



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : *Génie Chimique*

Option : *Génie catalytique*

**Étude de la réaction de la déshydrogénation
oxydante du cyclohexane sur des catalyseurs à
base de vanadium**

Par : LARBI Ridha

Encadré par :

Pr. R. ISSAADI

Septembre 2013



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de catalyse sous la direction de Monsieur R.ISSAADI, professeur à l'université de SAAD DEHLFB Blida.

Je tiens tout d'abord à remercier très sincèrement mon encadreur, Monsieur Rachid ISSAADI, pour tous les efforts qu'il a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail, pour sa patience, sa disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils, merci beaucoup Monsieur.

Je voudrais aussi remercier tous les membres de jury, pour l'honneur qu'ils m'ont témoigné en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à Mlle. BENOMAR, Mlle. NAJDI, M.ABIDATE Ismail et M.YEKELF Adel, pour leur aide et encouragements afin que je puisse mener à terme ce travail, et à toutes les personnes des services administratif et technique, pour leur disponibilité, leur aide et leur gentillesse.

Une pensée chaleureuse va également vers mes camarades et amis, notamment Hichem, Mohamed, Ahmed, Meriem et Nabila, avec qui j'ai passé des années agréables.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à ma famille, particulièrement à mes très chers parents, à mon frère et à ma sœur et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Résumé

Des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supportés sur l'oxyde de magnésium MgO et sur une zéolithe faujasite Y sodique sont préparés par la méthode d'imprégnation humide et testés dans la réaction de déshydrogénation oxydante du cyclohexane. Les catalyseurs sont caractérisés par adsorption d'azote, diffraction aux rayons X et par la mesure des propriétés acides et redox en utilisant le test de la conversion de l'isopropanol. On montre que le taux de vanadium sur le support est un facteur déterminant quant aux propriétés acides et redox du catalyseur résultant. Ce résultat a été mis en évidence par la mesure des sélectivités en propène et en acétone dans le test de conversion de l'isopropanol.

Le catalyseur préparé avec 10% en poids de Vanadium déposé sur zéolithe Na-Y présente les meilleures performances dans la déshydrogénation oxydante du cyclohexane. On constate en effet, la formation de cyclohexène avec une sélectivité de l'ordre de 15%, ainsi que la formation de benzène. Cette formation est due principalement aux propriétés redox que développe ce catalyseur. On note également la formation des produits d'oxydation partielle du cyclohexane.

Abstract

Vanadium catalysts supported on magnesium oxide and faujasite Y zeolite were prepared by the wet impregnation method and tested in the oxidative dehydrogenation of cyclohexane. Those catalysts are characterized by nitrogen adsorption, X-ray diffraction and by measurement of acidity using the test of isopropanol conversion. We show that the vanadium ratio loaded is an important and decisive factor for the development of the acidic and redox properties of the resulting catalyst. This result is put into evidence by measuring the selectivities of propene and acetone in the isopropanol conversion test.

The catalyst prepared by impregnation of zeolite with 10 wt% of Vanadium has the best performance in the oxidative dehydrogenation of cyclohexane. We observe the formation of cyclohexene with 15% selectivity; benzene is also formed. This is mainly due to the redox properties of the catalyst. We note also the formation of partial oxygenated products of cyclohexane.

Mots-clés: Déshydrogénation oxydante, Vanadium, Oxyde de Magnésium, Zéolithe V₂O₅/MgO, V₂O₅/Na-Y, Cyclohexane, Cyclohexène.

Table des matières

Introduction générale	3
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I. Introduction :	6
II. La déshydrogénation non oxydante :	6
III. La déshydrogénation oxydante :	7
1) La réaction catalytique :	7
2) Aspects du mécanisme de la réaction catalytique :	8
a) Activation de la liaison C-H :	8
b) Les étapes ultérieures de la réaction :	9
3) La déshydrogénation oxydante du cyclohexane :	10
IV. L'utilisation du vanadium dans la catalyse :	12
1) Utilisation du vanadium dans la déshydrogénation oxydante :	15
2) Le catalyseur V-MgO dans la déshydrogénation oxydante :	16
3) Application des catalyseurs zéolitiques dans la déshydrogénation oxydante :	18
4) Méthodes de préparation de catalyseurs à base d'oxyde de vanadium :	19
V. La structure moléculaire des oxydes de vanadium :	21
1) La structure moléculaire des catalyseurs a base d'oxyde de vanadium :	22
a) Catalyseurs à base d'oxyde de vanadium déshydraté :	23
b) Les espèces d'oxyde de Vanadium dans les réactions catalytiques.....	24
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	25
I. Préparation des catalyseurs à base de vanadium :	26
1) Préparation de support (l'oxyde de magnésium) :	26
2) Imprégnation du vanadium :	26
II. Caractérisation des catalyseurs préparés :	28
1) Étude de l'acidité : Test de conversion de l'isopropanol :	28

2) Diffraction des rayons X sur poudres :	30
3) Infrarouge à transformée de Fourier (FTR) :	31
4) L'adsorption d'azote :	32
III. Tests catalytiques de déshydrogénation du cyclohexane:	38
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	39
I. Résultats du test de conversion de l'isopropanol :	40
II. Caractérisation par diffraction des rayons X :	44
III. Infrarouge à transformée de Fourier (FTR) :	45
IV. L'adsorption d'azote :	46
V. Tests catalytiques de déshydrogénation du cyclohexane:	52
Conclusion générale.....	54
Bibliographies.....	56
ANNEXE 1.....	59
ANNEXE 2	60

Introduction générale

La demande en oléfines augmente sans cesse au cours des dernières années et cette croissance devrait se prolonger dans l'avenir. Actuellement la production des oléfines est réalisée selon trois procédés appliqués industriellement : le vapocraquage, le craquage catalytique de coupes pétrolières et la déshydrogénation catalytique d'alcanes.

La nouvelle technologie de déshydrogénation oxydante catalytique (ODH) peut tout à fait changer la façon dont certains produits chimiques les plus importants sont fabriqués. La conversion d'alcanes tels que l'éthane (sous-produit du pétrole et présent dans le gaz naturel) en oléfines (éthylène, propylène, l' butènes et butadiène) est une demande croissante dans le monde de l'industrie chimique. Les coûts d'exploitation élevés et les questions environnementales ont fait que cette conversion soit rentable sur une très grande échelle.

Par rapport à la méthode classique de vapocraquage de déshydrogénation des alcanes en oléfines et le processus de déshydrogénation catalytique en cours, l'ODH pourrait réduire les coûts, les émissions de gaz à effet de serre et économiser de l'énergie. Des efficacités capitales et opérationnelles sont obtenues par l'abaissement des températures de fonctionnement qui conduisent également à diminuer des opérations de maintenance.

Les alcènes aromatiques, tels que le cyclohexène et le styrène peuvent être formé par la déshydrogénation non oxydante des alcanes correspondants. Les réactions de la déshydrogénation non-oxydative sont endothermiques et conduisent à la formation simultanée de carbone et d'alcanes de poids moléculaire inférieurs, en faisant diminuer les rendements d'alcènes.

