyseur participe à la formation d'un complexe activé. Ce dernier résulte d'une réaction chimique entre le catalyseur et les réactifs initiaux, qui peuvent être très réactifs et difficile à

détecer [21, 19, 22]. Ainsi la réaction catalytique est un processus cyclique où les réactifs sont liés au catalyseur et les produits sont libérés (fig.2)

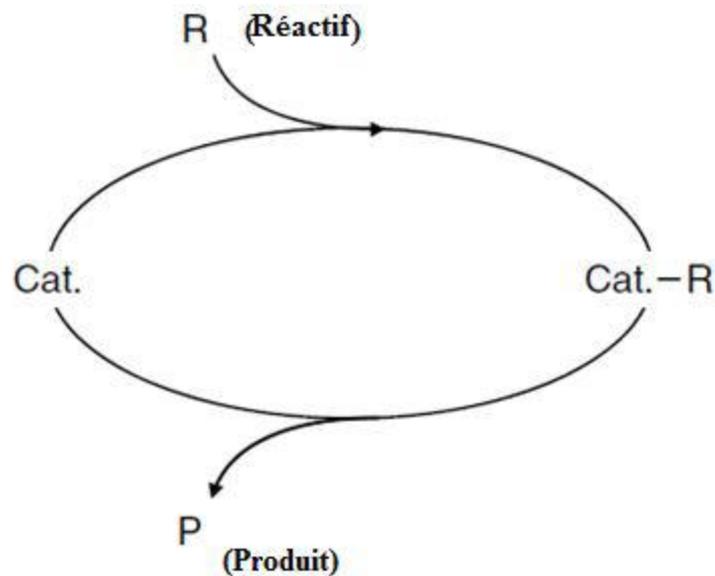


Fig.2 : Cycle catalytique.

II.2 Mécanisme de l'acte catalytique hétérogène

La catalyse hétérogène couvre tous les cas où le catalyseur et le substrat sont dans des phases différentes. Cependant, lorsque les chimistes parlent de la catalyse hétérogène, ils se réfèrent généralement à un système où le catalyseur est un solide et les réactifs sont gaz ou liquides.

Cela lui offre un avantage important, qui est la facilité de séparation du catalyseur [23].

En catalyse hétérogène, la réaction comprend deux étapes :

- 1- Une étape exclusivement physique,
- 2- Une étape purement chimique.

Le processus catalytique comporte plusieurs étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation [24].

Ces étapes sont représentées sur la figure 3 et 4 [21, 25, 26] :

1. Diffusion externe des réactifs vers le catalyseur.
2. Diffusion au sein du solide poreux.

3. Adsorption des réactifs.
4. Réaction chimique.
5. Désorption des produits.
6. Diffusion des produits au sein du solide poreux.
7. Transfert externe des produits

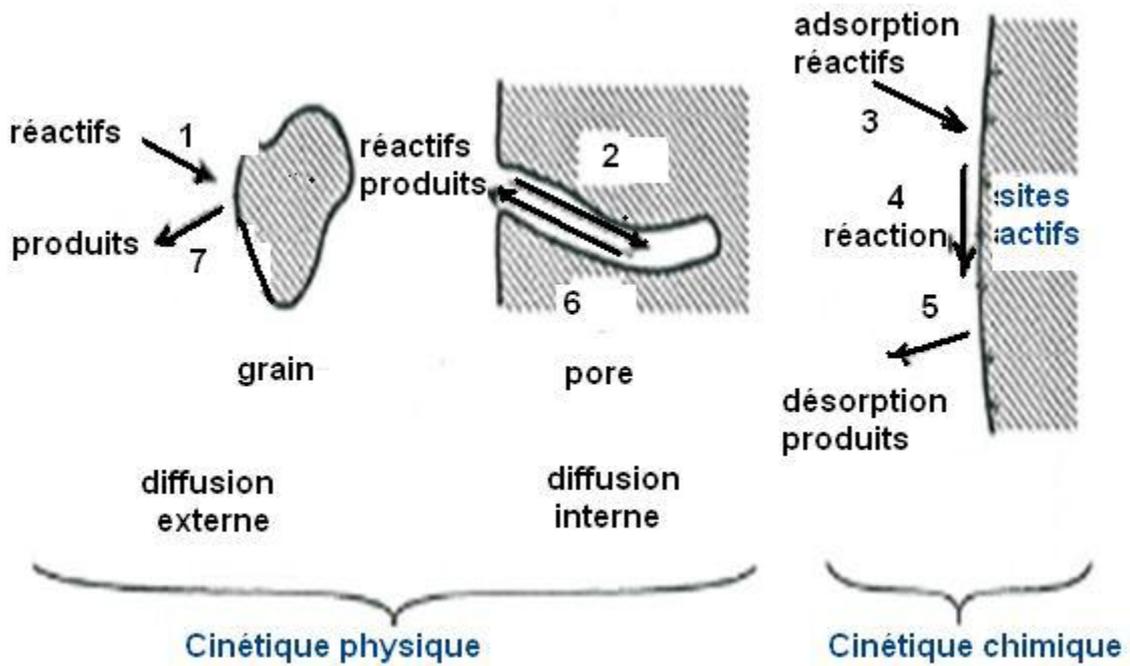


Fig.3 : Etapes du processus de catalyse hétérogène (vue globale).

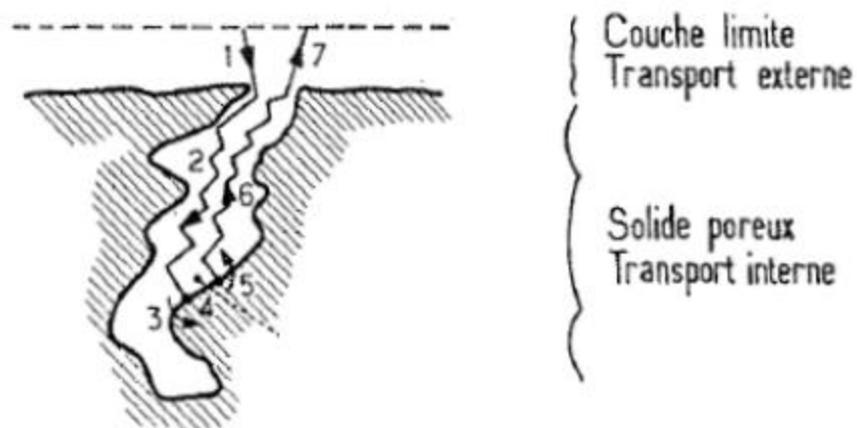


Fig.4: Etapes de l'acte catalytique à l'intérieur d'un pore.

II.3 Phénomène d'adsorption

L'étude du phénomène de l'adsorption a montré, que la nature de celle-ci varie selon les situations étudiées. Dans certains cas, l'adsorption met en jeu des forces de liaison faibles, de type de Van der Waals, similaires à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. On dit alors que ce phénomène est une adsorption physique ou physisorption.

En général, l'adsorption physique se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, ce qui explique qu'elle se produit à des températures assez basses (voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée). Cette dernière met en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (de l'ordre de 5 à 25 kJ/ mol) [27, 28].

L'adsorption physique repose l'énergie potentielle $U(r)$ de deux particules, identiques ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par la formule :

$$U(r) = - \int_{\infty}^r F(r) dr$$

L'adsorption physique est habituellement réversible et elle peut se faire de façon mono ou polymoléculaire. Par contre, l'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée.

Les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques avec une chaleur d'adsorption assez grande, en général supérieure à 80kJ/mol.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique avec le catalyseur, on peut envisager différents types de liaisons [28] :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons,
- soit une liaison covalente.

II.4 Propriétés fondamentales des catalyseurs hétérogènes

Bien que l'augmentation de la vitesse d'une réaction catalytique soit importante, elle n'est pas le seul critère.

On distingue les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur, activité, sélectivité, stabilité. Des autres propriétés ou caractéristiques dites secondaires ou

techniques doivent, en supplément, être possédées par le catalyseur pour mériter le label industriel : régénéralité, reproductibilité, caractéristiques morphologiques, mécaniques, thermiques, originalité et prix.

II.4.1 Activité

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée, une productivité élevée et un fonctionnement peu sévères des installations de production, en particulier à une température relativement basse, domaine thermodynamique plus favorable au déroulement de la réaction.

II.4.2 Sélectivité

Un même catalyseur peut posséder une activité différente pour diverses réactions. Il peut être actif pour une réaction donnée et être absolument inactif pour une autre. Sous l'action du catalyseur, le sens de la réaction est modifié. On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

II.4.3 Stabilité

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénéralion. La stabilité chimique, thermique et mécanique d'un catalyseur détermine sa durée de vie dans les réacteurs industriels. La stabilité du catalyseur est influencée par de nombreux facteurs, notamment la décomposition, la cokéfaction et l'empoisonnement [21,17, 22].

II.5 Les caractéristiques des catalyseurs solides

La texture des catalyseurs peut être définie comme étant la géométrie en trois dimensions des atomes ou des particules de ce dernier, et par conséquent, désigne une variété des caractéristiques physiques telles que [21,29] :

- **la surface spécifique** : C'est la somme de surfaces externes et internes (m^2/g ou en cm^2/g de catalyseur),
- **la porosité spécifique** : C'est l'espace des pores accessibles par unité de masse,
- **la distribution en taille des pores** : C'est la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores,
- **la taille moyenne des pores** : C'est la distribution en taille des pores ou de la porosité spécifique rapportée à la surface spécifique. Les pores sont répartis en trois catégories : macro, méso et micropore.
- **les formes et les tailles des agglomérats de particules** : par exemple, des pastilles, granulées

III.1 Structure des oxydes de molybdène

III.1.1 Les oxyde de molybdène MoO₃

A faibles températures deux variétés de MoO₃ peuvent exister [30-31]:

- MoO₃ orthorhombique (α -MoO₃)
- MoO₃ hexagonal (h-MoO₃)

a- MoO₃ orthorhombique

MoO₃ possède une structure en couches (figure I.1) chaque couche peut être décrite par un empilement de chaînes d'octaèdres à deux niveaux. Tous les octaèdres de la couche sont reliés par leurs sommets. Les couches adjacentes sont liées entre elles par des forces de Van Der Waals. Cette structure peut aussi être décrite par une maille élémentaire orthorhombique contenant 4 motifs MoO₃ [32].

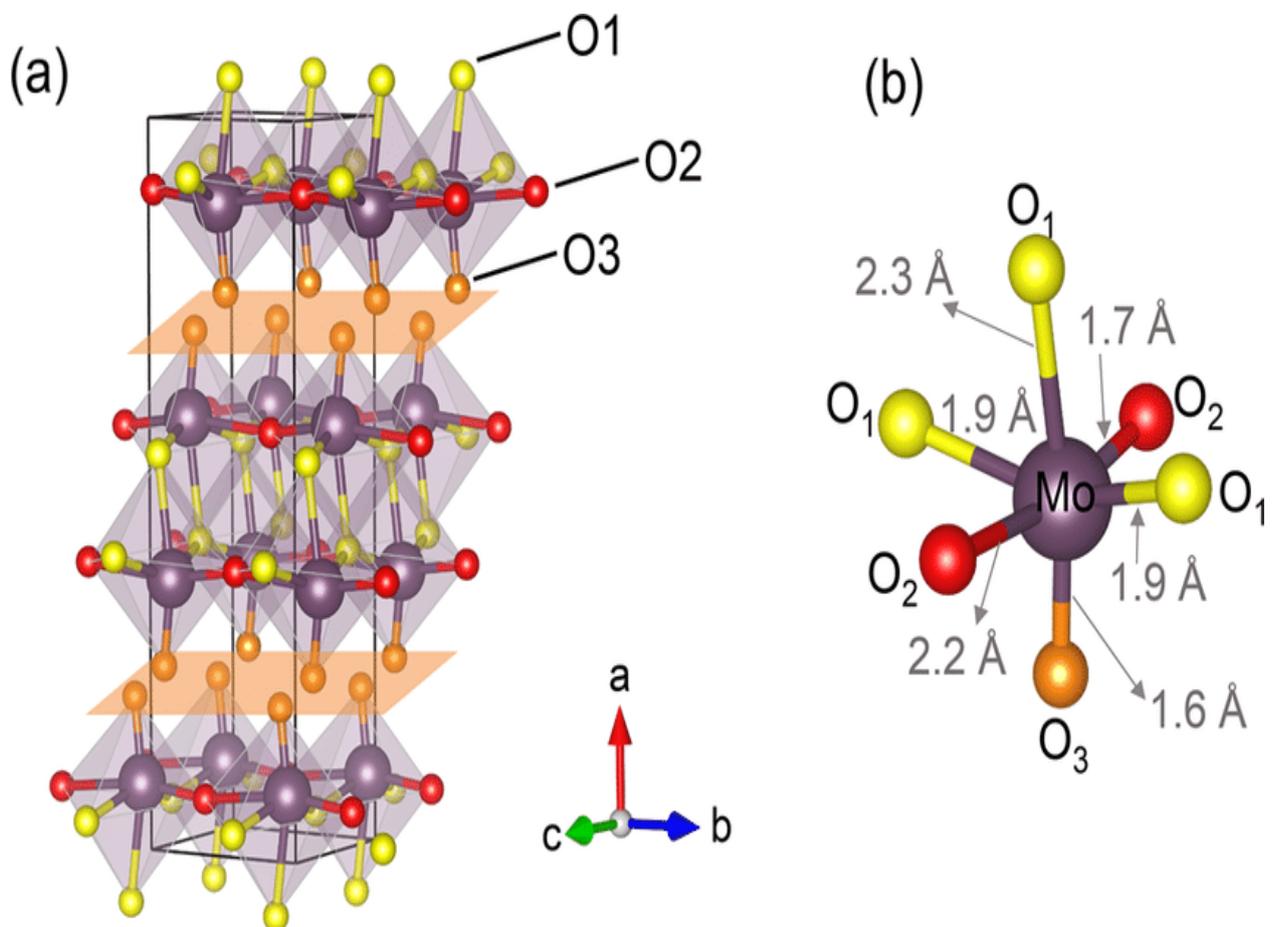


Fig.5 (a) Structure cristalline d'orthorhombique (b) Géométrie locale des octaèdres MoO₆

b- MoO₃ hexagonal

La phase h-MoO₃ est répertoriée dans les fiches ASTM (21-569). Les paramètres de maille sont: $a=10.531\text{\AA}$; $c= 14.876\text{\AA}$ (fig.I.2)

Cette phase, obtenue par décomposition de l'heptamolybdate d'ammonium (NH₄)₆Mo₇O₂₄, 4H₂O vers 210°C, est métastable. Au-dessus de 340°C, elle se transforme en phase α -MoO₃ [30, 33-34].

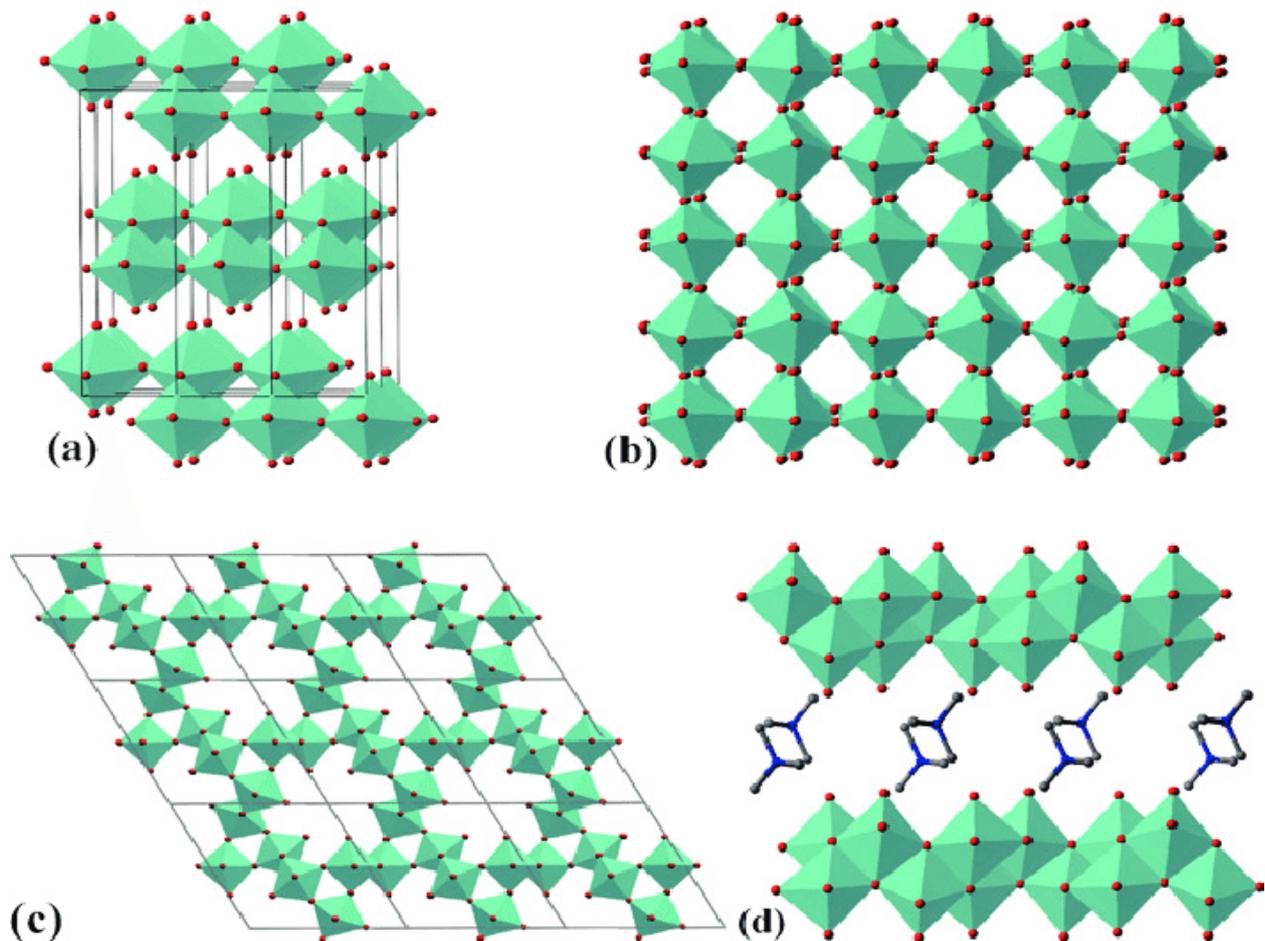


Fig.6 :

- a-** Couche stable α -MoO₃
- b-** Cubique b-MoO₃
- c-** Hexagonal h-MoO₃
- d-** N(CH₃)₄HMo₄O₁₂ en couches

III.2 Structure des nitrates de nickel

III.2.1 propriétés de nitrate de nickel

L'hydroxyde de nickel_(II) est insoluble dans l'eau [35]. Il est soluble dans les solutions très concentrées d'hydroxyde de sodium où il forme le composé de formule $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_4]$ [35], et dans l'ammoniaque où il forme le composé soluble $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ [35].

III.2.2 Oxydo-réduction

L'hydroxyde de nickel_(II) peut être oxydé en oxyde hydraté de nickel_(III) $\text{Ni}(\text{O})\text{OH}$ par les hypochlorites alcalins [35].