La déshydrogénation oxydante (ODH) d'alcanes offre donc une voie potentiellement attractive pour l'obtention des alcènes, car la réaction est exothermique et permet d'éviter les contraintes thermodynamiques de la déshydrogénation non oxydante et en formant de l'eau comme sous-produit. En outre, les dépôts de carbone pendant l'ODH sont limités ce qui conduit à une activité catalytique stable. Toutefois, le

rendement en alcènes obtenus par l'ODH sur la plupart des catalyseurs est limité par l'apparition des produits d'oxydation et de combustion.

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés aux catalyseurs à base de vanadium déposé sur un support basique. Le choix de la réaction modèle est la déshydrogénation du cyclohexane. Nous avons structuré notre travail comme suit :

- Dans un premier chapitre, nous présentons l'étude bibliographique relative à la réaction de déshydrogénation non oxydante et oxydante des alcanes et aux catalyseurs étudiés dans cette réaction.
- Dans un deuxième chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales suivies pour l'élaboration des masses catalytiques ainsi que et les différentes techniques de caractérisations utilisées.
- Les résultats de nos travaux ainsi que leurs discussions sont rapportés dans le troisième chapitre.
- Enfin nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous rappelons les principaux résultats auxquels nous sommes arrivés ainsi que des recommandations pour la poursuite de ce travail.

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons une vue générale sur la déshydrogénation non oxydante des alcanes, ses conditions opératoires et leurs inconvénients, après une présentation générale du problème, nous citons les principaux résultats trouvés dans la littérature concernant la déshydrogénation oxydante des alcanes. Ainsi, nous rappellerons les principales données de la littérature concernant la déshydrogénation oxydante du cyclohexane et les principales considérations concernant le mécanisme réactionnel impliqué dans la déshydrogénation oxydante des alcanes. Enfin, nous présentons un aperçu bibliographique sur les propriétés catalytiques du vanadium dans la déshydrogénation oxydante des alcanes.

II. La déshydrogénation non oxydante :

Les alcènes sont une matière première importante pour l'industrie pétrochimique. Les plus anciens procédés industriels pour leur production sont le vapocraquage d'hydrocarbures lourds tels que le naphta et le craquage catalytique dans le raffinage du pétrole. Les alcanes sont la matière première pour les procédés industriels les plus récents. Ils utilisent des catalyseurs du type Pt-Sn/Al₂O₃ ou Cr₂O₃/Al₂O₃ pour la déshydrogénation directe de l'alcane ce qui est dans le cas du propane :



Pour cela on a $\Delta H = 124 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta G = 86 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 25°C. A 700°C, $\Delta H = +130 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta G = -6.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1). Cette réaction est endothermique et sa conversion est limitée par l'équilibre thermodynamique. Des températures de réaction supérieures à 600 °C sont nécessaires pour obtenir 50% de conversion du propane et de l'équilibre de la réaction correspondant à l'éthane à une température de 700 °C est nécessaire. A ces températures élevées, le craquage de l'hydrocarbure peut également se produire ce qui réduit la sélectivité de la réaction. Mais le plus important encore, c'est le dépôt de coke qui entraîne une diminution de l'activité du catalyseur et une régénération fréquente est alors nécessaire. Un autre problème est la nécessité de fournir de la chaleur à la réaction à des températures élevées ce qui fait augmenter l'énergie de processus et exige un capital important.

Un bon nombre d'obstacles avec la déshydrogénation directe pourraient être surmontés si en pouvait oxyder le dégagement d'hydrogène pour produire de l'eau.

III. La déshydrogénation oxydante :

1) La réaction catalytique :

Il y a eu beaucoup d'intérêt au sein de la dernière décennie dans le développement de catalyseurs appropriés pour la déshydrogénation oxydante des alcanes en alcènes. Idéalement, ces catalyseurs doivent être actifs à basses températures. Ils doivent aussi activer seulement la liaison C-H de l'alcane et ne devraient pas favoriser l'oxydation des alcènes produits. Pour la déshydrogénation oxydante des alcanes, une grande variété des oxydes de métaux a été testée. Le tableau I.1 suivant donne un aperçu sur les catalyseurs étudiés dans la déshydrogénation oxydante.

Tableau I.1 : Catalyseurs utilisés dans la réaction de la déshydrogénation oxydante.

Réaction	Catalyseur	Réf.
Déshydrogénation oxydante de propane et de l'éthane	VOx/Al ₂ O ₃	(2)
Déshydrogénation oxydante du n-butane	(TiO) ₂ P ₂ O ₇	(3)
Déshydrogénation oxydante de cyclohexane	Co (II)-Y zeolites	(4)
Déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzene	V/MgO	(5)
Déshydrogénation oxydante de propane	Mg-V/Mo	(6)
Déshydrogénation oxydante de cyclohexane	VOPO ₄	(7)
Déshydrogénation oxydante de cyclohexane et de cyclohexene	AuPd/TiO ₂	(8)
Déshydrogénation oxydante de l'éthane	Fe, Co, Ni, et Cu oxyde/K-Y zeolites	(9)
Déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzene	FeAl, FeTi, FeZr	(10)
Déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzene	VOx/SiO ₂	(11)
Déshydrogénation oxydante des alcanes	V/MgO	(12)
Déshydrogénation oxydante du Cyclohexane	NdVO ₄ , Mg ₃ (VO ₄) ₂ et V-Mg-O	(13)
Déshydrogénation oxydante du Cyclohexane	alumina- oxyde de vanadium nanolithes	(14)
Déshydrogénation oxydante du Cyclohexane	Mg ₃ (VO ₄) ₂	(15)
Déshydrogénation oxydante de l'isobutane	Oxyde de Cr-V -Nb	(16)

La plupart des études sur ces catalyseurs ont commencé avec le but de la découverte de facteurs favorisant de ce que l'on croyait être une réaction secondaire dans le couplage oxydant du méthane, notamment, la déshydrogénation oxydante de l'éthane.

Pour l'ensemble des catalyseurs, il est généralement constaté que la sélectivité pour le produit d'alcène est inversement proportionnelle à la conversion tandis que la sélectivité des produits de combustion est directement liée à la conversion. On suggère qu'un mécanisme de type série de réaction domine dans lequel l'alcène est le produit de la réaction principale au début de la réaction tandis que les oxydes de carbone sont produits en grande partie à partir de l'oxydation ultérieure de l'alcène. Pour la plupart des catalyseurs, les produits générés sont les alcènes, les oxydes de carbone et des produits de craquage. Dans certains cas, des hydrocarbures oxygénés comme les aldéhydes et les acides, sont produits. Peu de catalyseurs ont été trouvés se désactiver de manière significative en raison d'un dépôt de coke. Cela peut être attribué à la probabilité que l'excès d'oxygène est présent pour éviter toute accumulation de carbone sur les catalyseurs. Coma et al. (17) ont observé la désactivation vraisemblablement due à une formation de coke sur le catalyseur dans des conditions réactionnelles dans lesquels la conversion totale de l'oxygène a eu lieu. Burch et al. (18) ont également observé une certaine désactivation significative, mais encore une fois dans des conditions pauvres en oxygène (19).

2) Aspects du mécanisme de la réaction catalytique :

a) Activation de la liaison C-H :

Kung et ses collègues (20) ont comparé les taux relatifs de la réaction d'ODH de différents alcanes sur un catalyseur V-Mg-O, les alcanes testés sont 2-méthyl-propane, n-butane, le propane et l'éthane. Ils montrent que la vitesse de la réaction à 500 °C diminue dans l'ordre 2-méthyle-propane > n-butane > propane > éthane.

Les énergies de Liaison C-H sont connues pour varier selon la position de l'atome de carbone dans l'hydrocarbure. Ils diminuent dans l'ordre primaire > secondaire > tertiaire. Les taux de réaction d'alcane sont en parallèle avec la force de leurs liaisons C-H. Le 2-méthyle-propane qui a un carbone tertiaire réagit plus

rapidement tandis que l'éthane qui ne dispose que de carbones primaires réagit plus lentement.

Mamedov et Corberh (21) ont comparé l'efficacité des réactions de plusieurs auteurs et ont constaté également que le taux de conversion d'alcanes augmente avec le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne hydrocarbonée. Ces résultats sont cohérents avec leur affirmation selon laquelle l'étape de la réaction limitante est la rupture de la première liaison C-H.

b) Les étapes ultérieures de la réaction :

La réaction de l'alcane avec le catalyseur peut conduire à un radical alkyle adsorbé et/ou un alcène à la surface du catalyseur. Le groupe de Kung (12) a proposé que les deux procédés concurrents impliquant l'alkyle adsorbé ou l'alcène, comprennent l'étape de détermination de sélectivité. Dans le cas d'une espèce d'alkyle adsorbée, les procédés concurrents sont la rupture d'une liaison C-H pour former un produit de déshydrogénation ou la formation d'une liaison C-O pour former des produits contenant de l'oxygène tels que les composés oxygénés ou des oxydes de carbone (voir schéma 1 de la figure **I.1**). Si l'espèce adsorbée est un alcène, les procédés concurrents sont sa désorption ou encore son oxydation pour former une liaison C-O et par la suite les produits contenant l'oxygène (voir schéma 2 de la figure **I.1**).

schéma 1:

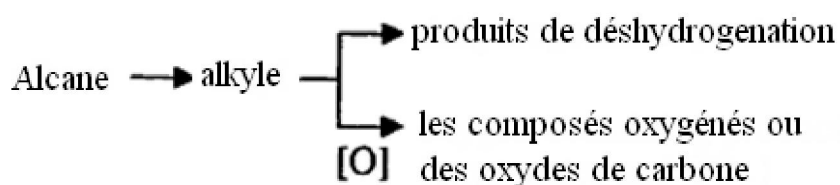


schéma 2:

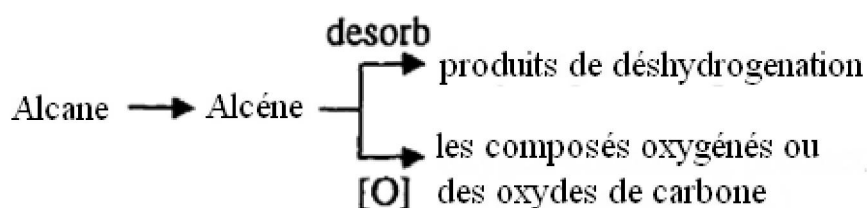


Figure I.1 : les étapes déterminantes de la sélectivité

3) La déshydrogénation oxydante du cyclohexane :

La réaction étudiée dans notre cas est la déshydrogénation oxydante du cyclohexane, cette réaction a reçu un minimum d'attention par rapport aux études consacré pour l'ODH de l'éthane du propane et du butane. D'habitude les majeurs produits de cette réaction sont le benzène et le cyclohexène (voire figure I.2). Comme le cyclohexane est produit industriellement à partir du benzène par hydrogénation, on ne s'intéresse donc pas à cette voie de réaction (production de benzène).

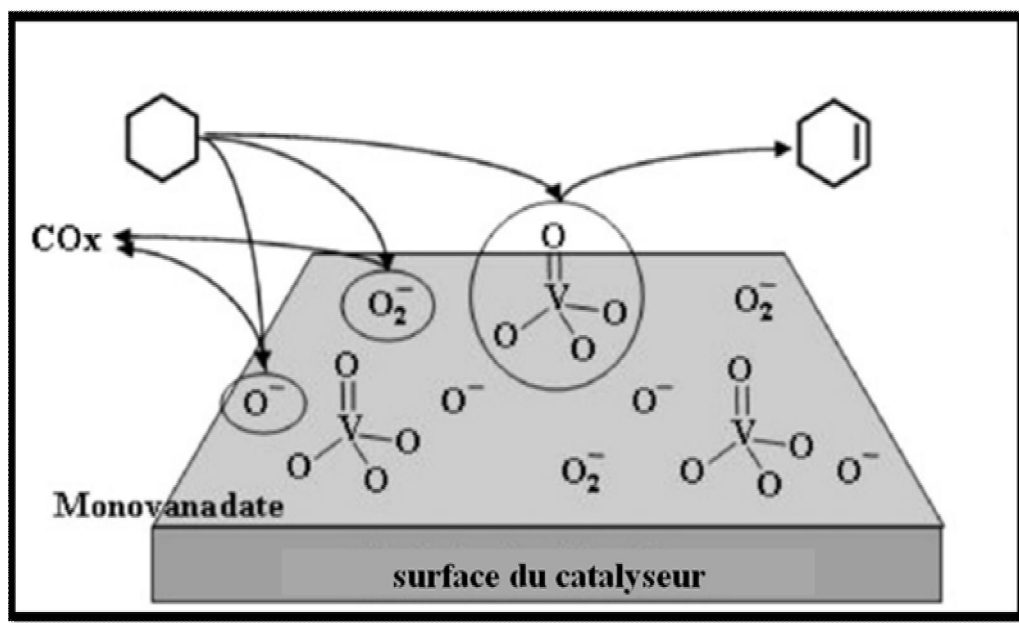


Figure I.2 : mécanisme de la réaction d'ODH du cyclohexane en présence d'un catalyseur à base de vanadium

Le cyclohexène peut être obtenu par deux procédés comme le montre la figure I.3. Le premier est le processus commercial de l'hydrogénation du benzène en cyclohexène, qui souffre de plusieurs problèmes : une faible conversion (53%) et une sélectivité minimale (60%) (22). L'autre processus est la déshydrogénation conventionnelle du cyclohexane, et comme la réaction de déshydrogénation du cyclohexane en benzène est thermodynamiquement favorable, ce processus résulte une importante conversion (96%) et une sélectivité trop élevée en benzène. Vu les inconvénients de ces deux procédés et l'importance du produit (cyclohexène), l'ODH du cyclohexane reste une bonne voie à explorer. En effet, le cyclohexène est un intermédiaire réactionnel de grande importance industrielle. Il est utilisé comme intermédiaire dans la production de l'acide adipique ou encore dans la synthèse du

Nylon 6.6, son hydratation en cyclohexanol est bénigne sur l'environnement, est peut être un bon remplaçant de la réaction traditionnelle de l'oxydation du cyclohexane (24).