Dans les batteries au nickel, cette oxydation est combinée à la réduction d'un métal en hydrure métallique (MH) selon l'équation globale :

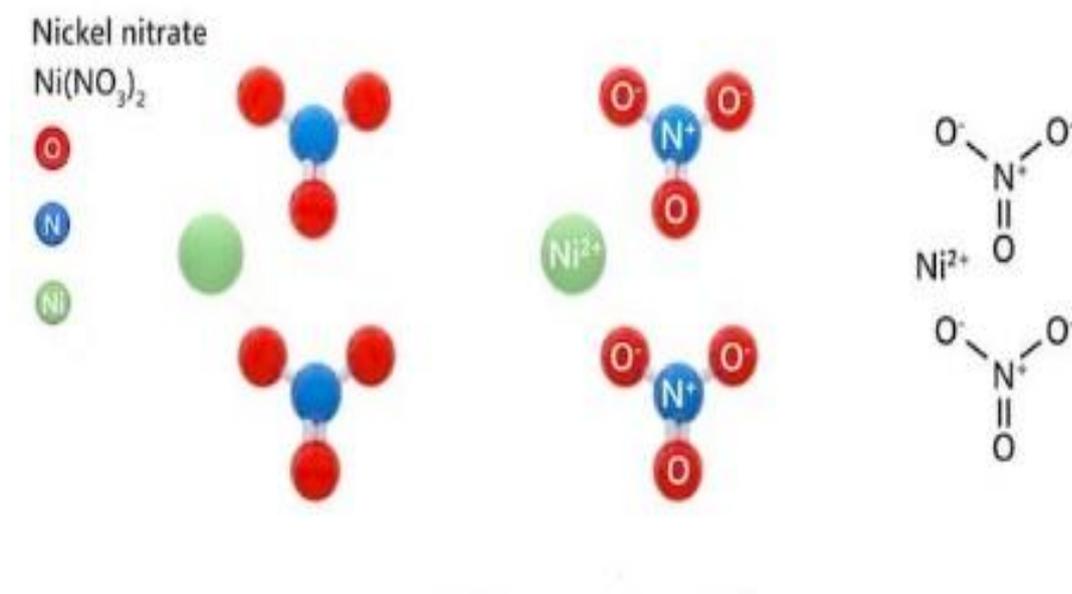
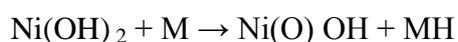
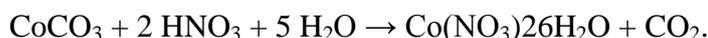


Fig.7 structure de nitrate de nickel

III.3 Structure de nitrate de cobalt

III.3.1 nitrate de cobalt

Le nitrate de cobalt_(II) est un composé chimique de formule $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Il se rencontre le plus souvent sous forme d'hexahydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, qui est un sel déliquescent rouge brun soluble dans l'eau et d'autres solvants polaires. On l'obtient en faisant réagir du carbonate, de l'hydroxyde ou de l'oxyde de cobalt avec de l'acide nitrique HNO_3 : [36]



III.3.2 structure de nitrate de cobalt

Le nitrate de cobalt_(II) anhydre adopte une structure polymérique tridimensionnelle en réseau dans laquelle chaque ion cobalt Co^{2+} est coordonné à six atomes d'oxygène dans une géométrie octaédrique. Chaque ion nitrate est coordonné à trois ions cobalt. Le dihydrate est un polymère bidimensionnel comportant des ponts de nitrate entre les centres Co^{2+} et des ponts hydrogène assurant la liaison des feuillet de nitrate de cobalt. Le tétrahydrate est constitué de molécules discrètes $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ à géométrie octaédrique. L'hexahydrate est mieux décrit comme nitrate d'hexaaquacobalt_(II) car il consiste en des ions $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et $[\text{NO}_3]^-$ discrets.

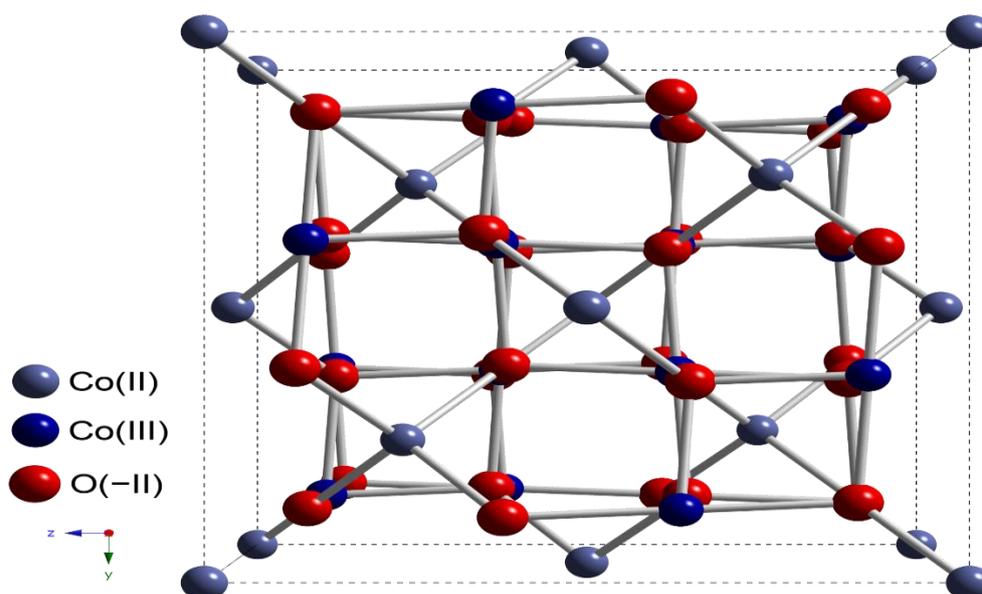
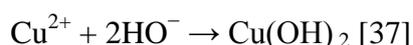


Fig.8 structure de nitrate de cobalt

III.4 Structure de nitrate cuivre

III.4.1 nitrate de cuivre

Le cuivre_(II) se rencontre très couramment dans notre vie de tous les jours. Le carbonate de cuivre_(II) constitue le dépôt vert qui donne leur aspect spécifique aux toits ou coupoles recouverts de cuivre des bâtiments anciens. Le sulfate de cuivre_(II) est constitué d'un pentahydrate bleu cristallin qui est peut-être le composé de cuivre le plus commun au laboratoire. Il est blanc sous sa forme anhydre et bleu sous sa forme hydratée, il peut ainsi servir de test à la présence d'eau. En lui ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient la précipitation d'hydroxyde de cuivre_(II), bleu, solide. L'équation simplifiée de la réaction est :



III.4.2 Structure de nitrate de cuivre

Le nitrate de cuivre est formé par la combinaison d'un ion cuivre (Cu^{2+}) et de 2 ions nitrates (NO_3^-). Il a donc pour formule : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Il se dissout dans l'eau en donnant un ion cuivre (Cu^{2+}) et deux ions nitrate (NO_3^-).

Le nitrate de cuivre peut être fabriqué par l'action de l'acide nitrique sur le cuivre ou un composé cuivré, ou alors le plus couramment, par exemple, est lors de la réaction du nitrate d'argent de formule (AgNO_3) et la formule ionique (Ag^+ , NO_3^-) avec une solution contenant des ions cuivriques (Cu^{2+}) tel que le chlorure de cuivre de formule (CuCl_2), (Cu^{2+} , 2Cl^-). Le résultat consiste alors en le chlorure d'argent qui précipite car il est insoluble et une solution de nitrate de cuivre : [50]

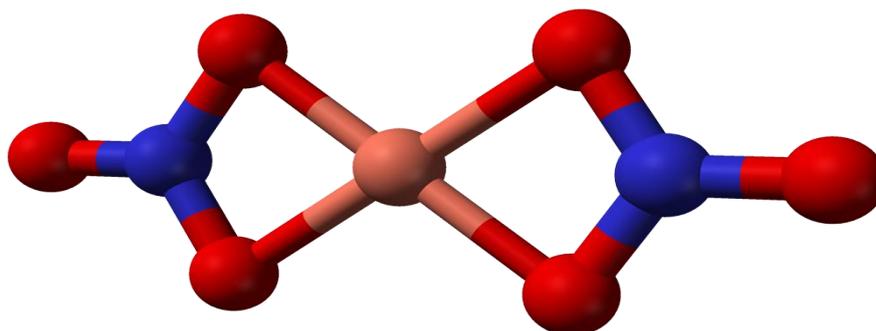


Fig.9 Structure des Nitrate de cuivre monomère

IV.1 Influence de la méthode de préparation

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Bien qu'identiques du point de vue cristallographique, les catalyseurs, selon leur mode de préparation, peuvent présenter des morphologies différentes et des compositions de phases variables. De ces deux paramètres dépendra la nature des interactions entre phase active et support, celle-ci conditionnera le comportement catalytique du matériau élaboré et aura une forte incidence sur son activité et sa stabilité catalytique. On peut distinguer deux grandes approches de la synthèse des matériaux : la méthode céramique et les méthodes dites de chimie douce.

IV.2 Les différentes méthodes de préparations

IV.2.1 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 [39, 40]. Elle reste utilisée, pour les préparations industrielles [41] 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. Le faible coût des matières premières ainsi que la simplicité de cette méthode sont ses deux principaux avantages. Ses inconvénients restent la forte consommation d'énergie et l'hétérogénéité des composés obtenus. Bien que les températures de calcination soient souvent élevées pour accélérer la diffusion des différents réactifs, celle-ci reste l'étape limitante. Il est donc important que les matériaux de départ soient très bien broyés et mélangés pour augmenter la surface de contact et réduire la distance de diffusion. En raison des faibles surfaces spécifiques des matériaux, obtenus par cette méthode, leur utilisation en catalyse reste limitée.

IV.2.2 Les méthodes de chimie douce

Les méthodes de chimie douce consistent à mélanger, à l'échelle moléculaire, les différents cations par un passage en solution des sels métalliques. La mise en solution des sels métalliques permet de limiter les problèmes de diffusion, rencontrés dans la méthode céramique, et d'obtenir des phases cristallisées plus homogènes à des températures plus basses. Quelques méthodes sont plus particulièrement développées comme la coprécipitation [42], l'imprégnation, la méthode sol-gel [43] et ses dérivés.

IV.2.2.1 La méthode par coprécipitation

La coprécipitation [42] 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 (NaOH, KOH) [43], l'acide oxalique [44, 45] ou encore des sels de cyanure [46], ammoniacque [47]. Le précipité mixte obtenu (ou précurseur mixte) est filtré puis lavé. Le composé final, de structure bien définie, est obtenu par calcination du précurseur dans des 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: (i) elle reste limitée aux cas où le précurseur mixte existe, (ii) la pureté du composé synthétisé peut être altérée par la présence d'éléments étrangers ayant également précipité ou ayant été piégés dans la masse du coprécipité et (iii) le choix de l'agent précipitant qui doit permettre la précipitation simultanée des différents cations.

IV.2.2.2 La méthode par imprégnation

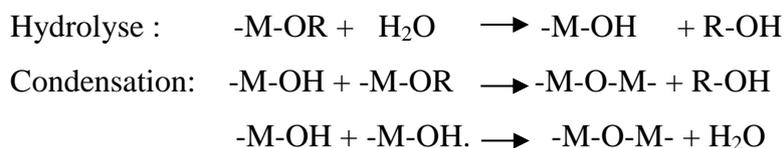
La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette méthode est le mouillage du support solide par les sels précurseurs de la phase active en solution dans l'eau, suivie d'un séchage puis d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur. En plus de sa simplicité, ce procédé présente des avantages économiques par rapports à de nombreux procédés existants.

IV.2.2.3 La méthode du précurseur (pseudo sol - gel)

Cette méthode [48] consiste à former un solide, le précurseur, dans lequel les éléments métalliques du composé souhaité, sont présents dans la stœchiométrie adéquate. Par exemple, pour un oxyde MM'_2O_4 , on forme un sel mixte d'un oxyacide, tel un acétate ou un propionate, contenant les cations M et M' dans le rapport 1:2. Le précurseur est ensuite décomposé thermiquement pour former le composé souhaité. Du fait du mélange au niveau atomique des différents métaux constituant le précurseur, des produits d'une grande homogénéité sont ainsi formés à des températures relativement basses. On obtient généralement des solides cristallisés, souvent sous forme de petites particules de grande surface spécifique, ce qui est un avantage pour des applications catalytiques. L'inconvénient est qu'il n'est pas toujours possible de trouver le précurseur convenable et que la calcination n'élimine pas toujours les résidus carbonés.

IV.2.2.4 La 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 nombreuses: (i) par l'ajout d'électrolytes ou le contrôle de pH, il est possible de maîtriser le degré de polymérisation du gel et par conséquent, la surface spécifique et la porosité du solide final. (ii) 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 la masse du solide.

IV.2.2.5 La synthèse hydrothermale

Cette méthode consiste à chauffer sous pression une solution aqueuse alcaline contenant des sels de métaux 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 alors aucune calcination ultérieure à ce traitement, un simple séchage suffit. Cette technique a notamment permis la synthèse de cristallites de BaTiO₃ de 5 nm après séchage sous vide à 50°C [49] et est très utilisée pour la préparation des zéolithes.

A. Effet de la méthode de préparation sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques des molybdates

Lezla et al. [50] ont préparé les catalyseurs Ni-Mo-O avec différents rapports Mo/Ni (Mo/Ni>1 ou Mo/Ni<1) en utilisant différentes méthodes : coprécipitation, sol-gel, évaporation à sec, imprégnation et mélange mécanique. La diffraction DRX des catalyseurs (Mo/Ni>1), préparés par différentes méthodes, a montré la présence de la phase orthorhombique MoO₃ à côté de α-NiMoO₄. Dans les catalyseurs préparés par coprécipitation ou évaporation à sec, la quantité de MoO₃ formée est plus élevée que celle présente dans les catalyseurs préparée par sol-gel, imprégnation ou mélange mécanique. Les catalyseurs préparés par coprécipitation ou

évaporation à sec sont plus performants dans l'ODH du propane avec une sélectivité élevée et un rendement important en propène. Ce résultat serait probablement lié à un phénomène de synergie entre la phase molybdate et la phase MoO_3 relativement importante dans les échantillons préparés par ces deux techniques. Selon les auteurs, la présence de MoO_3 contrôlerait la réductibilité de la phase molybdate $\alpha\text{-NiMoO}_4$.

B. Effet du support sur la stabilité de la phase active

Le support joue un rôle important dans l'amélioration de la stabilisation des phases molybdates métastables. Il peut aussi affecter les propriétés acido-basiques et redox du catalyseur et par conséquent son comportement catalytique.

Récemment, il a été démontré qu'il est possible de stabiliser la phase $\beta\text{-NiMoO}_4$ (phase métastable existant à hautes températures) à la température ambiante en utilisant la silice comme support et la méthode sol-gel comme méthode de préparation [51, 52].

Par ailleurs, pour la synthèse de NiMoO_4 supporté sur TiO_2 et SiO_2 , Zavoianu et al. ont utilisé les méthodes d'imprégnation et coprécipitation/imprégnation. La deuxième méthode s'est avérée plus efficace pour la stabilisation de la phase métastable $\beta\text{-NiMoO}_4$. Celle-ci, obtenue quantitativement avec la technique coprécipitation/imprégnation, est observée seulement sous forme de traces dans les échantillons préparés par la méthode d'imprégnation.

IV.3 synthèse et mode opératoire

IV.3.1 Préparation des molybdates type $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-Cu}_x\text{-MoO}$ massiques

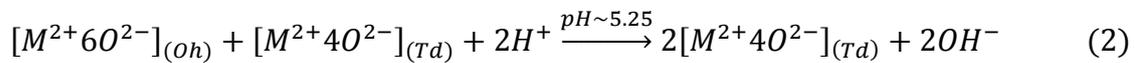
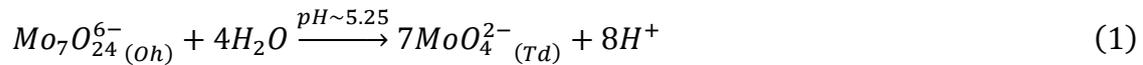
Le protocole de synthèse, schématisé sur la **Figure 9**, comporte plusieurs étapes :

Les catalyseurs massiques ont été synthétisés en modifiant la méthode de coprecipitation précédemment rapportée [boukhlof, mazzocchia]. Cette méthode est basée sur le contrôle de certains paramètres tels que les concentrations des solutions utilisées, la vitesse d'agitation, le pH de précipitation, la température de la réaction, etc.

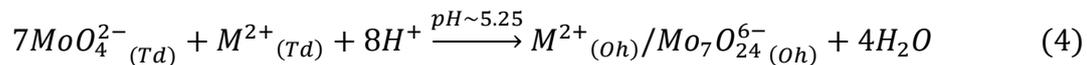
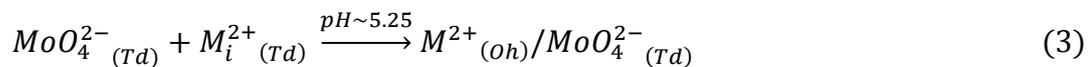
une quantités adéquates de nitrate de nickel et/ou de cobalt $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ni}$ et/ou Co et/ou Cu) (Aldrich +99%) et d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck +99%) sont dissous séparément dans l'eau bidistiller pour obtenir des solutions à une concentration de (0,25M) avec la composition en molybdate de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-Cu}_x\text{-MoO}_4$ avec $x = 0, 0.50, 1.0$, et $(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Cu})/\text{Mo}=1.2$.

La solution de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,25M) est placée sous agitation modérée et chauffée progressivement jusqu'à la température de 85°C , le pH du milieu réactionnel étant contrôlé par un pH-mètre. A la température de 85°C , maintenue constante, on ajoute goutte à goutte la solution de $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25M), on note une diminution du pH jusqu'à la valeur de 3,98. Sur ce mélange homogène, on ajoute goutte à goutte l'agent précipitant qui est une solution d'ammoniaque $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ (2M) (PROLABO 30,8% de NH_3) jusqu'à ce que le pH du mélange

réactionnel atteint la valeur de $\sim 5,25$, afin de produire MoO_4^{2-} et $[M_4^{2-}O^{2-}]$ (M=Ni et/ou Co et/ou Cu) espèce en solution, selon les équilibres décrits dedans Eqs. (1) et (2) [Oh et Td, respectivement l'octaédral et tétraédrique de l'espèce M (M= Ni et/ou Co et/ou Cu)].



Le précipité formé a été concentré, séparé par centrifugation à 85°C pendant 17h dans le même instrument, pour obtenir l'hydroxyde M-Mo, selon l'Eqs. (3) et (4). Les solides obtenu contient MoO_4^{2-} et $Mo_7O_{24}^{6-}$ entités dans l'interaction étroite avec l'espèce octaédrique de nickel et/ou de cobalt et/ou cuivre.



Le précipité complètement lavé avec de l'eau bi-distillé chaud (85°C), puis séché à l'étuve à la température de 120°C pour 15 h, les précurseurs doit être broyé et calciné à une température déterminée par analyse thermogravimétrique (fig.9) et de HT-XRD (fig.9). Dans notre cas, les conditions standard de calcinations optées sont 550 °C pour 4 h dans un écoulement de 1L min⁻¹ de N₂.