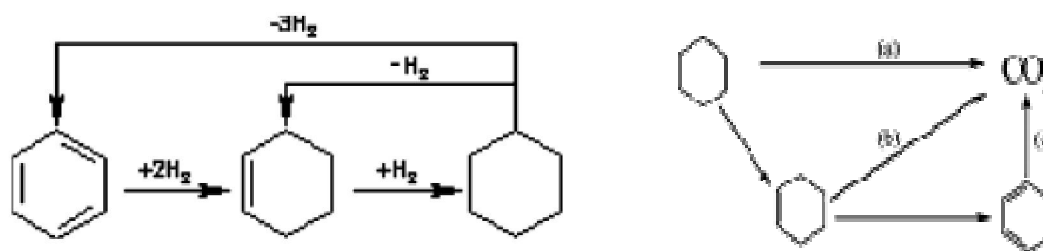


Figure I.3 : différent voies possibles de la production du cyclohexene

La déshydrogénation oxydante du cyclohexane a été étudiée sur différents catalyseurs à base de vanadium par de nombreux auteurs.

M. C. KUNG et H.H. KUNG (12) ont effectué des tests à $440^{\circ}C$ et à $484^{\circ}C$ sur deux catalyseurs 40V-MgO (constitué de 40% de V_2O_5 et 60% de MgO) et 60V-MgO (constitué de 60% de V_2O_5 et 40% de MgO). Les résultats obtenus ont montré la formation du benzène, des oxydes de carbone (CO_x) et du cyclohexene, ce dernier est obtenu comme produit principal.

Les mêmes auteurs ont refait la réaction de l'ODH du cyclohexane et l'ODH de butane sur deux différents catalyseurs (le $NdVO_4$ et l'oxyde mixte V-Mg-O). Ils ont remarqué que le comportement des deux catalyseurs est différent : le V-Mg-O s'est comporté de la même façon dans les deux réactions mais le $NdVO_4$ s'est comporté d'une façon différente. Ils ont conclu que la différence de caractère des deux catalyseurs est due à leur dissemblance au niveau de capacité d'oxydation (13).

Hany M. AbdelDayem et al (54) ont étudié la déshydrogénation oxydante du cyclohexane en cyclohexene sur des catalyseurs à base de nickel dopé pas des métaux rares (cérium). Ils ont pu obtenir des taux de sélectivité importants (80%) mais le taux de conversion était très faible (5%). Ils ont conclu que le dopage du support utilisé ($\gamma-Al_2O_3$) avec le cérium peut aider a une bonne dispersion de la phase active (Ni), et donc peut conduire a une bonne sélectivité.

IV. L'utilisation du vanadium dans la catalyse :

L'utilisation non-métallurgique la plus dominante du vanadium est en catalyse, et qui représente 5% de la fabrication annuelle de vanadium (25). Le Tableau I.2 résume une partie des processus catalytiques industriels basés sur les oxydes de vanadium.

Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium sont utilisés dans la fabrication d'importants produits chimiques (Par exemple, l'acide sulfurique, l'anhydride phtalique) et à la réduction des polluants de l'environnement (Par exemple l'oxydes d'azote à partir de fumée de gaz des grandes usines). Il est l'oxyde métallique le plus utilisé en catalyse. En plus, concernant la production scientifique 10 à 15% du nombre total des documents dans le domaine catalytique à base de métaux de transition se concentrent sur l'oxyde de vanadium. La figure I.4 donne un aperçu de l'importance du vanadium comparé aux autres métaux dans le domaine de la recherche catalytique.

Tableau I.2 : les procédés catalytiques industriels utilisant les oxydes de Vanadium (25)

Processus Industrielle	Catalyseur
Oxydation du SO ₂ en SO ₃ dans la production de l'acide sulfurique	V ₂ O ₅
Oxydation du benzène maléique anhydride	V ₂ O ₅
L'oxydation du naphtalène en phtalique anhydride	V, oxydes Mo
L'oxydation du butène en phtalique anhydride	V, P oxydes
Oxydation de o-xylène en phtalique anhydride	V, Ti oxydes
La réduction sélective des NO _x avec NH ₃	V ₂ O ₅ / BO ₃ / TiO

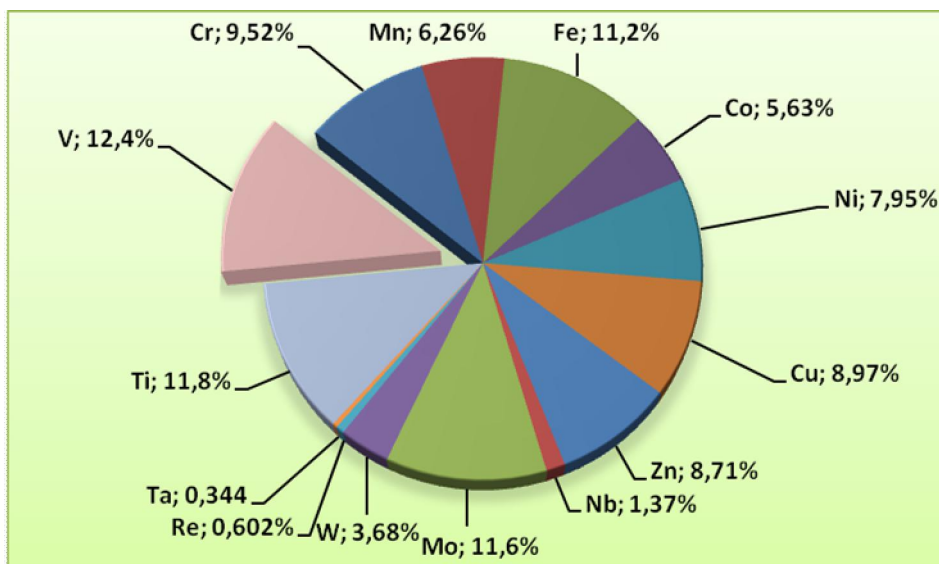


Figure I.4: Vue d'ensemble de l'importance de vanadium dans le domaine des catalyseurs oxydo-métalliques supportés (basé sur la littérature consulté entre 1960 -2005) (19).

La plupart des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium sont constitués d'une phase oxyde de vanadium déposé sur la surface d'un support oxyde tel que MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 . Supporter un oxyde de métal sur une surface d'un autre oxyde était initialement proposé pour améliorer l'activité catalytique de la phase active de l'oxyde de métal par le gain en surface spécifique et en force mécanique (26). En effet, le support est considéré comme une substance inerte qui génère une surface élevée pour porter l'oxyde de métal actif et améliorer la force mécanique du catalyseur. Cependant, au cours des dernières deux décennies, les scientifiques qui travaillent sur les catalyseurs ont montré que l'activité et la sélectivité des catalyseurs supportés par un oxyde métallique sont significativement affectées par les propriétés du support oxyde. Cet aspect est connu sous le nom « d'effet ou d'interaction support-oxyde métallique ». Toutefois, l'origine et le mécanisme du fonctionnement de ces interactions ne sont pas toujours clairs.

La base des performances catalytiques des oxydes de vanadium est la variabilité géométrique et électronique de la structure de la surface d'oxyde de vanadium. Une connaissance fondamentale sur la chimie des oxydes de vanadium supportés est d'une importance majeure dans la catalyse.

Le tableau I.3 donne une vue générale sur les réactions catalysées par les oxydes de vanadium comme phase active.

Table I.3 : Réactions catalysés avec des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium (27)

Oxydation sélective des alcanes et alcènes
Réduction catalytique sélective des NO_x avec NH₃
Oxydation d'o-xylène en phthalic anhydride
Ammonoxidation d'aromatiques et méthylaromatiques
Oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde
Oxydation de SO₂
Décomposition de l'isopropylalcool
Oxydation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques
La photo-oxydation de CO
Photo-isomérisation de butène
oxydation partiel du méthane en formaldéhyde
Oxydation de H₂S
Oxydation sélective de 4-methylanisole
Sélectif oxydation de p-méthoxytoluène
Alkylation d'aldehydes avec méthanol
Couplage oxydatif de méthane
Oxydation total du benzène
Deshydrocyclodimerisation de l'iso-butène toxylène
Polymérisation des oléfines
Oxydation sélective des alcanes avec peroxydes
déshydrogénation Oxydatif des alcanes
Isomérisation de m-xylene
Epoxydation d'alcènes Avec peroxydes
Hydroxylation de phénol
La conversion directe de méthane aromatique

1) Utilisation du vanadium dans la déshydrogénation oxydante :

L'étude bibliographique sur l'ODH montre une intense concentration sur les catalyseurs à base de vanadium. Ce dernier s'avère être un élément bien établi dans la gamme des catalyseurs commerciaux utilisés dans l'oxydation partielle d'hydrocarbures : le meilleur procédé commercial connu étant probablement l'oxydation sélective du n-butane en anhydride maléique qui utilise un catalyseur à base de d'oxydes mixtes de vanadium et de phosphore V-P-O.

Albonetti et al. (28) ont comparé les performances des catalyseurs rapportés dans la littérature et ont affirmé que le vanadium et à un degré moindre le molybdène sont présents dans tous les meilleurs catalyseurs de l'oxydation sélective des alcanes. Ces derniers maximisent la productivité et le rendement à des températures minimales.

Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium semblent avoir une spécificité pour l'activation de la liaison C-H des alcanes et dans certains cas pour l'insertion d'oxygène dans la molécule activée. Mamedov et Corberh (21) ont publié une revue approfondie des nombreuses formulations de catalyseurs contenant du vanadium testées pour la déshydrogénation oxydante d'alcanes légers.

L'oxyde de vanadium (V_2O_5) est lui-même actif mais sa sélectivité est faible. Les propriétés catalytiques de vanadium peuvent être améliorées en le déposant sur des supports tels que la silice, l'alumine et l'oxyde de titane. Pour les catalyseurs supportés sur l'alumine et de silice, il a été constaté qu'une faible couverture de l'oxyde de vanadium était plus sélective pour la production des alcènes (29) ce qui suggère que les sites vanadium devraient être isolés idéalement les uns des autres d'où un intérêt grandissant de l'utilisation de supports microporeux tels que les zéolithes (29), les aluminophosphates (30) et les heteropolyoxometalates (31). Dans la plupart des cas, ces matériaux contenaient au moins un métal de transition tel que le vanadium. Il était prévu que les structures ordonnées des matériaux microporeux pourraient offrir une matrice appropriée pour isoler les molécules métalliques (28). Selon l'étude de Mamedov et Corberan (28), plusieurs systèmes d'oxydes métalliques binaires ont été étudiés, tels que les phosphates de vanadium, vanadium antimonates, vanadium-oxyde d'étains et les vanadates de métaux de transition. Des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium à composants multiples ont été également examinés et qui contiennent des métaux tels que le bismuth, le cobalt, l'antimoine, le nickel, le niobium, le molybdène, le chrome et l'étain. D'un autre côté, Divers vanadates alcalins ont été étudiées comprenant

le lithium, le potassium, le magnésium et le baryum. Les vanadates de magnésium ont reçu le plus d'attention de tous les vanadates alcalins. Kung et ses collègues (32), Sam et al. (33), Bhatta charyya et al. (34), Burch et Crabb (18), Coma et al. (17), Delmon et ses collègues (35), et Gao et al. (36) ont tous faits des études approfondies sur les vanadates de magnésium (Mg-V-O).

Kung et ses collègues (32,37) ont été les premiers à démontrer les impressionnantes sélectivités en alcènes des catalyseurs Mg-V-O dans la déshydrogénation oxydante du n-butane et du propane. Pour le n-butane, ils ont rapporté une sélectivité en butène de 55% avec une conversion de 30%. Peu d'autres catalyseurs ont ainsi concurrencé les performances du catalyseur Mg-V-O et c'est probablement ce constat qui a suscité l'intérêt d'autres chercheurs pour ce catalyseur.

2) Le catalyseur V-MgO dans la déshydrogénation oxydante :

Les deux oxydes MgO et V₂O₅ ont été testés comme catalyseurs dans des conditions réactionnelles similaires, dans la déshydrogénation oxydante du propane (37). Il a été constaté que V₂O₅ était actif avec une conversion de 22% mais sa sélectivité pour le propène n'était que de 18%. D'autre part, MgO est moins actif avec une conversion de 8% mais avec une plus grande sélectivité de 33%.

Il est possible d'obtenir des vanadates de magnésium (Mg-V-O) par calcination d'un mélange physique de MgO et de V₂O₅ mais les temps de calcination longs et des températures élevées sont nécessaires (38). La phase Mg-V-O est formée d'une structure de cristal unique qui dépend des proportions des matières de départ. Les phases Mg-V-O formées sont le magnésium orthovanadate Mg₃V₂O₈, magnésium pyrovanadate Mg₂V₂O₇ et le magnésium metavanadate MgV₂O₆.

La structure de la phase de l'orthovanadate de magnésium et de pyrovanadate de magnésium est illustrée par la figure I.5 (39).

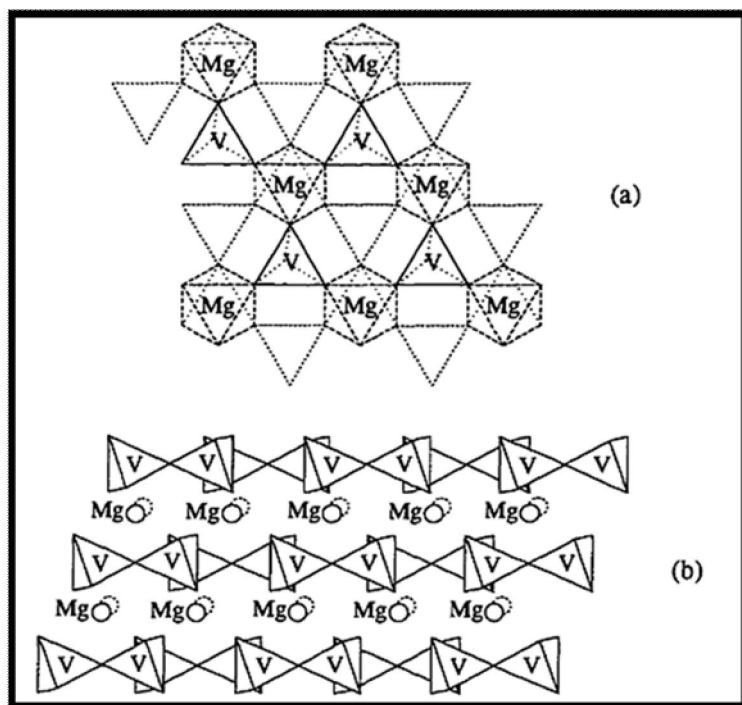


Figure I.5 : structures de l'orthovanadate de magnésium (a) et du pyrovanadate de magnésium (b) (39)