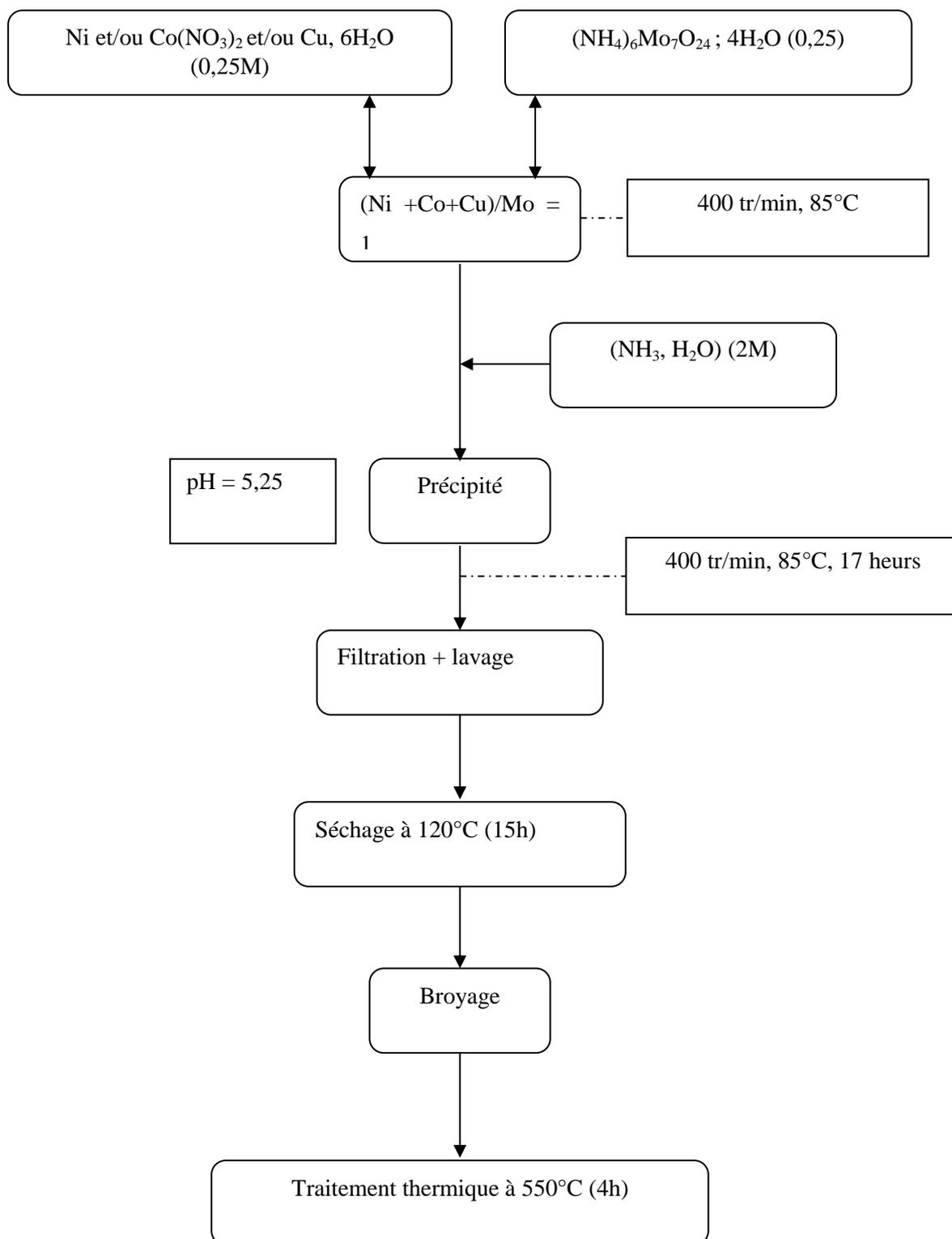


Fig.10: Étapes de préparation des catalyseurs massiques M-Mo-O.

Les produits utilisés pour la synthèse de nos catalyseurs sont reportés sur le tableau

Tableau IV. 1 : Caractéristiques des produits utilisés

Produits	Formule	Provenance	Pureté (%)	M (g/mol)
heptamolybdate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	99	1235,86
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99	290,81
Nitrate de Cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99	291,04
Ammoniaque	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Prolabo	25% de NH_3	17,03
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck	99	241.6

IV.3.2 Préparation de l'agent précipitant (ammoniaque 2M)

$$\text{Les données du produit : } \begin{cases} \text{NH}_3 \text{ à } 25\% \text{ dans la solution ;} \\ M_{\text{NH}_3} = 17,03 \text{ (g/mole) ;} \\ d_{\text{NH}_3} = 0,89. \end{cases}$$

100% ($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$) -----> 25% (NH_3) ou bien

100 (g) ($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$) -----> 25 (g) (NH_3)

1mole (NH_3) -----> 17,03 (g) c'est-à-dire

2mole (NH_3) -----> 2 (17,03) = 34,06 (g) pour un litre

Calcul de la masse de NH_3

100 (g) ($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$) -----> 25 (g).

m_{NH_3} (g) -----> 34,06 (g) pour un litre.

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{34,06}{25} \times 100 = 136.24(g) \quad \boxed{m_{\text{NH}_3} = 136.24(g)}$$

$$d_{\text{NH}_3} = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d} = 149.71 \text{ cm}^3 \text{ (ml)}. \quad \boxed{V_{\text{NH}_3} = 149.71 \text{ ml}}$$

Pour 500 ml d'eau

[149.71 ml de (NH₃, H₂O)] + y = 500 ml.

y: quantité d'eau à ajouter

$$y = 500 \text{ ml} - 149.71 \text{ ml} = 350,29 \text{ ml}$$

$$V_{\text{eau}} = 350,29 \text{ ml.}$$

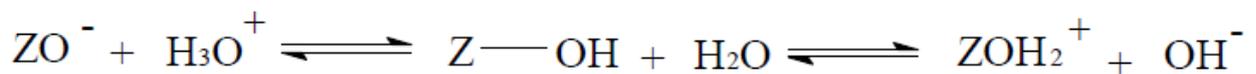
Pour avoir 0.5l d'une solution d'ammoniaque de 2M à partir des données précédentes on prend :

$$V_{(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O})} = 149.71 \text{ ml}$$

$$V_{\text{eau}} = 350.29 \text{ ml}$$

Le rôle du pH :

Nous rappelons que les caractéristiques d'échangeur ionique du support dépendent du pH de la solution. En effet, la surface des oxydes, habituellement utilisés comme supports en catalyse hétérogène, est recouverte de groupes hydroxyles OH et lorsque ces supports sont mis en solution, leur caractère amphotère se traduit par deux ionisations possibles selon que le milieu est acide ou basique. Cette propriété acido-basique peut être schématisée par les équilibres suivants :



Z représente l'oxyde amphotère et O un atome d'oxygène de surface lié au métal par une seule liaison.

A faible pH, le caractère échangeur anionique du support, dû à une forte concentration de charges négatives à la surface, est prédominant. En revanche, à des pH élevés, le support devient échangeur cationique. Il existe un pH appelé point isoélectrique (IEP) pour lequel le nombre de charges négatives et le nombre de charges positives à la surface sont équivalents.

IV.3.3 préparation de nitrate de nickel

$$\text{Les données du produit : } \begin{cases} M \text{ Ni(NO}_3)_2 = 290.18 \text{ (g/mole) ;} \\ \rho \text{ Ni(NO}_3)_2 = 2,05 \text{ g/cm}^3. \end{cases}$$

$$\text{Pour le rapport } \frac{Ni}{Mo} = 1.2$$

$$[\text{Ni}] = [\text{Mo}] = 0.25 \text{ M}$$

$$\text{Pour } 2.5\text{g de Catalyseur : } \begin{cases} m\text{Ni} + m\text{Mo} = 2.5\text{g} \\ \frac{m\text{Ni}}{m\text{Mo}} = 1.2 \end{cases}$$

$$(1.2+1) m\text{Mo} = 2.5 \implies m\text{Mo} = \frac{2.5}{2.2}$$

$$\boxed{m\text{Mo} = 1.13\text{g}}$$

$$m\text{Ni} \implies m\text{Mo} \times 1.2 = 1.35\text{g}$$

$$\boxed{m\text{Ni} = 1.35\text{g}}$$

On a :

$$\begin{array}{rcl} \text{M} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} & \text{-----}> & 7 \text{ MMo} \\ 1235.86 & \text{-----}> & 7 \times 95.95 \\ \text{X} & \text{-----}> & 1.13\text{g} \end{array}$$

$$m(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$\boxed{m = 2.08\text{g}}$$

Calcule de la quantité d'eau à ajouter pour (Mo, Ni)

On a :

Pour une solution de Molybdate,

$$\begin{array}{rcl} 0.25\text{mole} & \text{-----}> & 1\text{l} \\ (0.25 \times 1235.86) & \text{-----}> & 1\text{l} \end{array}$$

$$308.96\text{g} \text{ -----} > 1000\text{ml}$$

$$2.08\text{g} \text{ -----} > \text{X}$$

$$\boxed{\text{Veau} = 6.47\text{ml}}$$

Pour une solution de Nickel,

On a :

$$\begin{array}{rcl} \text{M Ni}(\text{NO}_3)_2 & \text{-----}> & \text{M Ni} \\ 290.81\text{g} & \text{-----}> & 58.7\text{g} \\ \text{X} & \text{-----}> & 1.35\text{g} \end{array}$$

$$\boxed{m\text{Ni} = 6.75\text{g}}$$

Volume d'eau a ajouté

0.25mole	----->	1l
(0.25×290.81)	----->	1l
72.70g	----->	1000ml
6.75g	----->	X

$$\boxed{\text{Veau} = 92.84\text{ml}}$$

IV.3.3 préparation de nitrate de cobalt

Les données du produit : $\left\{ \begin{array}{l} M \text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 291.04 \text{ (g/mole)} ; \\ \rho \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 = 2,49 \text{ g/cm}^3 \end{array} \right.$

Pour le rapport $\frac{Co}{Mo} = 1.2$

[Co]=[Mo]=0.25 M

Pour 2.5g de Catalyseur : $\left\{ \begin{array}{l} mCo + mMo = 2.5\text{g} \\ \frac{mCo}{mMo} = 1.2 \end{array} \right.$

$$(1.2+1) mMo = 2.5 \implies mMo = \frac{2.5}{2.2}$$

$$\boxed{mMo = 1.13\text{g}}$$

$$mCo \implies mMo \times 1.2 = 1.35\text{g}$$

$$\boxed{mCo = 1.35\text{g}}$$

On a :

M Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	----->	MCo
291,04	----->	58.93g/mol
X	----->	1.13g

$m \text{Co}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$

$$\boxed{mCo = 6.72\text{g}}$$

Volume d'eau a ajouté

0.25mole	----->	1l
----------	--------	----

$$\begin{array}{l}
 (0.25 \times 291.04) \quad \text{-----} \rightarrow \quad 1l \\
 72.76g \quad \text{-----} \rightarrow \quad 1000ml \\
 6.72g \quad \text{-----} \rightarrow \quad X
 \end{array}$$

$$\boxed{\text{Veau} = 92.46ml}$$

IV.3.3 préparation de nitrate de Cuivre

Les données du produit :

$$\begin{cases}
 M \text{ Cu(NO}_3)_2 = 241.6 \text{ (g/mole)} ; \\
 \rho \text{ Cu(NO}_3)_2 = 2,32 \text{ g/cm}^3
 \end{cases}$$

Pour le rapport $\frac{Cu}{Mo} = 1.2$

$[Cu]=[Mo]=0.25 \text{ M}$

Pour 2.5g de Catalyseur :

$$\begin{cases}
 mCu + mMo = 2.5g \\
 \frac{mCu}{mMo} = 1.2
 \end{cases}$$

$$(1.2+1) mMo = 2.5 \implies mMo = \frac{2.5}{2.2}$$

$$\boxed{mMo = 1.13g}$$

$$mCu \implies mMo \times 1.2 = 1.35g$$

$$\boxed{mCu = 1.35g}$$

On a :

$$\begin{array}{l}
 M \text{ Cu(NO}_3)_2 \quad \text{-----} \rightarrow \quad M \text{ Cu} \\
 241,60 \quad \text{-----} \rightarrow \quad 63.54g/mol \\
 X \quad \text{-----} \rightarrow \quad 1.13g
 \end{array}$$

$$m \text{ Cu(NO}_3)_2 :$$

$$\boxed{mCu = 5.18g}$$

Volume d'eau a ajouté

$$\begin{array}{l}
 0.25mole \quad \text{-----} \rightarrow \quad 1l \\
 (0.25 \times 241.60) \quad \text{-----} \rightarrow \quad 1l \\
 60.40g \quad \text{-----} \rightarrow \quad 1000ml \\
 5.18g \quad \text{-----} \rightarrow \quad X
 \end{array}$$

$$\boxed{\text{Veau} = 85.76ml}$$

V.1 TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES

En raison de leur activité catalytique dans de nombreuses réactions d'oxydation, les molybdates d'éléments de transition M-Mo-O massiques ont fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature [53-54]. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, les propriétés physico-chimiques et catalytiques de ces matériaux semblent dépendre de l'environnement du molybdène, de la nature de l'élément M, du rapport M/Mo utilisé lors de la préparation et de la nature du support. Le choix du support est important car il conditionne la nature des interactions métal-support. De la nature de ces forces d'interaction dépendent la réductibilité de l'espèce active ainsi que la quantité et la dispersion de la phase métallique formée. Il est important de préciser que l'activité et la sélectivité d'un catalyseur dépendent étroitement de ces paramètres.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les catalyseurs massiques : Ni-Mo-O, Co-Mo-O et Cu-Mo-O, ou les dernier ont été préparés par la méthode de co-précipitation ;

Les catalyseurs élaborés ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques d'analyse en utilisant :

- La diffraction des rayons X (DRX) ;
- L'analyse thermique gravimétrique (ATG) ;
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ;

L'analyse chimique par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) ;

V.2 Catalyseurs massiques M-Mo-O (M = Ni, Co, Cu)

V.2.1 Caractérisations des catalyseurs massiques

V.2.1.1 Analyse structurale des catalyseurs par Diffraction des rayons X (DRX)

L'étude structurale des solides, préparés et calcinés à 550°C, a été suivie par diffraction des rayons X. Les échantillons sont analysés après avoir été finement broyés. Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre de type XPERT-PRO. Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées aux fichiers de référence PDF-ICDD [55] pour l'identification des différentes phases minéralogiques présentes. L'utilisation de RIR (*Reference Intensity Ratio*), inclus dans le logiciel High Score du fichier PDF-ICDD, permet l'estimation semi quantitative des phases correspondantes.

Les diffractogrammes des échantillons, calcinés à 550°C, sont illustrés sur la **Figure 11** et la **Figure 12**, Le **Tableau 1** résume les paramètres cristallographiques pour les phases observées.

Les diffractogrammes indiquent des solides bien cristallisés avec la présence de phases cristallines de structure bien définie α -NiMoO₄ (PDF-ICDD 00-033-0948) et α -CoMoO₄ (PDF-ICDD 00-021-0868) et α -CuMoO₄ (PDF-ICDD 00-047-0511). Pour les deux échantillons Ni-

Mo-O, Co-Mo-O et CuMoO₄, Seule la phase molybdate MMoO₄ (M = Ni, Co et Cu) est observée, on ne détecte aucune présence d'oxydes libres NiO, CoO, CuO ou MoO₃ (ou autre forme d'oxyde). Cette phase se cristallise dans le système monoclinique où Mo est dans un environnement octaédrique. Le nickel, le cuivre et le cobalt sont également dans un environnement octaédrique [56].

Les phases α -NiMoO₄, α -CoMoO₄ et α -CuMoO₄ sont caractérisées par les paramètres cristallographiques du **Tableau 1** et par les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) et les angles de diffraction (2θ) ci-après :

- α -NiMoO₄: $d_{hkl} = 6,21 ; 3,51 ; 3,10 ; 2,74 ; 2,06 ; 1,91 \text{ \AA}$ et $2\theta = 14,25^\circ ; 25,31^\circ ; 28,76^\circ ; 32,56^\circ ; 43,80^\circ ; 47,42^\circ ;$
- α -CoMoO₄: $d_{hkl} = 6,75 ; 3,82 ; 3,37 ; 3,28 ; 2,72 ; 2,66 \text{ \AA}$ et $2\theta = 13,09^\circ ; 23,23^\circ ; 26,4^\circ ; 27,09^\circ ; 32,81 ; 33,59^\circ.$
- α -CuMoO₄ : ($2\theta = 14,25^\circ ; 25,31^\circ ; 28,76^\circ ; 32,56^\circ ; 43,80^\circ ; 47,42^\circ$)

La phase β -MMoO₄, n'étant pas stable dans nos conditions de synthèse, n'est pas observée sur nos diffractogrammes.

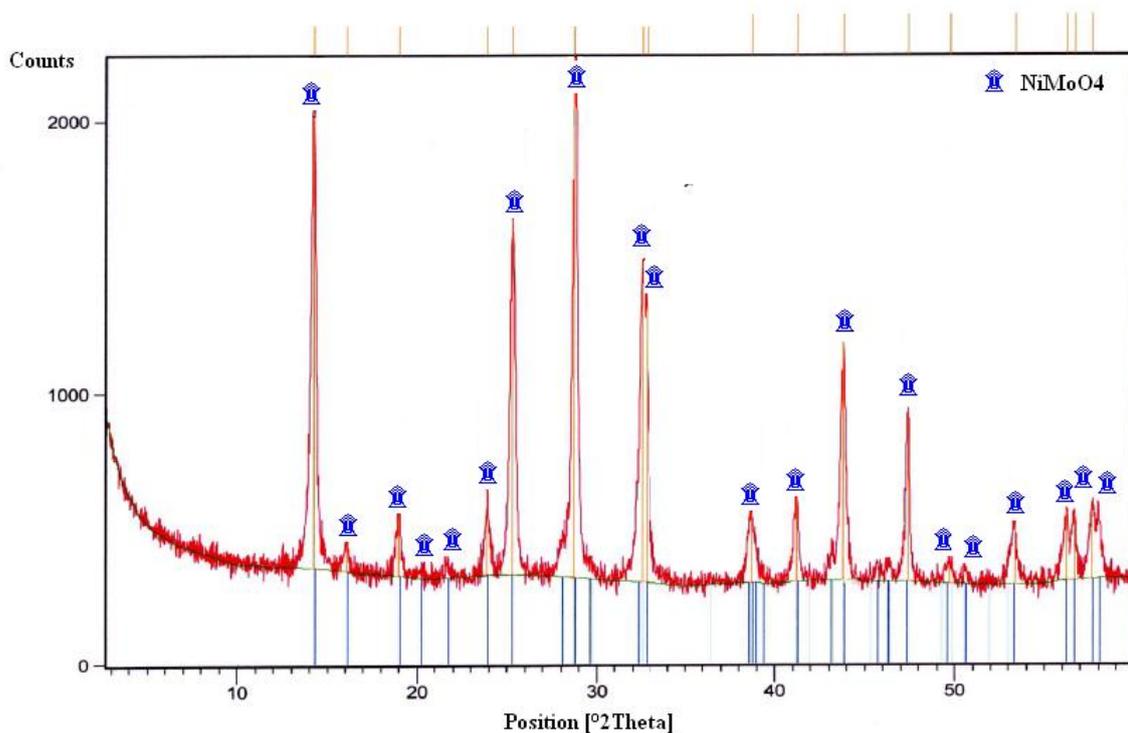


Fig.11 Diffractogramme DRX de Ni-Mo-O calciné à 550°C.

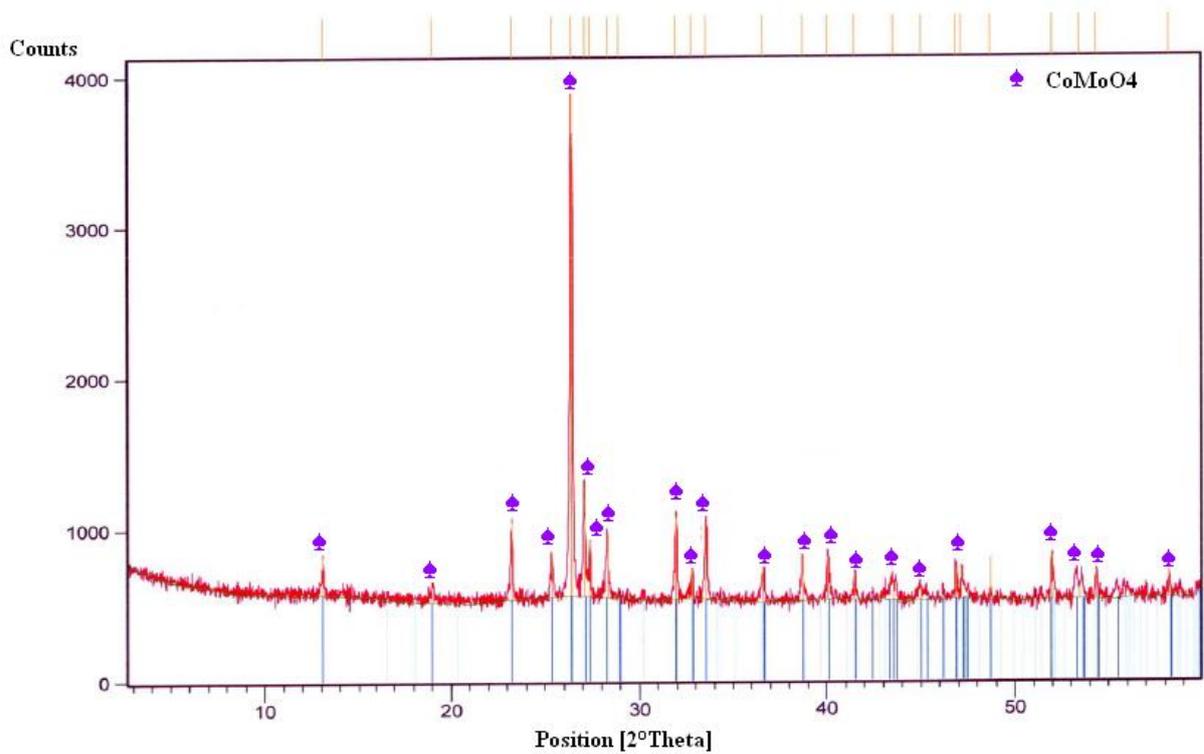


Fig.12 Diffractogramme DRX de Co-Mo-O calciné à 550°C.

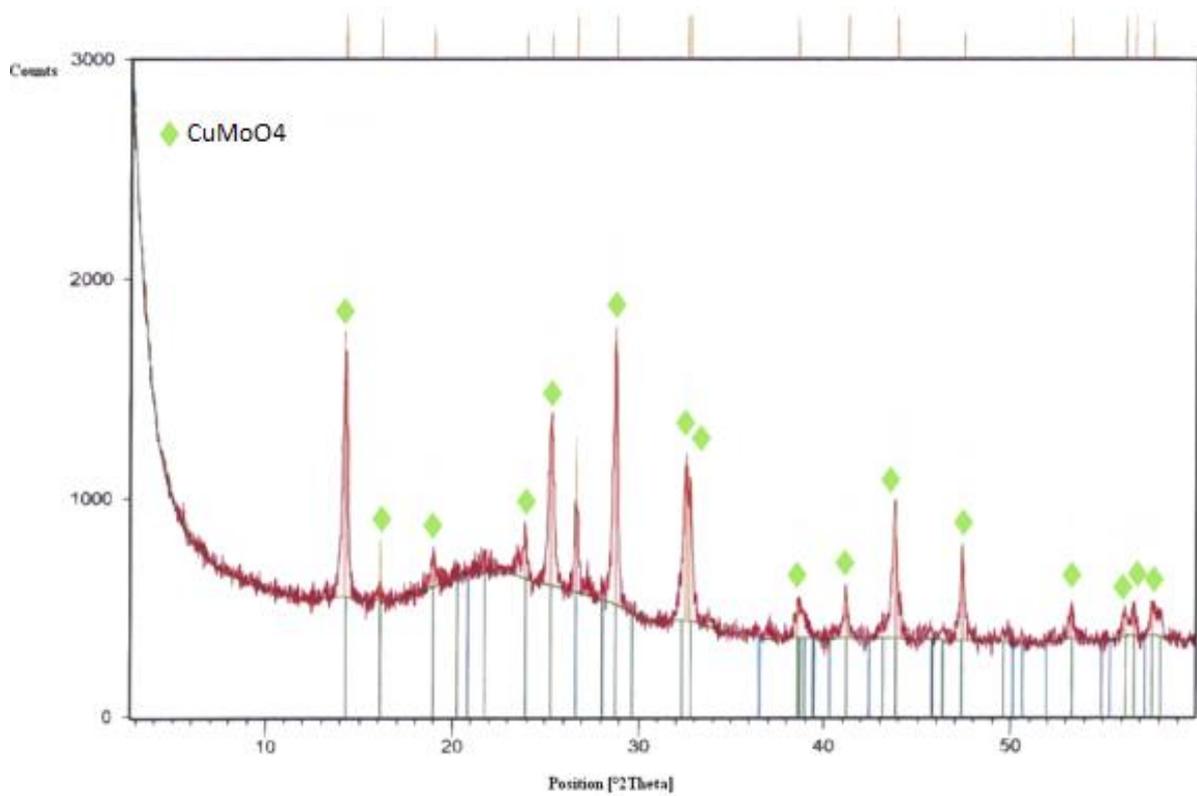


Fig.13 Diffractogramme DRX de Cu-Mo-O calciné à 550°C.

Tableau 1 Paramètres cristallographiques des catalyseurs massiques M-Mo-O calciné à 550°C.

<i>Paramètres Cristallographiques</i>						
La phase	système Cristallin	Groupe spatial	nombre de groupe spatial	densité (g/cm ³)	Volume de cellule (10 ⁶ pm ³)	Z
α -NiMoO ₄	Monoclinique	I2/m	12	4,95	587,31	8
α -CoMoO ₄	Monoclinique	C2/m	12	4,57	635,77	8
α -CuMoO ₄	Monoclinique	I2/m	12	4,75	567,81	8
<i>Paramètres de la maille</i>						
La phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
α -NiMoO ₄ ^a	9,509	8,759	7,6678	90	113,13	90
α -CoMoO ₄ ^b	10,21	9,268	7,022	90	106,9	90
α -CuMoO ₄	9,56	8,73	7,64	90	114,22	90

V.2.1.2 Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) consiste à mesurer, en fonction de la température, les variations de masse subies par un échantillon soumis à un traitement thermique. Les mesures ont été effectuées sur les précurseurs (échantillons non calcinés notés NiMo, CoMo et CuMo) et sur les oxydes (échantillons calcinés notés NiMoO₄, CoMoO₄, CuMoO₄).

Les analyses ATG des précurseurs MMo (M = Ni, Co, Cu), ont été effectuées à l'aide d'une Thermobalance de type SETARAM MTB 10⁻⁸, dans le domaine de température 25-500°C avec une montée de chauffe de 2°C/min et une masse de l'échantillon de 40 mg. Pour ces analyses, la vitesse de montée en température reste constante dans tout le domaine de température étudiée. Les courbes thermogravimétriques obtenues sont données sur la **Figure 14**. Elles représentent l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Les zones de températures correspondantes aux différentes étapes de décomposition, les pourcentages de pertes de masse ainsi que leurs attributions sont résumés dans le **Tableau 2**. Les attributions ont été faites selon les travaux [57, 56,59]

L'analyse des oxydes α -NiMoO₄, α -CoMoO₄ et CuMoO₄ a été effectuée par ATG couplée à une analyse thermique différentielle (ATD). Cette technique (ATG-ATD) permet de suivre les effets thermiques (réactions exothermique ou endothermique) de l'échantillon au cours de la montée en température contrôlée. Les mesures ont été réalisées, à l'aide d'un appareil Schumadzu type DTG-60 dans les conditions suivantes :

- Masse de l'échantillon : entre 20 et 30 mg.

- Domaine de températures de traitement : 25-500°C.
- Montée en température : 10°C /min.

Sur la **Figure 14**, nous portons les thermogrammes des oxydes α -NiMoO₄ et α -CoMoO₄ obtenus après une calcination à 550°C

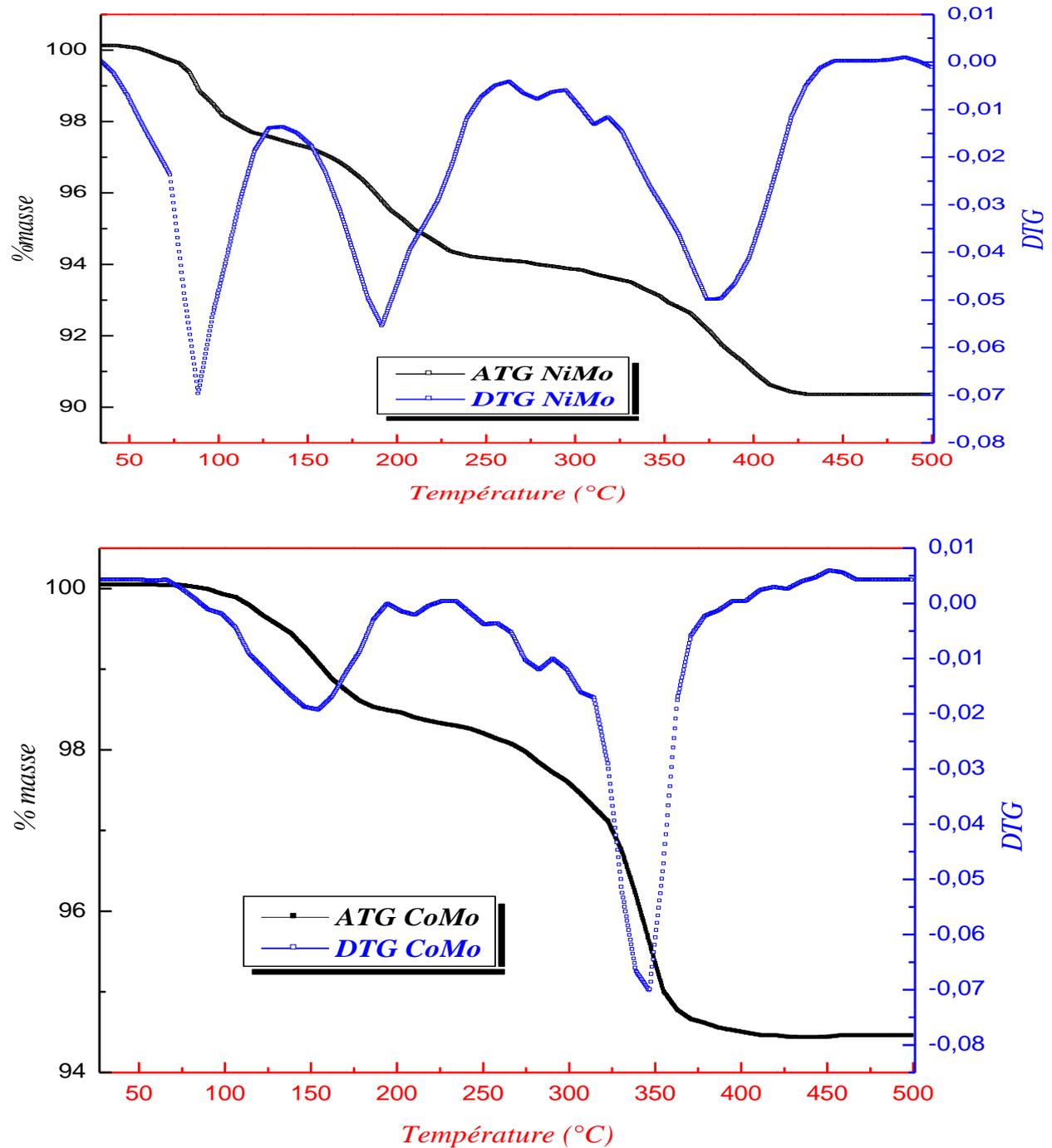


Fig.14 Thermogrammes des précurseurs de NiMoO et CoMoO.

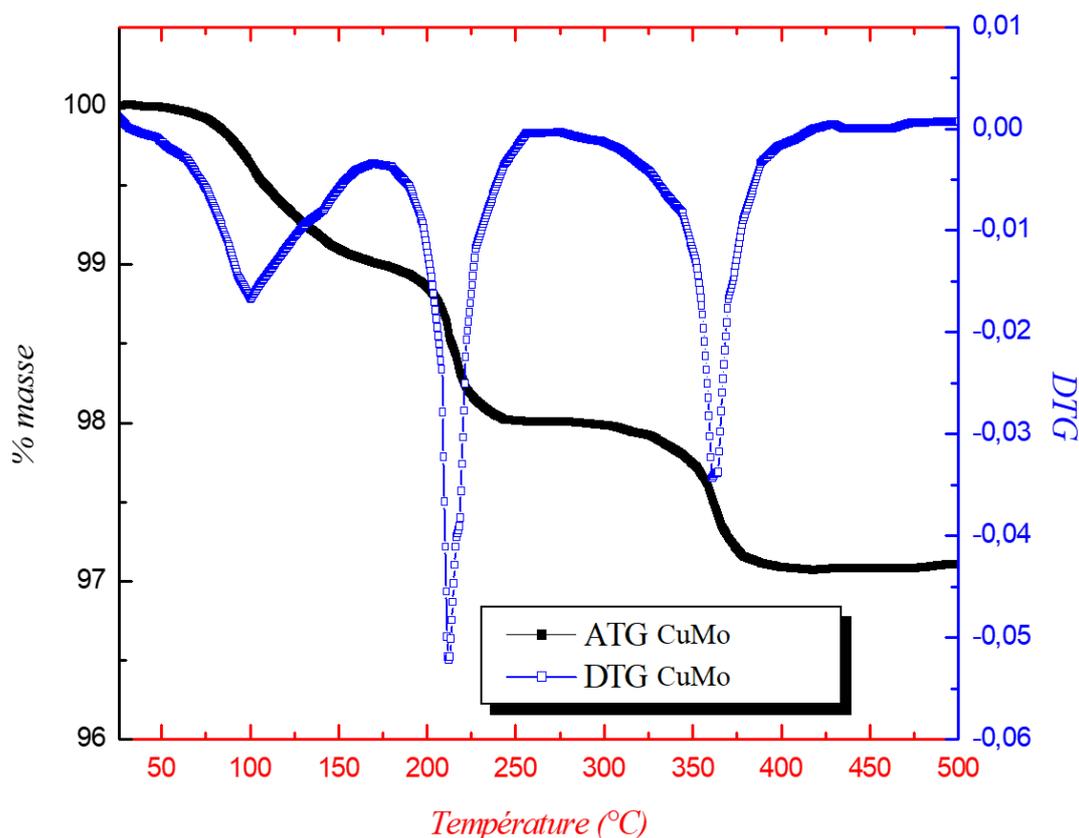


Fig.14 Thermogrammes des précurseurs de CuMoO.

Tableau 2 Décomposition des précurseurs MMo (M = Ni, Co, Cu) et les zones de décomposition (°C), les produits de la décomposition et le pourcentage de perte de masse.

Les zones (°C)	Attribution	Perte de masse (%)		
		NiMo	CoMo	CuMo
80-150	H ₂ O d'hydratation	2,34	1,52	1
150-250	H ₂ O piégée, ions NH ₄ ⁺ adsorbés lors de la synthèse.	2,86		3,47
300-400	Décomposition de sels et formation des oxydes type M-Mo-O	3,83	4,07	
Perte totale		9,03	5,59	4,47

Les résultats montrent, pour les deux précurseurs NiMo, CoMo et CuMo (*Figure 14* et *Tableau 2*), deux courbes ATG d'allure différente. Pour l'échantillon contenant le nickel, la décomposition semble se produire en trois étapes principales alors qu'elle s'effectue seulement en deux étapes pour le précurseur contenant le cobalt. Pour les deux échantillons, la première perte de masse s'effectue entre 80 et 150°C ; elle est due à l'eau d'hydratation ; elle est relativement plus importante pour l'échantillon contenant le nickel (2,34% contre 1,52% pour le solide contenant le cobalt et 1% pour le solide contenant le cuivre). Par ailleurs, on peut noter que la perte de masse totale n'est pas équivalente pour les deux précurseurs ; elle représente,

pour l'échantillon au nickel, 9,03% de la masse de l'échantillon traité contre 5,59% pour l'échantillon au cobalt et 4,47 pour le cuivre.

La plus grande perte de masse pour les deux précurseurs (6,69% pour le NiMo et 4,07 pour le CoMo et 3,47 pour le cuivre) a été observée à hautes températures (entre 150 et 400 °C).

V.2.1.3 Analyse des catalyseurs par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Nous avons étudié, par infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), chacun de nos oxydes préparés avant et après leur calcination. Pour cela, nous avons préparé des pastilles de ~101mg en mélangeant 1mg de l'échantillon avec 100mg du KBr. Le mélange est broyé dans un mortier en agate avant d'être pastillé sous une pression de 7 tonnes. Les pastilles ainsi préparées sont conservées dans une étuve à la température constante de 80°C jusqu'au moment des analyses.

Les spectres infrarouges des précurseurs NiMo et CoMo (avant calcination) et des oxydes NiMoO₄ et CoMoO₄ (après calcination) sont présentés sur la **Figure 15**. Les principales bandes de vibration des précurseurs et des oxydes analysés sont résumées dans le **Tableau II.5**.

Les spectres IR-TF des précurseurs sont proches de ceux des oxydes.

- Sur les spectres IR des précurseurs, on note la présence des bandes caractéristiques des nitrates à 1255 cm⁻¹ et des espèces NH₄⁺ à 3150 cm⁻¹, ces dernières étant confirmées par la bande à 1400 cm⁻¹. Les bandes apparentées aux liaisons métalliques M-O (à 906-726 cm⁻¹), présentes sur les spectres des oxydes, sont également observées avant calcination.

Les spectres des oxydes se distinguent par la présence de bandes caractéristiques des groupements M^I-O-M^{II} où M^I et M^{II} sont le métal de transition M (Ni ou Co) et Mo et par la disparition des bandes dues aux espèces NO₃⁻ et NH₄⁺. La bande vers les basses fréquences, située à 450cm⁻¹, confirme la formation de l'oxyde mixte MMoO₄ [60].