Par rapport au procédé de calcination, les vanadates de magnésium sont produites de manière plus efficace par imprégnation d'un composé contenant du magnésium avec un composé contenant du vanadium en solution. Les précurseurs de magnésium souvent utilisés sont l'oxyde de magnésium, le nitrate de magnésium et de magnésium oxalate. Certains précurseurs de vanadium communs incluent le metavanadate d'ammonium, et l'oxalate de vandyl. Les composés choisis sont mélangés une solution aqueuse à pH contrôlé. L'eau est lentement évaporée et la pâte obtenue est séchée.

Le principal avantage de la méthode d'imprégnation dans la préparation des vanadates de magnésium est que les températures de calcination d'environ 550 °C et des temps de calcination courtes (3-6 h) sont nécessaires. Les phases de vanadate de magnésium présentes dans le catalyseur final dépendent principalement du rapport de départ du magnésium et du vanadium utilisé. Toutefois, les contaminants dans les solutions de départ, la température de calcination et peut-être d'autres facteurs dans la procédure de préparation peuvent tous influencer sur les phases présentes dans le catalyseur final. Corma et al. (38) ont montré que les concentrations de surface de magnésium et de vanadium peuvent varier de la concentration globale en fonction des

précurseurs de magnésium et de vanadium utilisés dans la procédure d'imprégnation et de leurs concentrations relatives.

3) Application des catalyseurs zéolitiques dans la déshydrogénation

oxydante :

Les zéolites constituent une classe bien définie d'aluminosilicates cristallins. Elles possèdent des structures tridimensionnelles formées par l'arrangement de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ liés par des atomes d'oxygène pontant (figure I.6). Une des caractéristiques principales de ces solides réside dans le développement de pores de taille régulière dans le domaine microporeux ($< 2 \text{ nm}$). Ils se placent dans la catégorie des catalyseurs acides. L'attention des chercheurs s'est donc concentrée sur leurs propriétés catalytiques et acides dans les réactions acido-basiques et leurs propriétés redox dans les réactions d'oxydoréduction.

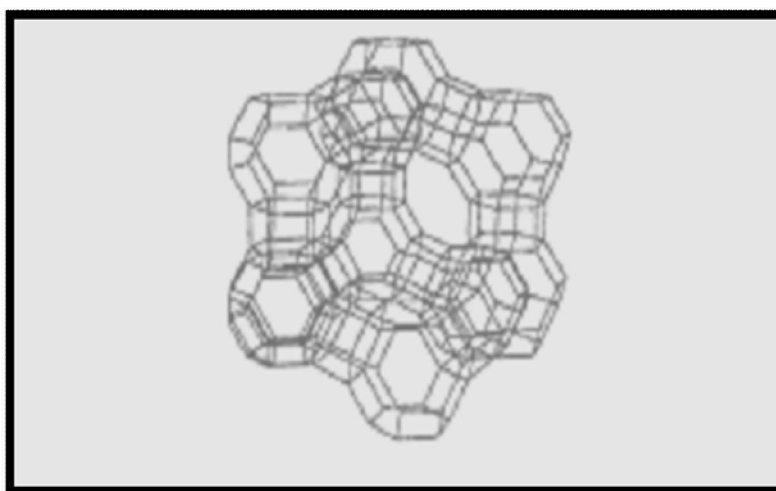


Figure I.6 : Structure d'une zéolite (faujasites (X, Y))

K. M. Minachev et al (40) ont étudié la déshydrogénation oxydante de plusieurs alcanes aromatiques avec différents types de zéolites. Ils ont montré entre autres qu'elles sont plus ou moins actives dans la réaction d'ODH. En fait l'effet de la structure de la zéolite joue un rôle important sur l'orientation de la réaction. Selon la littérature, les zéolites Na-Y cause une intense oxydation du cyclohexane cependant quand des métaux de transition sont introduites dans cette zéolite, une ODH en benzène prend place avec une oxydation intense toujours.

4) Méthodes de préparation de catalyseurs à base d'oxyde de vanadium :

Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium peuvent être préparés via plusieurs méthodes. L'imprégnation est la technique de préparation la plus simple et qui est largement utilisée.

L'imprégnation est un terme qui désigne une procédure par lequel un certain volume d'une solution aqueuse ou non-aqueuse contenant du vanadium est mis en contact d'un oxyde inorganique.

Il existe deux procédures d'imprégnation qui peuvent être distinguées. Si le support est dopé en excès de quantité de solution, le processus est appelé imprégnation humide. Un contrôle plus rigoureux sur la déposition de l'oxyde de vanadium est obtenu avec la technique appelée imprégnation sèche. Le support est mis en contact avec une solution d'une concentration appropriée correspondante au maximum à la quantité de volume poreux total du support. Ça permet un contrôle plus précis de la concentration de l'oxyde de vanadium actif sur le support. Cependant, le chargement maximum obtenu en une seule imprégnation est limité par la solubilité du réactif et si nécessaire plusieurs imprégnations consécutives doivent être appliquées.

L'oxyde de vanadium V_2O_5 a une faible solubilité dans les solutions aqueuses et non-aqueuses. On préfère la préparation leurs catalyseurs à base d'oxyde de vanadium par imprégnation du support soit avec une solution aqueuse de NH_4VO_3 par exemple ou encore une solution aqueuse de NH_4VO_3 au quelle on ajoute de 'acide oxalique dissous dans l'eau.

Le processus d'imprégnation est suivi par un séchage et une calcination à 450 - 550°C durant laquelle l'oxyde de vanadium est chimiquement formé et ancré sur le support.