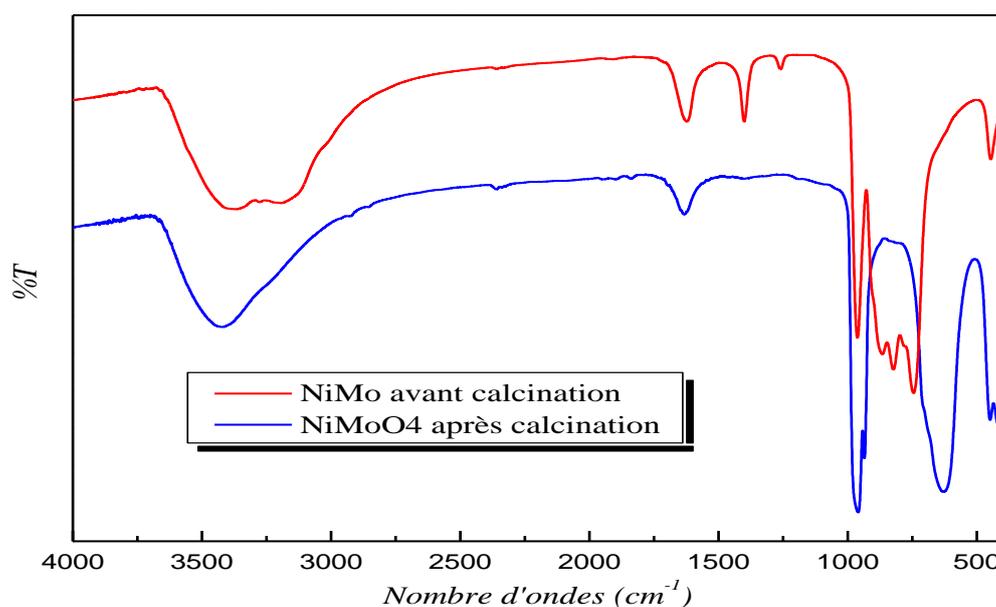


Fig.15 Spectres IR-TF des solides massiques avant et après calcination de NiMoO

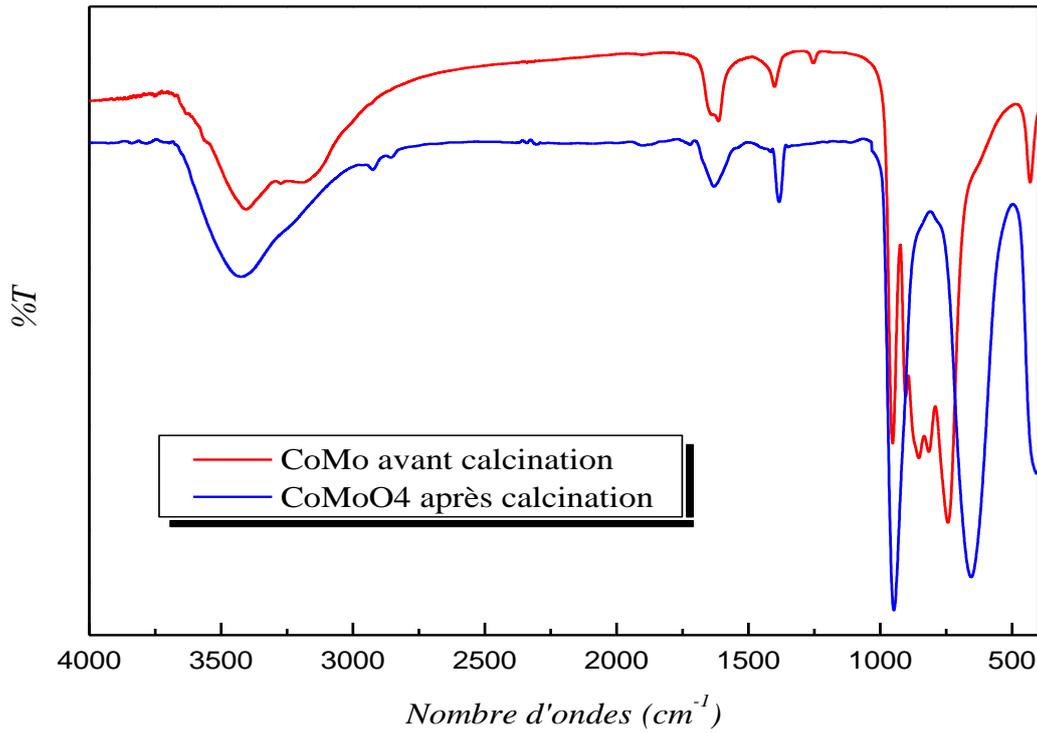


Fig.15 Spectres IR-TF des solides massiques avant et après calcination de CoMoO

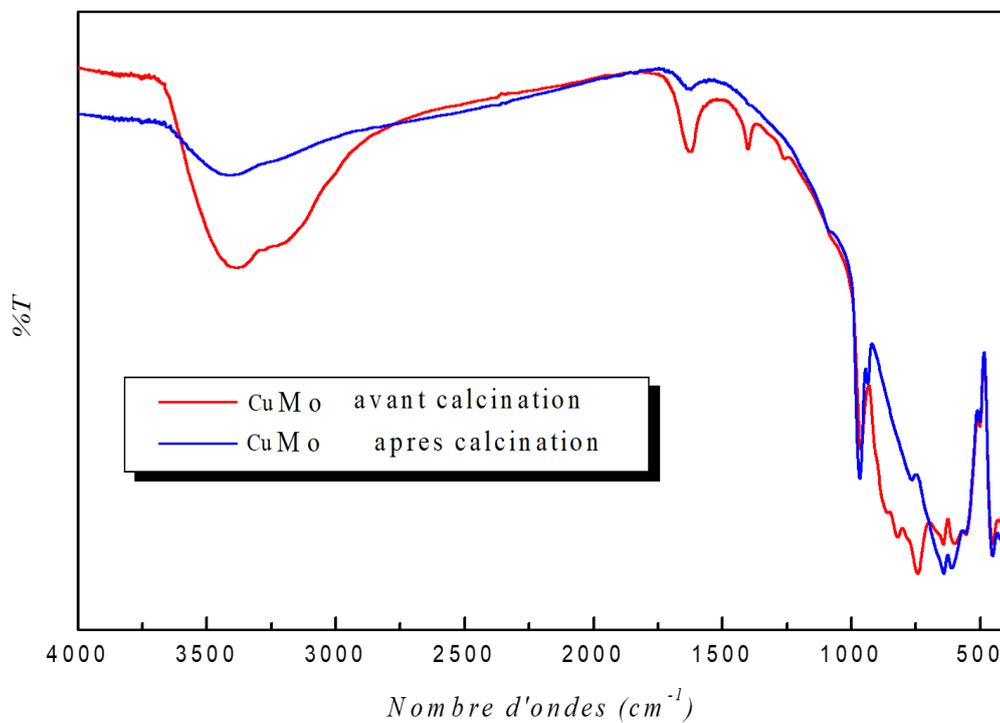


Fig.15 Spectres IR-TF des solides massiques avant et après calcination de CuMoO

Tableau 3 Bandes de vibration des différents groupements présents dans les précurseurs et les oxydes.

Bandes (cm ⁻¹)	Groupements correspondants
<i>Avant calcination (NiMo, CoMo et CuMo)</i>	
2700-3700	H_2O et NH_4^+
1400	NH_4^+
1255	NO_3^-
907-726	M-O
<i>Après calcination (NiMoO₄, CoMoO₄ et CuMoO₄)</i>	
3694-3277	OH lié
1637	H-O-H
968	MoO_4^{-2}
622	M-O
450	M^I-O-M^{II}

V.2.1.4 Étude de la morphologie des catalyseurs par microscopie électronique à balayage (MEB)

La micromorphologie de nos oxydes, sous forme de poudre, a été examinée par microscopie électronique à balayage type SEM 515 PHILIPS couplé avec un analyseur par rayons X à dispersion d'énergie à l'aide d'un appareil du type RÖNTEC M séries/EDWIN. Cette méthode peut fournir des informations diverses sur la morphologie et la texture des préparations catalytiques. En effet elle permet :

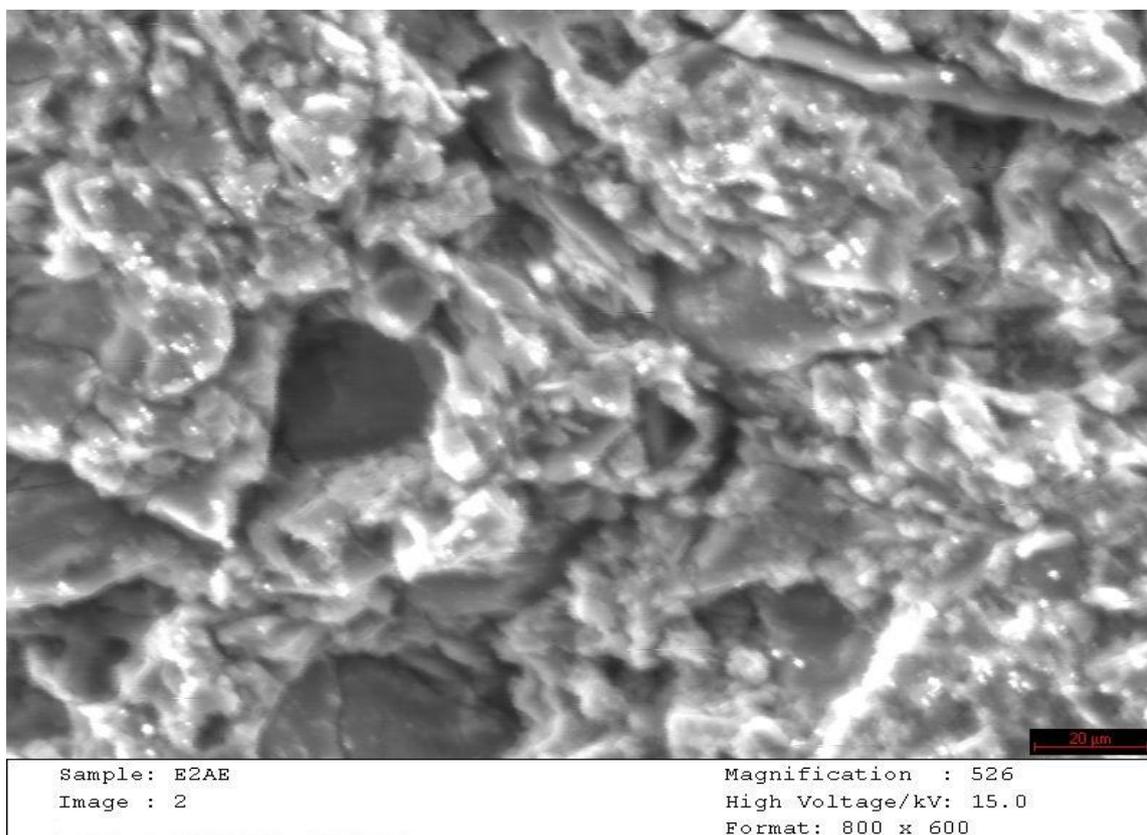
- D'avoir une image de la topographie de la surface grâce aux différents signaux électroniques enregistrés. Les signaux les plus intenses sont donnés par des reliefs de plus forte pente ;
- D'avoir une information sur la granulométrie par mesure des tailles de particules et sur la dispersion de ces particules dans le catalyseur ;
- De déterminer la composition massique des catalyseurs par microanalyse X. celle-ci permet, par une analyse ponctuelle en différents endroits de la surface, d'accéder aux pourcentages atomiques et massiques de chaque élément qui compose l'échantillon, la détection des éléments tels que l'oxygène (voir spectre), l'azote et le carbone n'étant pas quantitative. Ce qui nous donne une idée assez précise de l'homogénéité de nos préparations.

La **Figure 16** donne les clichés ainsi que les spectres E.D.X pour les deux oxydes $MMoO_4$. Le **Tableau 4** compare, pour les deux échantillons, la composition de la formulation attendue

(composition théorique fixée lors de la préparation) et la composition de la formulation réelle (déterminée par MEB-EDX).

Pour le solide contenant le cobalt, les pourcentages des éléments Ni, Cu et Mo, déterminés par microanalyse, sont quasiment ceux que nous avons introduit lors de la préparation avec un rapport Ni et Cu/Mo = 1.1/1. Par contre, pour l'échantillon contenant le cobalt, on note un faible écart entre le pourcentage théorique et le pourcentage réel du cobalt dont le rapport Co/Mo = 1/1 est légèrement inférieur au pourcentage théorique (Co/Mo = 1.2/1) (**Tableau 4**). Pour les préparations, nous avons estimé, à partir des clichés, la taille moyenne des particules. Les valeurs obtenues sont portées dans le **Tableau 4** :

- Les valeurs estimées sont similaires ; elles sont de l'ordre de 10,23 μm pour NiMoO_4 , 9,41 μm pour CoMoO_4 et 10,98 μm pour CuMoO_4



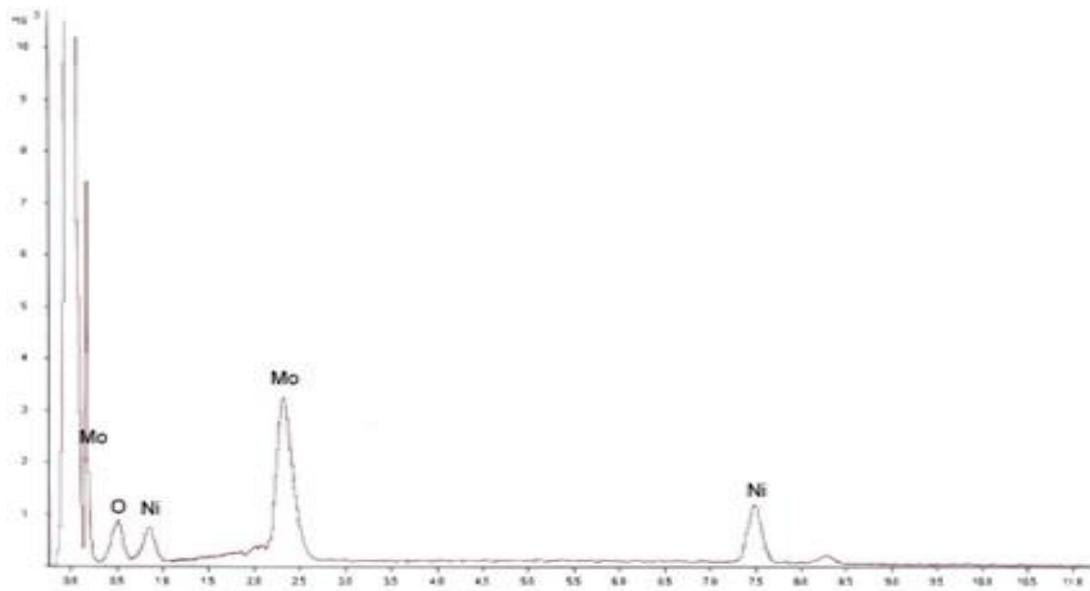
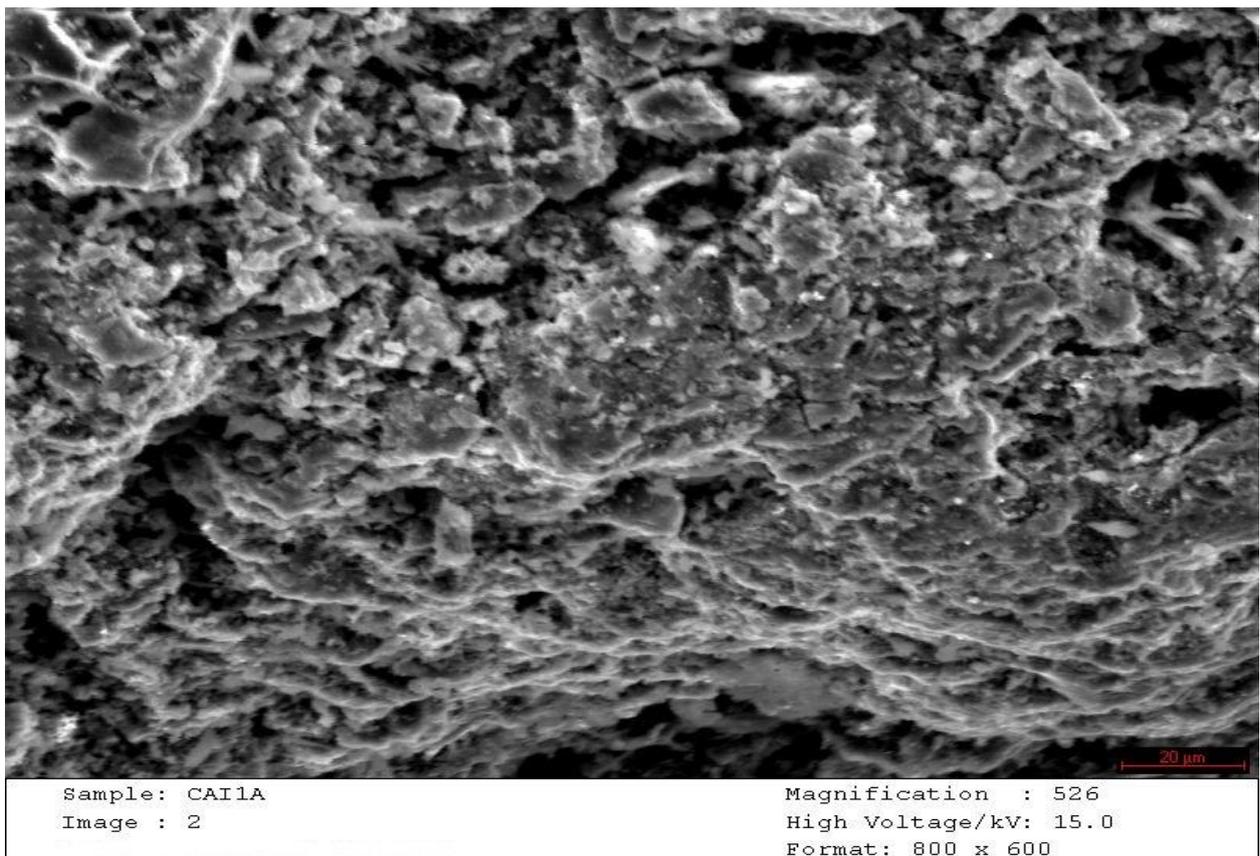