Cette préparation est illustrée par la figure I.7. L'acide oxalique est ajouté à la solution d'imprégnation. On obtient une solution bleu profonde qui contient le $NH_4)_2VO(C_2O_4)_2$ ou le vanadium est à l'état d'oxydation 4+ [41]. L'avantage de ce procédé est qu'une quantité de NH_4VO_3 plus importante peut être dissoute du fait que la solubilité de ce dernier dans l'eau est faible (0.5215 g/100 ml dans de l'eau froide). L'acide oxalique agit comme un agent réducteur dont résulte la formation de V^{4+} . L'interaction de ce complexe ionique d'oxalate avec le support (noté S) peut avoir lieu via une réaction d'échange d'ions comme expliqué et décrit par Klimove et al. (42) dans le cas de l'oxalate de molybdène. On peut écrire alors la réaction suivante :



Comme l'absorption de ces complexes est réalisée à partir d'une solution acide avec un $\text{pH} < 2$, la surface des groupements hydroxyle est protonnée et la surface du support devient chargée positivement selon la réaction :



La réaction de substitution de ligand peut maintenant prendre lieu via des mécanismes d'échange d'ions. Cette réaction implique l'échange des ligands du complexe de métal avec les groupements fonctionnels du support selon la réaction :

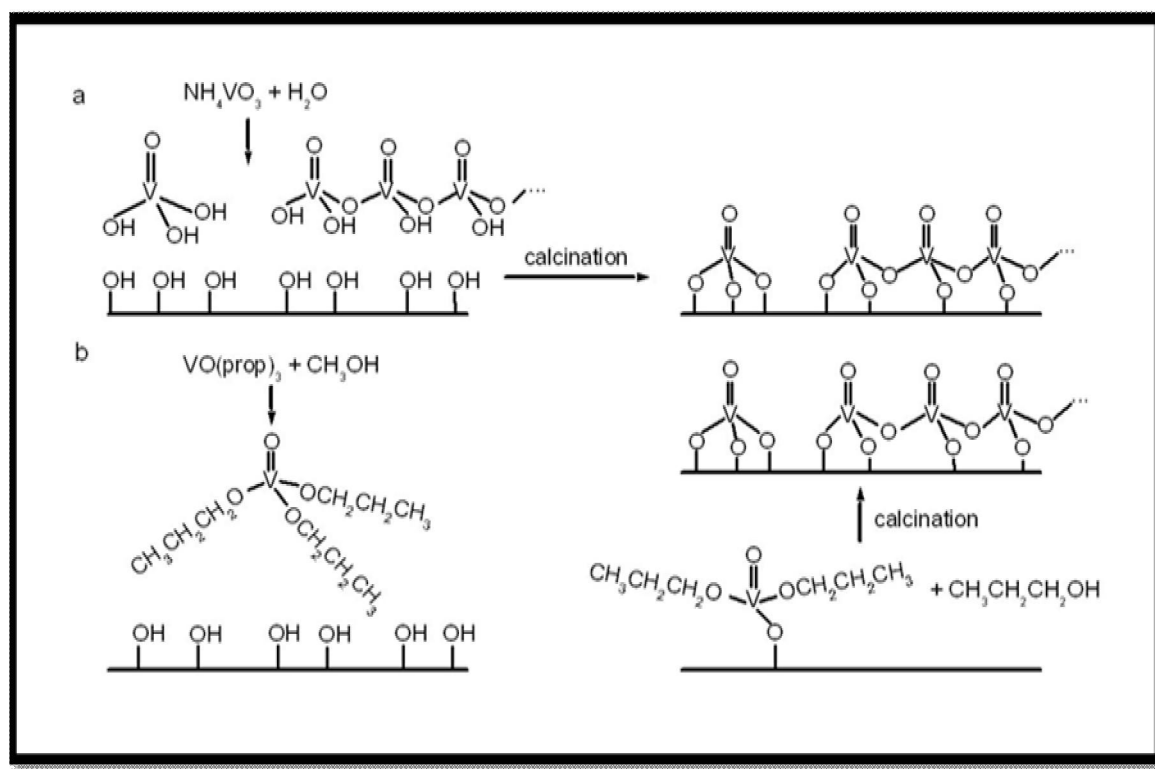
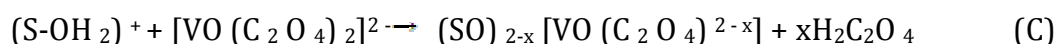


Figure I.7 : méthodes de synthèse pour la préparation de catalyseurs à base de vanadium. (A) Imprégnation avec une solution aqueuse de NH_4VO_3 , suivie d'une calcination. (B) Imprégnation avec une solution de $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ dans du méthanol, suivie de la libération de propanol et d'une calcination.

Les méthodes d'imprégnation en milieu non aqueux utilisent par exemple des précurseurs de vanadium du type vanadyl acétylacétonate ($\text{VO}(\text{acac})_2$) ou encore

$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ou $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ dissous dans le méthanol ou un autre solvant organique (43) tel que illustré par le schéma (b) de la figure précédente.

V. La structure moléculaire des oxydes de vanadium :

Les oxydes de vanadium supportés ont montré des propriétés chimiques et électroniques entièrement différentes de ceux trouvées pour le vanadium pentoxyde (V_2O_5) non supporté, en solution aqueuse ou à l'état solide. Le Vanadium a la configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$. Les états principaux d'oxydation sont +2, +3, +4 et +5.

Le vanadium peut être présent en coordination tétraèdre (VO_4), pentahedral (VO_5) et octaèdre (VO_6) et tend à former un polyoxoanions. Les minéraux contenant V^{5+} sont généralement colorés. Pour ces minéraux, une large gamme de couleurs est observée (Rouge-brun, jaune, vert et orange) car le V^{5+} souvent interagit avec des petites quantités de V^{4+} ou encore d'autres métaux transition. Le V^{4+} est aussi stable et est principalement présent sous forme d'un pyramidal carré ou sous forme d'une coordination pseudo-octaédrique comme un cation isolé. La plupart des minéraux qui contiennent le vanadium (IV) ont une couleur vert-bleu. Les autres états oxydation comme V^{3+} et V^{2+} sont moins stables en solution et ne sont présents que sous des conditions réduites. V^{3+} est présent dans des minéraux à coordination octaédrique, habituellement résultant une couleur vert sur les minéraux (par exemple la tourmaline). (44)

a. dans les solutions aqueuses :

Les plus importants états d'oxydation en solution aqueuse sont V^{5+} (jaune) et V^{4+} (bleu). L'espèce spécifique d'oxyde de vanadium qui existe dépend du pH de la solution et de la concentration de l'oxyde de vanadium. V^{4+} est particulièrement stable comme l'ion vanadyl (VO^{2+}) qui est l'un des plus stables des ions d'oxy-métal. En milieu aqueux, cela apparaît sous forme d'une coordination tétragonale bipyramidal ($\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$) (45). D'autres espèces V^{4+} s'hydrolysent pour donner des espèces dimères même pour des solutions diluées (10^{-3} M). V^{2+} comme V^{3+} sont instables et ils sont oxydés par l'eau et l'air respectivement. On dispose de très peu d'informations sur les espèces V^{2+} fortement réduite tandis que les ions V^{3+} sont présents comme des espèces hexa-aquo bleu dans des solutions acides (45).

b. à l'état solide :

Les principaux oxydes de vanadium sont V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et VO . Dans ces oxydes l'état d'oxydation de vanadium diminue à partir de 5+ à 2+. Entre V_2O_5 et VO_2 une succession de phases V_nO_{2n+1} a été observée. L'oxyde V_2O_5 est rouge-orange, les ions de vanadium sont présents sous des formes d'octaèdres. La couleur provient de la transition du transfert de charge. La structure de V_2O_5 est souvent approximé à des zigzags rubans de pyramides carrés de VO_5 . Chaque atome de vanadium et ses cinq proches voisins d'atome d'oxygène créent une pyramide VO_5 (46). (voir figure I.8)

V_2O_5 est légèrement soluble dans l'eau, ce qui conduit à une solution jaune pâle avec un aspect colloïdal. Il peut également être dissout dans une solution de NaOH est donné une solution incolore contenant des ions de vanadate, VO_4^{3-} .