Fig.16 Les clichés et les spectres de M.E.B-E.D.X de NiMoO



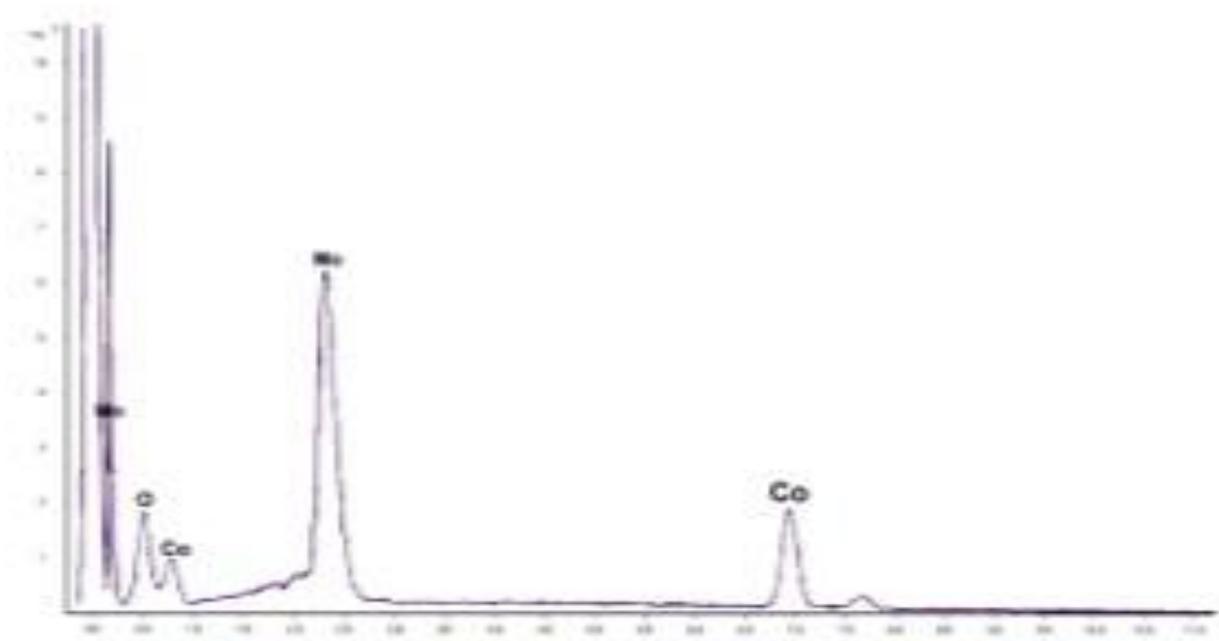
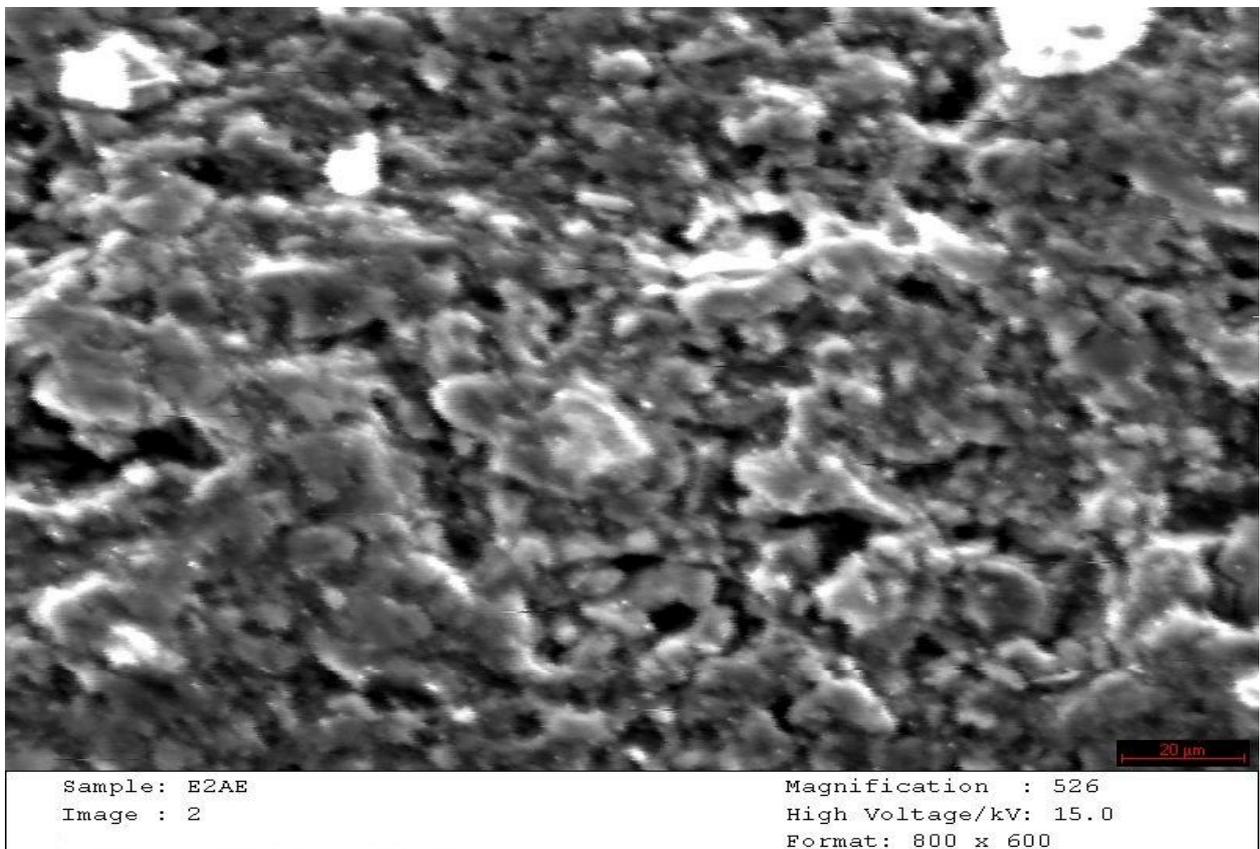


Fig.16 Les clichés et les spectres de M.E.B-E.D.X de CoMoO



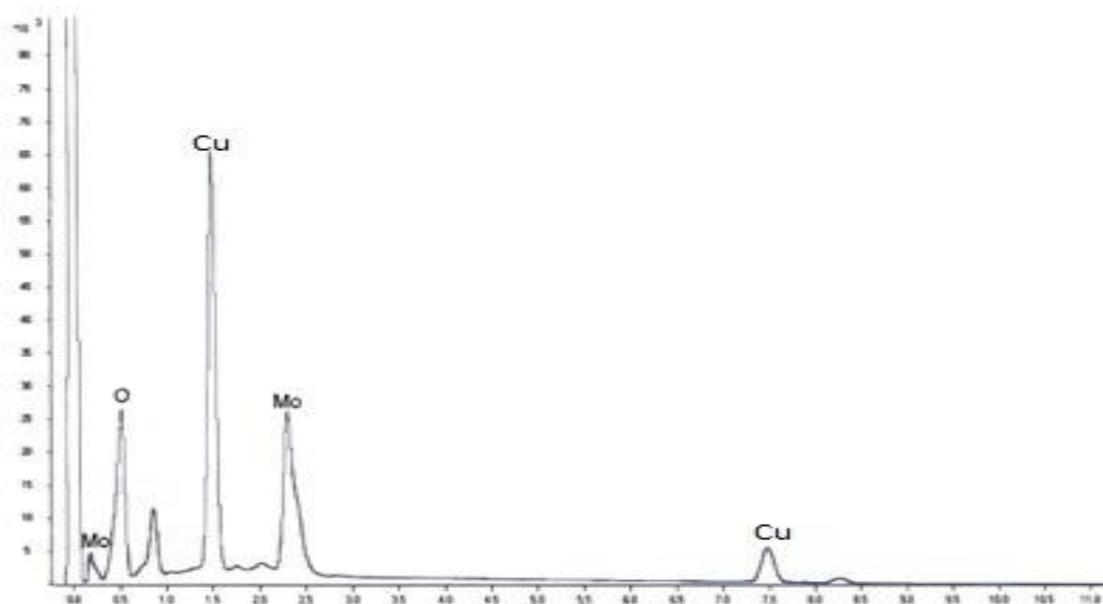


Fig.16 Les clichés et les spectres de M.E.B-E.D.X de CuMoO

Tableau 4 Comparaison théorique et compositions réelles des catalyseurs.

<i>Catalyseur Ni-Mo-O et Co-Mo-O</i>	
Composition théorique	Composition réelle
Ni _{1.2} -Mo ₁ -O	Ni _{1.1} -Mo ₁ -O
Co _{1.2} -Mo ₁ -O	Co ₁ -Mo ₁ -O
Cu _{1.2} -Mo ₁ -O	Cu _{1.1} -Mo ₁ -O

V.2.1.4 Analyse chimique par spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La composition des oxydes synthétisés a été évaluée par la spectroscopie d'absorption atomique à doubles faisceaux (SAA). Les analyses de nos échantillons calcinés à 550°C ont été réalisées sur un appareillage de marque AVANTA. Pour ce faire, une masse de 25 mg de nos solides a été dissoute dans 50 ml d'acide fluorhydrique HF (PROLABO +40,04%). Un ml de la solution préparée est complété à 100 ml par l'eau distillée. Les résultats des analyses sont reportés dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Composition molaire des catalyseurs massiques.

NiMoO₄				
<i>éléments</i>	<i>Composition théorique</i>	<i>Rapport théorique</i>	<i>Composition réelle</i>	<i>Rapport réel</i>
Ni	1.2	1.2	1.1	1.1
Mo	1		1	
CoMoO₄				
<i>éléments</i>	<i>Composition théorique</i>	<i>Rapport théorique</i>	<i>Composition réelle</i>	<i>Rapport réel</i>
Co	1.2	1.2	1	1
Mo	1		1	

On remarque que la composition réelle, évaluée par SAA, est très proche de la composition théorique fixée lors de la préparation. Ceci témoigne des bonnes conditions de préparation des catalyseurs. Cependant, pour le molybdate de nickel, on note que la teneur réelle en nickel est légèrement inférieure à la valeur théorique. Cet écart a déjà été observé par MEB-EDX.

Les systèmes catalytiques MMoO_4 , massiques où M représente le nickel, le cobalt ou cuivre, ont été préparés par coprécipitation, caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques et testés en oxyreforme de l'éthane par l'oxygène de l'air ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$) sous la pression atmosphérique et dans les conditions suivantes : température de calcination : $T_c = 550^\circ\text{C}$, température de réaction : $T_r = 470\text{-}650^\circ\text{C}$, rapport $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 2\text{-}5$ et temps de contact : $\tau = 0,6$ s. Le but de cette réaction est la production de l'*éthylène* qui est l'oléfine la plus synthétisée et la plus consommée dans le monde. Selon les données de la littérature [61-62], plus de 50% de la production sont utilisés pour la fabrication du polyéthylène, le reste étant utilisé dans plusieurs secteurs tels que le domaine des plastiques, de colorants et de peintures, des engrais, et dans le secteur pharmaceutique, etc. Dans le chapitre I, nous avons rappelé les différents procédés et systèmes catalytiques permettant la production de l'éthylène. Les systèmes à base de molybdène ont été largement cités comme ayant une bonne activité dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane. Au cours de cette étude, consacrée à la réactivité des catalyseurs, nous examinerons les effets suivants sur l'évolution de l'activité, de la sélectivité (en éthylène en particulier) et de la stabilité des catalyseurs :

- ✓ La variation de la température de réaction ;
- ✓ La durée de la réaction ;

VI.1 Etude de la réaction $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$ exploitation des résultats et méthodes de calculs des conversions et sélectivités

La réaction d'oxyreforme de l'éthane, utilisant l'oxygène de l'air comme agent oxydant, a été menée dans un réacteur à lit fixe en quartz et en forme de U (0,6 cm de diamètre interne) dans les conditions résumées ci-dessous. Les produits de la réaction sont les oxydes de carbone (CO et CO_2), le méthane (CH_4) et l'éthylène (C_2H_4), ce dernier étant le produit principal de la réaction. Les quantités de produits de la réaction sont analysées par chromatographie en phase gazeuse pilotée par un ordinateur permettant l'analyse ainsi que l'enregistrement des chromatogrammes.

Les systèmes catalytiques MMoO_4 , massiques où M représente le nickel, le cobalt ou cuivre, ont été préparés par coprécipitation, caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques et testés en oxyreforme de l'éthane par l'oxygène de l'air ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$) sous la pression atmosphérique et dans les conditions suivantes : température de calcination :

$T_c = 550^\circ\text{C}$, température de réaction : $T_r = 470\text{-}650^\circ\text{C}$, rapport $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 2\text{-}5$ et temps de contact : $\tau = 0,6$ s. Le but de cette réaction est la production de l'*éthylène* qui est l'oléfine la plus synthétisée et la plus consommée dans le monde. Selon les données de la littérature [61-62], plus de 50% de la production sont utilisés pour la fabrication du polyéthylène, le reste étant utilisé dans plusieurs secteurs tels que le domaine des plastiques, de colorants et de peintures, des engrais, et dans le secteur pharmaceutique, etc. Dans le chapitre I, nous avons rappelé les

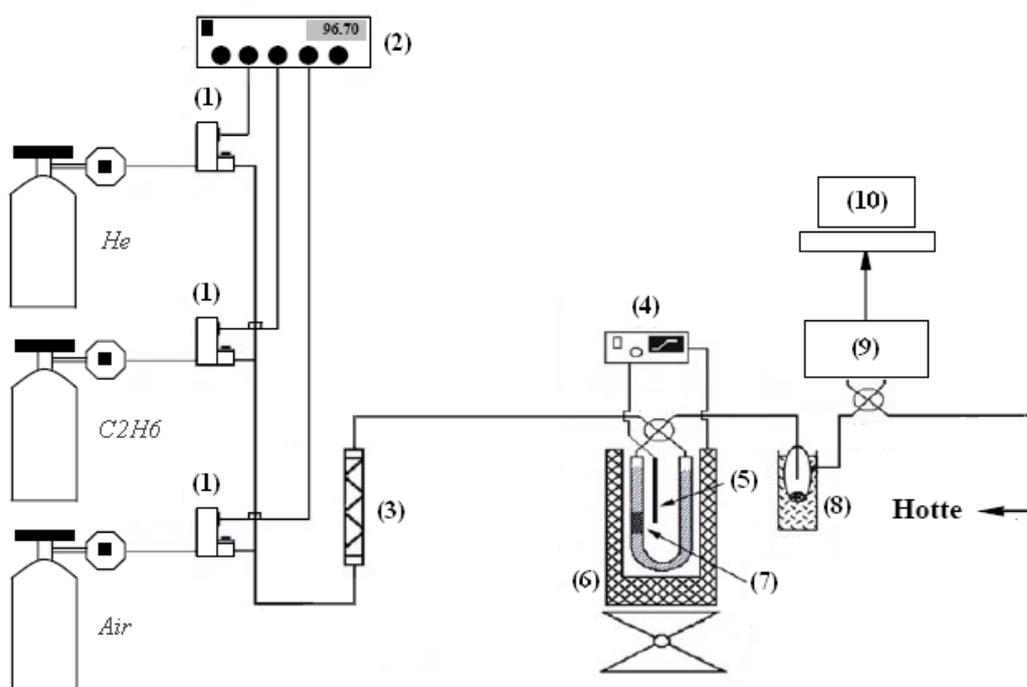
différents procédés et systèmes catalytiques permettant la production de l'éthylène. Les systèmes à base de molybdène ont été largement cités comme ayant une bonne activité dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane.

Au cours de cette étude, consacrée à la réactivité des catalyseurs, nous examinerons les effets suivants sur l'évolution de l'activité, de la sélectivité (en éthylène en particulier) et de la stabilité des catalyseurs :

- ✓ La variation de la température de réaction ;
- ✓ La durée de la réaction ;

Etude de la réaction $C_2H_6 + O_2$: exploitation des résultats et méthodes de calculs des conversions et sélectivités

La réaction d'oxyreforming de l'éthane, utilisant l'oxygène de l'air comme agent oxydant, a été menée dans un réacteur à lit fixe en quartz et en forme de U (0,6 cm de diamètre interne) dans les conditions résumées ci-dessous. Les produits de la réaction sont les oxydes de carbone (CO et CO_2), le méthane (CH_4) et l'éthylène (C_2H_4), ce dernier étant le produit principal de la réaction. Les quantités de produits de la réaction sont analysées par chromatographie en phase gazeuse pilotée par un ordinateur permettant l'analyse ainsi que l'enregistrement des chromatogrammes.



(1) débitmètres, (2) régulateur de débit des réactifs gazeux, (3) mélangeur, (4) régulateur de température du four, (5) thermocouple (6) four, (7) réacteur contenant le catalyseur, (8) condenseur (piège à eau), (9) CPG, (10) PC.

Fig.17 Schéma simplifié du bâti réactionnel utilisé dans l'oxyreforming de l'éthane.

Pour éviter la condensation des produits liquides, formés au cours de la réaction (l'eau par exemple), un piège d'eau est placé à la sortie du réacteur et les canalisations, entre la sortie du réacteur et l'entrée du chromatographe, sont entourées de cordons chauffants permettant de maintenir leur température supérieure à 100°C.

La quantification des résultats de la réaction (conversion de C₂H₆ et sélectivités en CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄) a été déterminée en utilisant les formules données ci-dessous.

* La formule suivante permet de déterminer la conversion de l'éthane :

$$\%Conv(C_2H_6) = \frac{n(C_2H_6)_{entrant} - n(C_2H_6)_{Sortant}}{n(C_2H_6)_{entrant}} * 100 = \frac{S(C_2H_6)_{entrant} - S(C_2H_6)_{Sortant}}{S(C_2H_6)_{entrant}} * 100$$

$n(C_2H_6)_{entrant}$ = nombre de moles de C₂H₆ à l'entrée du réacteur ;

$n(C_2H_6)_{Sortant}$ = nombre de moles de C₂H₆ à la sortie du réacteur ;

$S(C_2H_6)_{entrant}$ = surface du pic de l'éthane analysé en amont du réacteur (essai à blanc : le réactif est analysé avant son passage par le réacteur) ;

$S(C_2H_6)_{Sortant}$ = surface du pic de l'éthane après réaction.

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, CH₄, CO₂ et C₂H₄ » en respectant la stoechiométrie de la réaction.

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

$$\%Sel. \text{ en produit}(i) = \frac{\text{Nombre de moles du produit } (i)}{\sum_i \text{Nombre de moles des produits}(i)} * 100 = \frac{S_i * f_i * a_i}{\sum S_i * f_i * a_i} * 100$$

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.

Nous donnons à titre d'exemple les calculs de conversion et de sélectivité pour le catalyseur NiMoO₄ testé à T = 590°C. Les coefficients de réponse du CGP pour l'ensemble des produits de la réaction sont donnés dans le **Tableau 1** (l'étalonnage du CGP a été effectué sur la base de 4 injections du mélange étalon).

Tableau 1 Coefficients de réponse f_i des produits de la réaction.

Produits (i)	Surface des pics données par CGP (u.a)	Coefficient de réponse du CPG: f_i	coefficient stœchiométrique: a_i
CO	253397,21	0,01753678	1
CH ₄	8873378,58	0,02172328	
CO ₂	16752,01	3,22	
C ₂ H ₄	450010,93	0,01509058	
C ₂ H ₆	11833295,2	3,09	

Les données suivantes ont été obtenues :

$$- S(C_2H_6)_{\text{entrant}} = 15545066,82$$

$$- S(C_2H_6)_{\text{sortant}} = 11944485,6$$

$$\% \text{Conversion} = \frac{S(C_2H_6)_{\text{introduit}} - S(C_2H_6)_{\text{restant}}}{S(C_2H_6)_{\text{introduit}}} \times 100$$

$$\Rightarrow \% \text{Conversion} = \frac{15545066,82 - 11944485,6}{15545066,82} \times 100 = 23,1622114$$

$$\% \text{Sel. en produit}(i) = \frac{\text{Nombre de mole de produit } (i)}{\sum_i \text{Nombre de mole des produits } (i)} * 100 = \frac{S_i * f_i * a_i}{\sum S_i * f_i * a_i} * 100$$

$$\Rightarrow \% \text{Sel.}_{C_2H_4} = \frac{S_{C_2H_4} * f_{C_2H_4} * a_{C_2H_4}}{S_{CO} * f_{CO} * a_{CO} + S_{CH_4} * f_{CH_4} * a_{CH_4} + S_{CO_2} * f_{CO_2} * a_{CO_2} + S_{C_2H_4} * f_{C_2H_4} * a_{C_2H_4}} * 100$$

$$\Rightarrow \% \text{Sel.}_{C_2H_4} = 99,679496$$

Le Tableau 2 résume les résultats de la réactivité obtenus pour le catalyseur NiMoO₄ à des températures comprises entre 500 et 650°C.

Tableau 2 Performances du catalyseur NiMoO₄: Tr = 500-650C, Tc = 550°C, C₂H₆/O₂ = 2.

T (°C)	%Con. C ₂ H ₆	%Sélectivité			
		%sel.CO	%sel.CH ₄	%sel.CO ₂	%sel.C ₂ H ₄
500	2,74	0,00	0,00	0,00	100,00
530	1,94	0,00	0,00	0,00	100,00
560	9,57	0,03	0,00	0,03	99,94
590	23,16	0,30	0,00	0,03	99,67
620	26,01	0,31	0,00	0,02	99,67
650	36,95	0,42	0,04	0,06	99,48

VI.2 Résultats expérimentaux obtenus et discussion

Pour l'ensemble des catalyseurs préparés, les mesures d'activité ont été menées en fonction de la température de réaction, de la durée de la réaction et de la composition du mélange réactionnel et ce dans le but de déterminer l'effet de ces paramètres sur le comportement catalytique de nos solides. La température maximale atteinte lors de nos tests catalytiques est de 650°C, cette température a été utilisée dans de nombreux travaux de la littérature [63] et semble conduire aux meilleurs résultats avec une bonne conversion de l'éthane et une sélectivité en éthylène satisfaisante. Pour cela, nous avons suivi (par CPG) l'évolution des performances de ces catalyseurs, calcinés à 550°C, en fonction des paramètres cités précédemment, le réacteur, traversé par le flux gazeux pendant toute la durée du test, a été soumis à une montée en température entre 40 et 650°C (5°C/min). L'activation des catalyseurs, dans ce cas, se fait par le mélange réactionnel au cours de l'acte catalytique.

Pour une meilleure comparaison des performances des différents catalyseurs testés, la détermination des conversions et sélectivités se fait après l'obtention de l'état stationnaire. Cet état varie avec la composition de l'échantillon.

VI.2.1 Catalyseurs massiques MMoO₄

Les performances catalytiques de nos solides massiques (conversion et sélectivité) ont été déterminées dans les conditions résumées ci-dessus.

VI.2.1.1 Influence de la température de réaction

Nos catalyseurs, calcinés à 550°C, ont été étudiés dans la gamme de température 470-650°C et sous un mélange réactionnel de rapport C₂H₆/O₂ = 2. Les courbes de la **Figure 18** montrent l'évolution de la conversion de C₂H₆ et celle des sélectivités en CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄ en fonction de la température de réaction respectivement pour les molybdates de nickel et de cobalt.

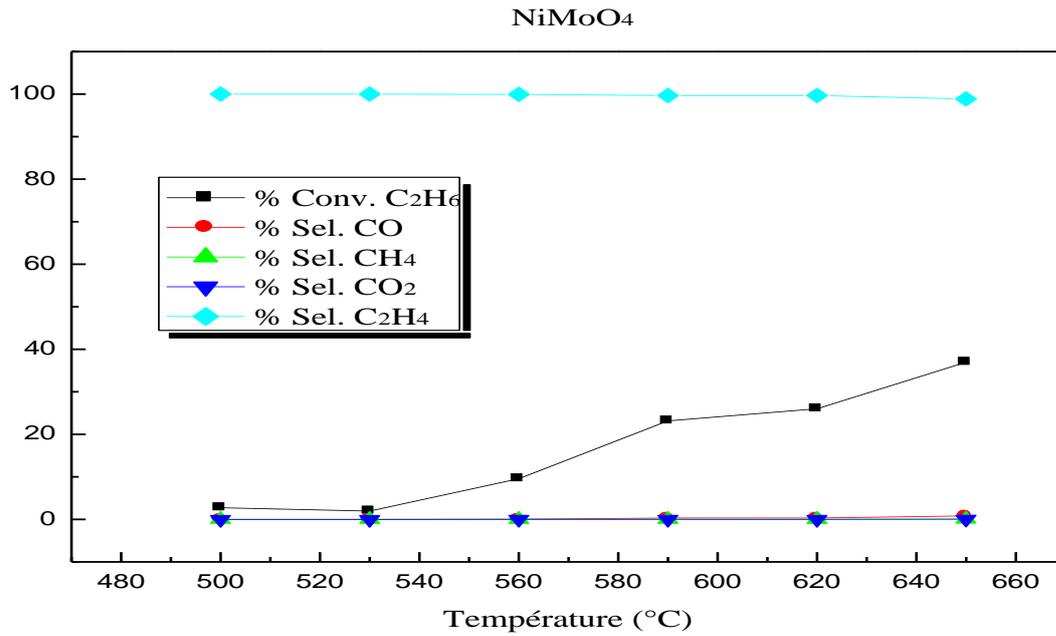


Fig.18 Influence de la température de réaction sur la conversion de l'éthane et la sélectivité en CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄ pour les catalyseurs massiques NiMoO₄

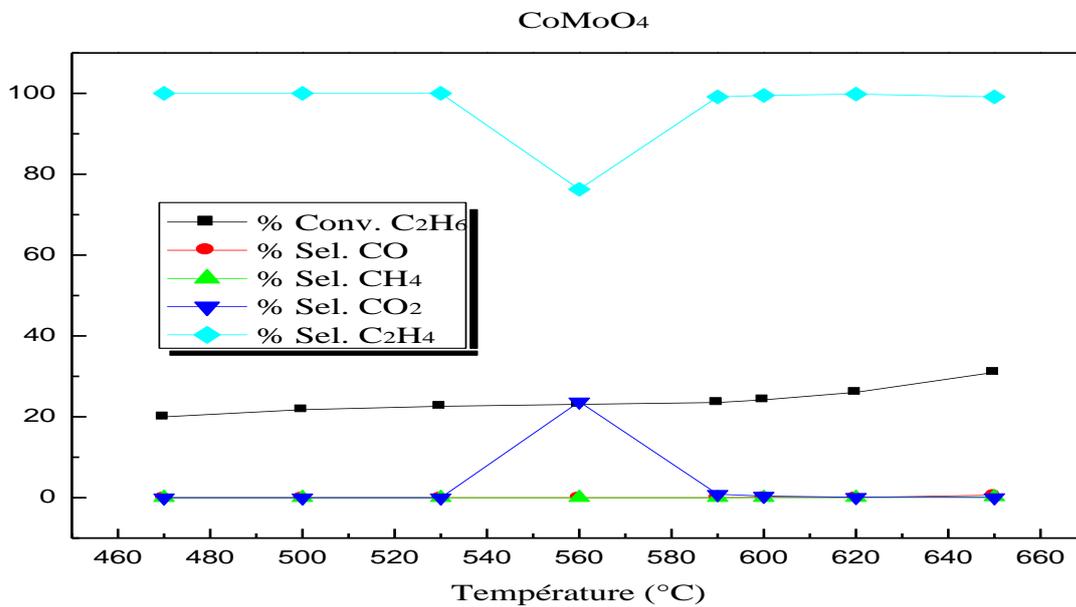


Fig.18 Influence de la température de réaction sur la conversion de l'éthane et la sélectivité en CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄ pour les catalyseurs massiques CoMoO₄

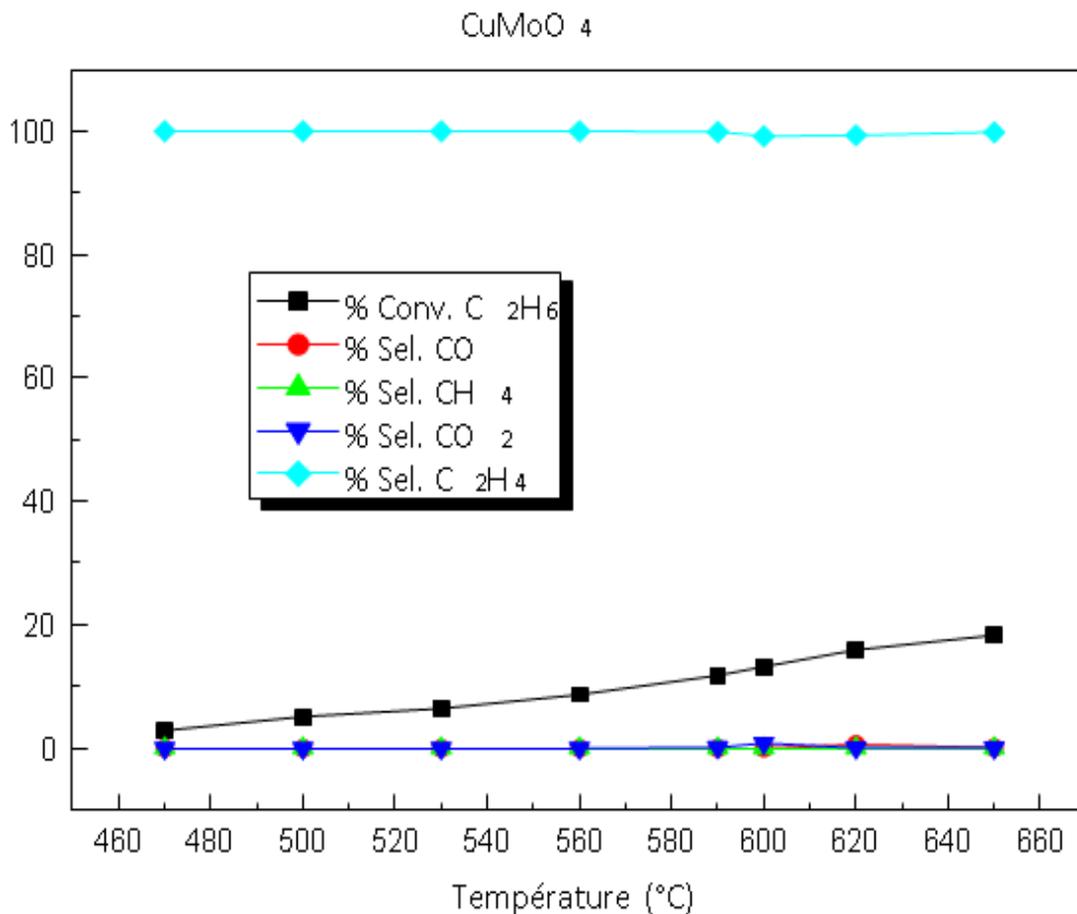


Fig.18 Influence de la température de réaction sur la conversion de l'éthane et la sélectivité en CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄ pour les catalyseurs massiques CuMoO₄

T_c = 550°C, C₂H₆/O₂ = 2.

Les résultats montrent:

- trois catalyseurs actifs et très sélectifs en éthylène. La conversion de l'éthane ne dépasse pas 37%, cette valeur est cependant proche des valeurs rapportées dans la littérature [63]. Quelle que soit la température de réaction (500-650°C), la sélectivité en éthylène reste très élevée et peut atteindre la valeur de 100%. Le craquage n'est pas favorisé sur nos solides, la formation de CH₄ reste pratiquement nulle dans tout le domaine de la température étudié et sur les deux catalyseurs.

- Pour le solide NiMoO₄, le taux de conversion augmente de 3 à 37% lorsque la température de réaction augmente de 500 à 650°C, alors que pour le solide CoMoO₄, le taux de conversion subit une légère augmentation de 19% à 24%, par contre entre 03 et 20% pour le CuMoO₄. La surface des solides, contenant le nickel, semble donc subir une activation progressive, avec apparition de la phase active, quand la température de réaction augmente. Cette activation est probablement liée à la meilleure réductibilité du solide NiMoO₄ comparé à CoMoO₄ et CuMoO₄.

Au cours du test catalytique, la surface de NiMoO₄ doit probablement subir une réduction in situ par le mélange réactionnel avec apparition de la phase métallique active.

Un autre facteur pouvant justifier les meilleures performances du solide à base de nickel est sa plus grande dispersion selon les résultats obtenu par MEB-EDX.

- Quand la température de réaction augmente, on note, sur le catalyseur contenant le cobalt, une variation de la distribution des produits. En effet, sur ce catalyseur, la formation du dioxyde de carbone est favorisée vers 560°C et ce au détriment de l'éthylène. L'évolution de la distribution des produits, lorsque la température de réaction augmente, est une conséquence de l'évolution de la surface du solide. L'oxydation totale de l'éthane, conduisant à la formation des CO₂, se produit sur des sites de type oxyde, alors que la réaction d'oxydation partielle (formation de C₂H₄) nécessite des sites réduits. Il semblerait donc, qu'en présence du mélange réactionnel, les sites actifs du catalyseur subissent in situ des phénomènes d'oxydation-réduction lorsque la température de réaction varie. La formation de CO₂ (24% de sélectivité) uniquement à la température de 560°C ne nous semble pas très justifiée et pourrait être un artefact. Cependant, une oxydation totale sur ce catalyseur est tout à fait compréhensible et pourrait être attribuée à la faible réductibilité.

VI.2.1.2 Evolution de l'activité du catalyseur NiMoO₄ en fonction du temps

Pour vérifier la stabilité du catalyseur NiMoO₄, en fonction de la durée du test catalytique, nous avons suivi l'évolution de ses performances en fonction du temps. Cette étude a été faite à la température de réaction de 650°C avec un rapport C₂H₆/O₂ = 2 pendant une durée de 5 heures. Les courbes de la *Figure 19* illustrent les résultats obtenus.

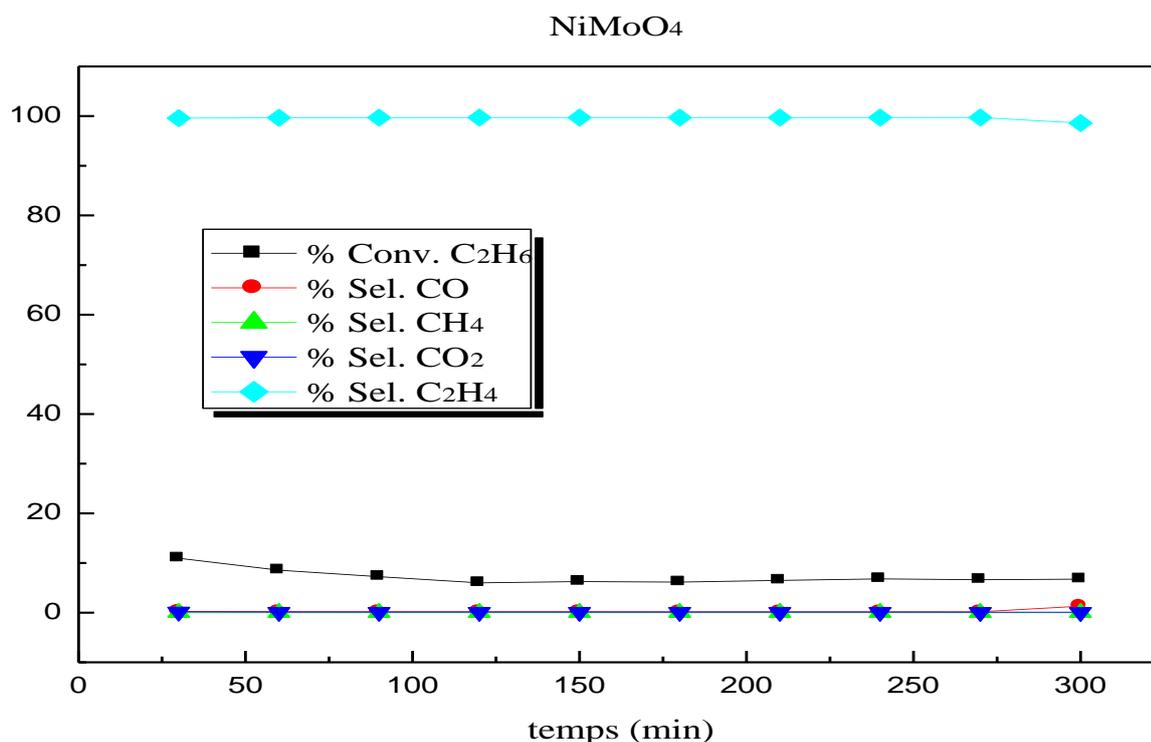


Fig.19 Conversion de C₂H₆ et sélectivités en produits (C₂H₄, CO, CO₂, CH₄) en fonction du temps pour le catalyseur NiMoO₄: Tr = 650°C, C₂H₆/O₂ = 2.

Les résultats obtenus montrent des performances assez stables pendant toute la durée de la réaction avec une conversion de l'éthane de l'ordre de 7% et une sélectivité en éthylène très proche de 100%. On note cependant une conversion de l'éthane plus faible que celle que nous avons observée précédemment lors de l'étude de la réaction en fonction de la température. Cette différence pourrait être interprétée par le fait que lors de l'étude précédente le solide a été mis sous mélange réactionnel à 470°C et que la température a été augmenté progressivement jusqu'à 600°C alors que dans le cas présent, il a été mis en contact du mélange réactionnel directement à la température de réaction de 650°C. L'activation de la surface du solide n'a donc pas été effectuée dans des conditions similaires ce qui aurait entraîné cette différence d'activité.

L'amélioration de l'activité catalytique, observée lorsque la température de réaction augmente, peut être attribuée à une réduction in situ de la surface du solide par le mélange réactionnel au cours du test catalytique.

La variation du rapport C₂H₆/O₂ sur la réactivité du solide massique NiMoO₄ a montré que les meilleures activités, sélectivité et stabilité sont observées dans les conditions stœchiométriques de la réaction C₂H₆ + O₂ (rapport C₂H₆/O₂ = 2).

Conclusion

Des molybdates métalliques massiques et supportés sur la silice ont été synthétisés, caractérisés et testés dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène par l'oxygène de l'air comme oxydant. Les résultats obtenus montrent une structure bien définie avec une surface spécifique importante et réductibilité à plus basses températures pour le système contenant du nickel confirmant une surface riche en Ni pour cette famille. Les mesures d'activité enregistrées révèlent que le support n'a pas une influence remarquable et les meilleurs résultats sont observés sur le molybdate le plus réductible et qui a la plus importante surface spécifique.

Références Bibliographiques

- [1] Speight, J. G, The chemistry and technology of petroleum 4th ed. Taylor and Francis Group, LLC, USA, 2007.
- [2] Pines, H, The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions. Academic Press, New York, 1981.
- [3] Atias JA, Tonetto G, de Lasa H. Catalytic conversion of 1, 2,4-trimethyl- benzene in the CREC riser simulator: an heterogeneous model with adsorption and reaction phenomena. *Ind Eng Chem Res*; 42:4162–73, 2003.
- [4] Connor PO, Verlaan JPJ, Yanik SJ, Challenges. Catalyst technology and catalytic solutions in resid FCC. *Catal Today*, 43:305–131, 998.
- [5] Speight, J.G, The Chemistry and Technology of petroleum, 3nd ed, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [6] DeCroocq, D. Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Hydrocarbons. Editions Technip, Paris. 1984.
- [7] R. Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking: Design, Operation, and Troubleshooting of FCC Facilities, Gulf Publishing Company, Houston, TX, 2000.
- [8] R. Le Van Mao Æ A. et al, Catalytic Cracking of Heavy Olefins. *Catal Lett*, 130:86–92, 2009.
- [9] M. A. Bari Siddiqui et al, Enhancing the Production of Light Olefins by Catalytic Cracking of FCC Naphtha over Mesoporous ZSM-5 Catalyst, *Top Catal*, 53:1387–1393, 2010.
- [10] Sadeghbeigi, R. Fluid Catalytic Cracking Handbook, Second Edition Gulf Publishing Company, Houston, TX. 2001.
- [11] M. Zhen, D. Sheng, Development of Novel Supported Gold Catalysts: A Material Perspective, *Journal of Nano Research*, V. 42, (2010), P. 1-10.
- [12] S.N. Khadzhiev, Nanoheterogeneous Catalysis: A New Sector of Nanotechnologies in Chemistry and Petroleum Chemistry, *Journal of Petroleum Chemistry*, V. 51, (2011), P.1-15.
- [13] N. Crowther, Catalyseurs à base de complexe de platine incorpores dans les murs de silices mesoporeuses périodiques : réactivité en hydrogénation, Thèse de Doctorat, Université de Lyon (France), 2007.

- [14] R. Kamel, Synthèse, caractérisation, et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M = Sr et Ce), Thèse de Doctorat, Université de Autonome de Madrid (Espagne), 2008.
- [15] B. R. Cuenya, Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles : Size, shape, support, composition, and oxidation state effects, *Journal of thin solid films*, V. 518, (2010), P. 3127–3150.
- [16] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, Copyright, 2006.
- [17] D.F.Shriver, P.W.Atkins, *Chimie inorganique*, D. F. Shriver and P.W.Atkins, P 584-586,1999.
- [18] G. Rothenberg, *Catalysis: Concept and green application*, Wiley-VCH, 2008.
- [19] B. Claudel, *La catalyse au laboratoire et dans l'industrie*, Masson et Cie édits. Paris, 1967.
- [20] J.F. Lepage, *Catalyse de contact*, Technip, 1978.
- [21] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, Copyright, 2006.
- [22] S. Chettibi, *Elaboration et correction entre propriétés physiques et l'activité catalytiques des nano agrégats radio lytiques à base de Nickel supporte suroxyde*, Thèse de Doctorat, Université de Mentouri Constantine, 2006.
- [23] G. Rothenberg, *Catalysis: Concept and green application*, Wiley-VCH, 2008.
- [24] M. Zhen, D. Sheng, *Development of Novel Supported Gold Catalysts: A Material*
- [25] J.F. Lepage, *Catalyse de contact*, Technip, 1978.
- [26] A. Queffeuou, *Etude cinétique de la de la dégradation photocatalytiques de composés*.
- [27] M. A. Slasli, *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale*, Thèse de Doctorat, Université de Neuchatel (Suisse), 2003.
- [28] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [29] G. V. Smith, F. Notheisz, *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Elsevier, 2000.
- [30] M. Florea, A.-S. Mamede, P. Eloy, V.I. Parvulescu, E.M. Gaigneaux, *Catalysis Today* 112 (2006) 139–142.
- [31] P. Botella, P. Concepcion, J.M. Lo'pez Nieto, Y. Moreno, *Catalysis Today* 99 (2005) 51–57.
- [32] V.M.Bondareva, T.V.Andrushkevich, E.A.Paukshtis, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 32 (1) (1986) 71.
- [33] M.O.Guerrero-Perez, M.C.Herrera, I. Malpartida, M.A.Larrubia, I.Malpartida, L.J.Alenary, *Catalysis Today*, 133-135 (2008) 919-924.
- [34] S. L. T. Andersson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 1356.

- [35] Catherine Housecroft et Alan Sharpe (trad. André Pousse), *Chimie inorganique*, De Boeck, septembre 2010 (ISBN 978-2-8041-6218-4), p. 730
- [36] Nitrate de Cobalt (archive) *sur www.fr.wikipedia.org*
- [37] SEMMOUD Rahmouna, Extraction du Cuivre(II) par coacervat. MEMOIRE DE MASTER, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEM. ALGERIE, 2016.
- [38] Nitrate de cuivre(II) (archive) *sur www.fr.wikipedia.org*
- [39] A. Becerra, M. E. Iriarte et A. E. Castro-Luna, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 79 (2003) 119.
- [40] R. W. Stevens et S. S. C. Chuang, *J. Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 696.
- [41] I. M. Bodrov et L. O. Apelbaum, *Kinet. Catal.*, 8 (1967) 326.
- [42] S.B. Wang, G.Q. Lu, *Energy Fuels*, 10 (1996) 896.
- [43] E. Ruckenstein, Y.H. Hu, *Appl. Catal, A* 133 (1995) 149.
- [44] O. Dewaele, G.F. Froment, *J. Catal*, 184 (1999) 49.
- [45] J A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. Lopez, R. Gomez. *J Mol Cata A:Chem.*, 145 (1999) 291.
- [46] J. R. Rostrup-Nielsen, J. H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [47] J. Wei et E. Iglesia, *J. Catal.*, 224 (2004) 370.
- [48] M. F. Mark et W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Eds. Engl.*, 33 (1994) 1657.
- [49] J. A. Lercher, J. H. Bitter, W. Hally, W. Niessen et K. Seshan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996) 463.
- [50] K. Bachari, R. Bouarab, O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 11(1) (2001) 85.
- [51] D. Halliche, R. Bourab, O. Cherifi, M. M. Bettahar, *Catal. Today*, 29 (1996) 373.
- [52] J.R. Rostrup - Nielsen et J.H. Bak- Hansen, *J. Catal.*, 38 (1993) 144.
- [54] T. Xiao, T. Suhartanto, A.P.E. York, J. Sloan, M. L.H.Green *Applied Catalysis* 253 (2003) 225-235.
- [55] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, E. Tempesti, *Applied catalysis* 169 (1998) L3-L7.
- [56] Powder Diffraction File International Center for Diffraction Data
- [57] R. Del Rosso, A. Kaddouri, C. Mazzocchia, P. Gronchi and P. C`entola, *Catalysis Letters* 69 (2000) 71-78.
- [58] N. Haddad, E. Bordes-Richard and A.Barama, *Catal. Today*, 126 (2007) 256-263.
- [59] A. Kaddouri, R. Del Rosso, C. Mazzocchia, P. Gronchi and D. Fumagalli, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 66 (2001) 63.78
- [60] Richard A.Nyquist and Ronald O. Kage, *Infrared spectra of inorganic compounds*, academic press, New York, 1971.
- [61] Statistical review of world energy, <http://www.bpamoco.com/worldenergy/>, (juin 2005).

- [62] International Energy Agency, World energy outlook, Paris (France) (2000). [63] A.Kaddouri, R.Anouchinsky, C.Mazzocchia, L.M; Madeira, M.F. Portela, *catalysis today* 40 (1998)201-206

Annexes

Montages des tests catalytiques

1. Montage de décomposition de l'isopropanol

La figure 5 donne un schéma détaillé du dispositif catalytique qui a permis de tester la réactivité des solides. Il est constitué de :

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

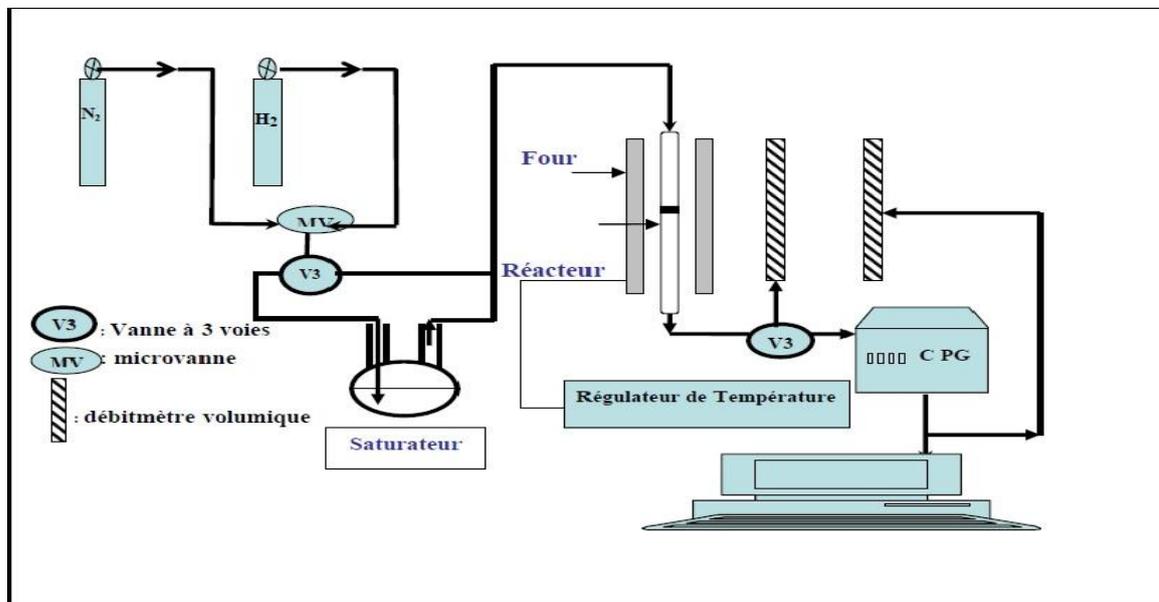


Figure 5. Schéma représentatif du bâti catalytique utilisé pour la réaction de décomposition de l'isopropanol à pression atmosphérique.

Conditions de travail

Une masse de catalyseur préalablement pesée est disposée sur le disque fritté dans le réacteur qui est disposé au centre du four. Le solide est ainsi traité sous azote à 200°C pendant 1 heure. Le débit de l'azote N₂ est fixé à 40ml/min et la vitesse de chauffe utilisée est de 5°C/min.

Le solide est alors refroidi jusqu'à la température de la réaction de début de la réaction 120°C.

Grâce à une vanne à 3 voies, l'azote passe d'abord par le saturateur qui contient de l'isopropanol à 0°C, le mélange "N₂- Isopropanol" passe ensuite sur le lit catalytique du réacteur dont la sortie est directement liée à un chromatographe CPG qui sert à analyser les produits de la réaction. Une analyse est effectuée toutes les 30 minutes par injection automatique. La détection des pics chromatographiques et leur intégration sont effectuées grâce à un intégrateur Shimadzu CR 3 A.

L'analyse des produits de la réaction, prélevés à l'aide d'une vanne d'injection automatique, se fait par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un chromatographe DELSI IGC121 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne remplie en acier inoxydable de type 20% carbowax-chromosorb de longueur 1.8 m et de diamètre 1/8". Pour une température de colonne de 55°C, la durée d'une analyse chromatographique est de 12 minutes.

- Température d'analyse : 55°C
- Température d'injecteur : 150°C
- Température du détecteur : 150°C

Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 0.5l/h.

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse en ligne avec ceux obtenus en injectant les produits purs.

Le traitement d'un chromatogramme nous donne donc, pour un composé i, l'accès à la surface S_i du pic chromatographique correspondant. La proportionnalité, entre le nombre de moles du composé i et la surface S_i du pic correspondant, est obtenu en affectant un facteur D_i à la masse molaire M_i du composé. D_i est le coefficient de sensibilité de Dietz. Pour chaque composé i formé, la relation suivante permet de calculer le nombre de moles correspondant :

$$N_i = S_i / (M_i \cdot D_i)$$

Connaissant n_i pour tous les produits i de la réaction, on peut déterminer la conversion du réactif et les sélectivités et rendements en produit i.

Détermination de la conversion C (%)

Elle correspond au pourcentage d'isopropanol de départ qui a réagi.

$$C (\%) = (\text{nombre de moles transformées du réactif} / \text{nombre de moles initiales}) * 100$$

Avec :

$$\text{Nbre de moles transformées} = \text{Nbre propène} + 2 * \text{Nbre Ether} + \text{Nbre Acétone}$$

$$\text{Nbre de moles initiales} = \text{Nbre de moles transformées} + \text{Nbre de moles restantes}$$

Détermination de la sélectivité (%)

La sélectivité S_i (%) en un produit i est définie comme étant le nombre de moles de réactif transformé en produit i sur le nombre de moles total de réactif *transformé* :

$$S_{\text{propène}}(\%) = (\text{Nbpropène} / \text{Nbre de moles transformées}) * 100$$

$$S_{\text{acétone}}(\%) = (\text{NbAcétone} / \text{Nbre de moles transformées}) * 100$$

$$S_{\text{ether}}(\%) = (2 * \text{NbEther} / \text{Nbre de moles transformées}) * 100$$

2. Montage de la réaction de reformage sec du méthane :

Les différentes réactions d'activation du méthane ont été réalisées à la pression atmosphérique sur le banc catalytique décrit ci-dessous. Le dispositif expérimental a été conçu pour permettre d'étudier le reformage des hydrocarbures en fonction des paramètres tels que la température de réaction, la composition du mélange réactionnel, ...etc.).

Le banc catalytique comporte trois parties principales :

- des bouteilles : CH₄ (99%), CO₂ (99%), O₂ (99%) et He (99%),
- un Réacteur tubulaire en quartz et four vertical de réaction,
- cinq débitmètres massiques (régulateurs) de type BROOKS pour les réactifs (CH₄, CO₂), gaz vecteur (He et Ar) et un pour l'oxydant.
- deux programmeurs de températures connectés à deux thermocouples, l'un interne et l'autre externe au réacteur,
- un voltmètre,
- un Analyseur spectromètre de masse à quadripôle avec microprocesseur,
- deux pompes à vide (Turbomoléculaire et Trivac) pour la chambre d'analyse du spectromètre de masse.

Dans le réacteur catalytique s'effectue l'activation du catalyseur et la réaction RMC.

C'est un tube quartz d'environ 35cm de longueur avec un diamètre interne de 5mm. La masse catalytique diluée dans SiC (masse totale = 150 mg) est disposée sur le disque fritté du réacteur.

L'échantillon est placé approximativement à mi-hauteur du réacteur, de manière à pouvoir être idéalement dans la zone où le gradient de température du four est maximal.

La détection et la quantification des gaz issus de la réaction de conversion du méthane par CO₂ est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de masse. Le spectromètre de masse à quadripôle de la compagnie Leybold, a été utilisé pour analyser les produits et réactifs de la réaction reformage sec du méthane (RMC). Une partie (quelques ml/min) du mélange gazeux à la sortie du réacteur est aspirée par un tube capillaire jusqu'à une zone de vide primaire (créée par la pompe Trivac-Leybold). Ce flux est régulé à l'aide d'une vanne micrométrique avant son entrée dans la zone de vide secondaire (créée par la pompe Turbomoléculaire-Turbovac50).

A chaque instant, le débit des gaz circulant dans le système, à savoir CH₄ (10ml/min), CO₂ (10ml/min) et He (80ml/min), peut être ajusté grâce à des contrôleurs de flux massique de type BROOKS et deux vannes à pointeau.

Conditions opératoires

- le temps de contact est de 0.6 s
- masse totale du catalyseur (catalyseur + SiC) = 50 + 100 = 150 mg
- CH₄ : CO₂ : He : Ar = 20 : 10 : 10 : 50
- T° = 650-800 °C (5°C/min)

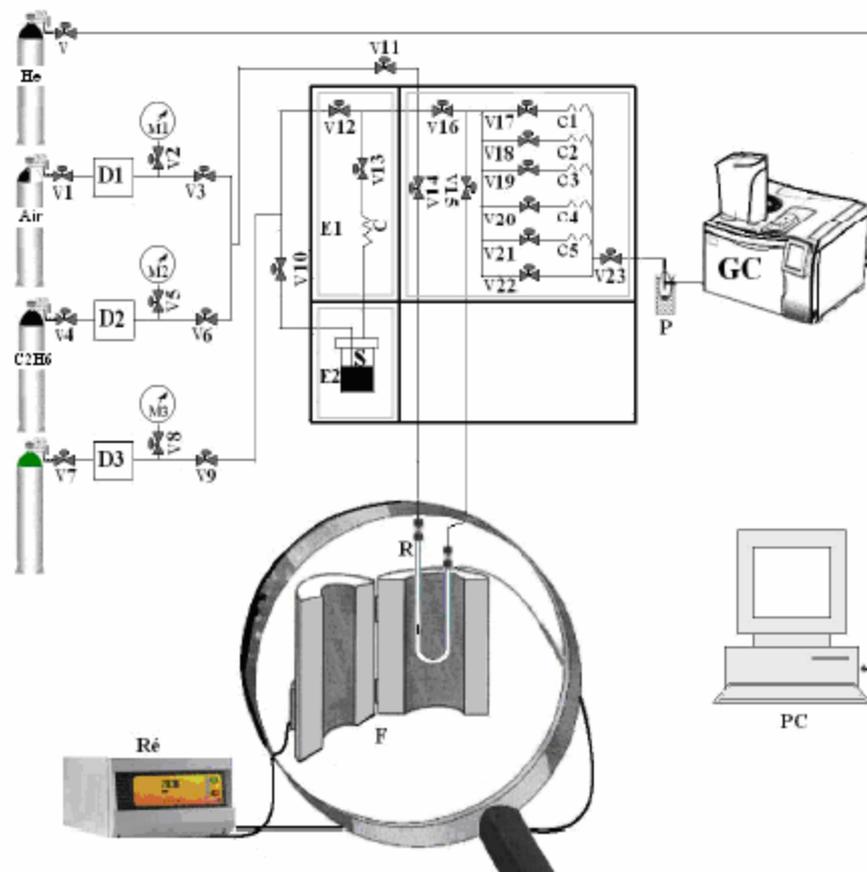


Figure 7. Schéma du bâti catalytique

R : Réacteur contenant le catalyseur

D : Débitmètre

SM : Spectre de masse

S : Saturateur

Ré : Régulateur de la température du four

C : Condenseur

C1, C2,... : Capillaires

V : Vanne

E : Enceintes thermostats

F : Four

P : Piège à eau

Mi : manomètre

Détermination de la conversion C (%) :

La conversion (Conv %) est calculée de la manière suivante :

$$\text{Conv \%} = (\mathbf{nCH_{4i}} - \mathbf{R} \times \mathbf{nCH_{4f}}) \times \mathbf{100} / \mathbf{nCH_{4i}}$$

- nCH_{4i} = nombre de moles du méthane en amont du réacteur.
- nCH_{4f} = nombre de moles du méthane en aval du réacteur.
- Le facteur R est le rapport des teneurs molaires du gaz hélium (gaz inerte) qui représente le diluant catalytique

Afin de quantifier le carbone déposé sur la surface du catalyseur, après chaque expérience, le catalyseur est ré-oxydé sous atmosphère de 2% de O₂/He (débit total 50 mL/min) pendant 30 min.