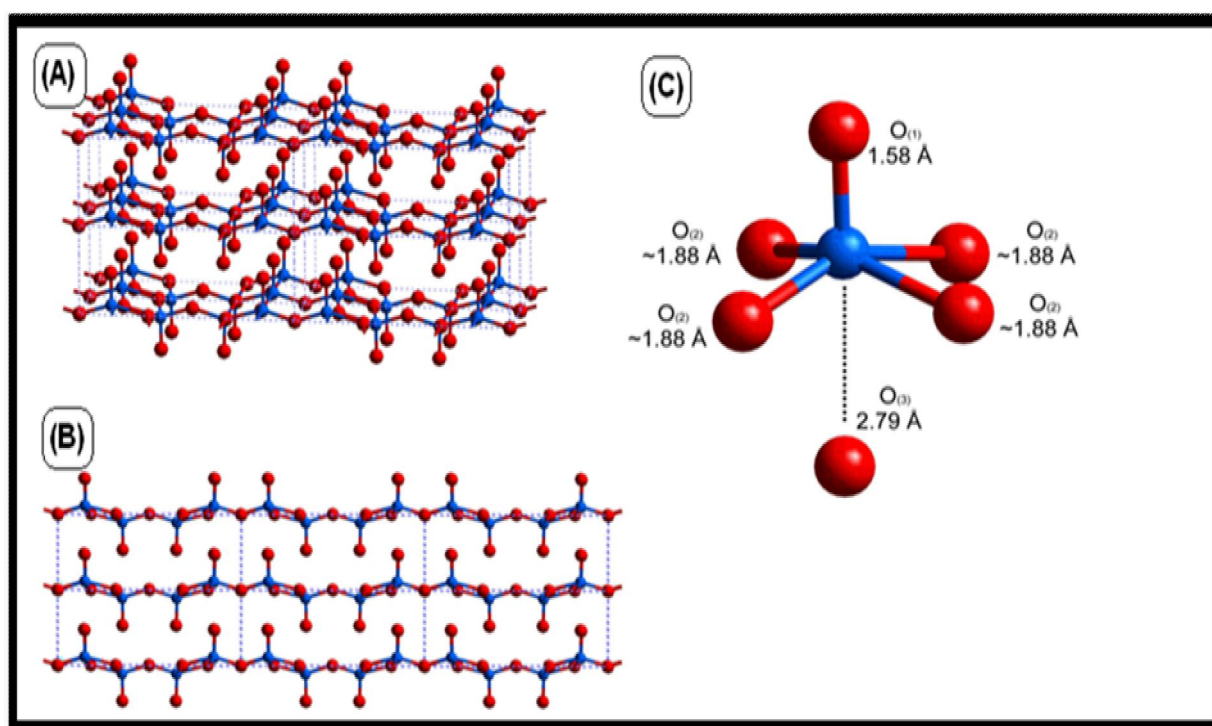


Figure I.8: (A) Représentation schématique de V_2O_5 cristalline avec double chaînes. (B) V_2O_5 avec couches empilées. (C) Représentation de schéma une unité d'oxyde de vanadium, avec 6 atomes d'oxygène autour.

1) La structure moléculaire des catalyseurs a base d'oxyde de vanadium :

Déterminer les structures moléculaires des oxydes de vanadium supportés est plutôt compliqué car le dépôt de cet oxyde de métal sur un oxyde inorganique résulte en une combinaison de diverses espèces d'oxyde de vanadium. Plusieurs configurations

d'oxyde de vanadium, par exemple, les ions isolés de vanadium, dimère ou polymère ; chaînes d'ions de vanadium construisant une surcouche bidimensionnelle d'oxydes de vanadium supporté, tridimensionnelle oxydes de vanadium (Par exemple, V_2O_5), cristalline ou amorphe, peut être formé. Une sélection de structures d'oxyde de vanadium supporté est montrée sur la Figure I.9.

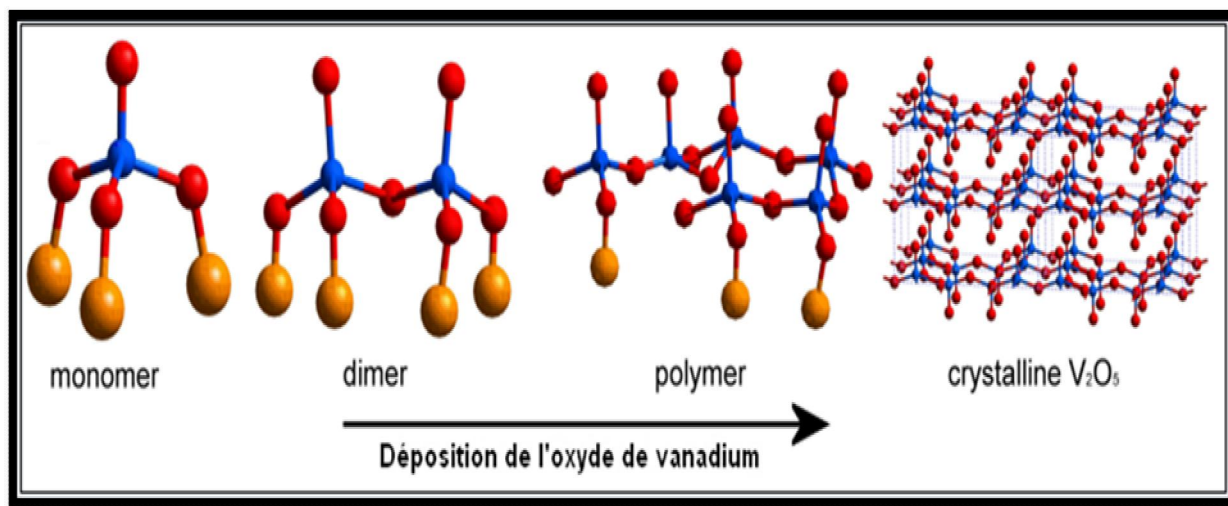


Figure I.9 : Représentation schématique d'une sélection de structures possibles pour des espèces d'oxyde de vanadium supporté.

a) Catalyseurs à base d'oxyde de vanadium déshydraté :

Lors de la déshydratation, les molécules d'eau adsorbées sur le support et autour de l'oxyde de vanadium supporté sont supprimées et les oxydes de vanadium supporté sont principalement oxydés à l'état d'oxydation + 5. Les oxydes de vanadium déshydratés formés sont ancrés sur la surface via une réaction d'estérification avec les groupes hydroxyle de l'oxyde amorphe résultant en la formation des oxydes vanadium à la surface, voir Figure I.10. La preuve pour cette réaction vient à partir de IR spectroscopie indiquant la consommation des groupes hydroxyle, qui est proportionnelle à la quantité déposée des oxydes de vanadium. Turek et al. ont montré que sur alumine, cette réaction commence à partir des groupes les plus basiques OH aux groupes plus acides (47).

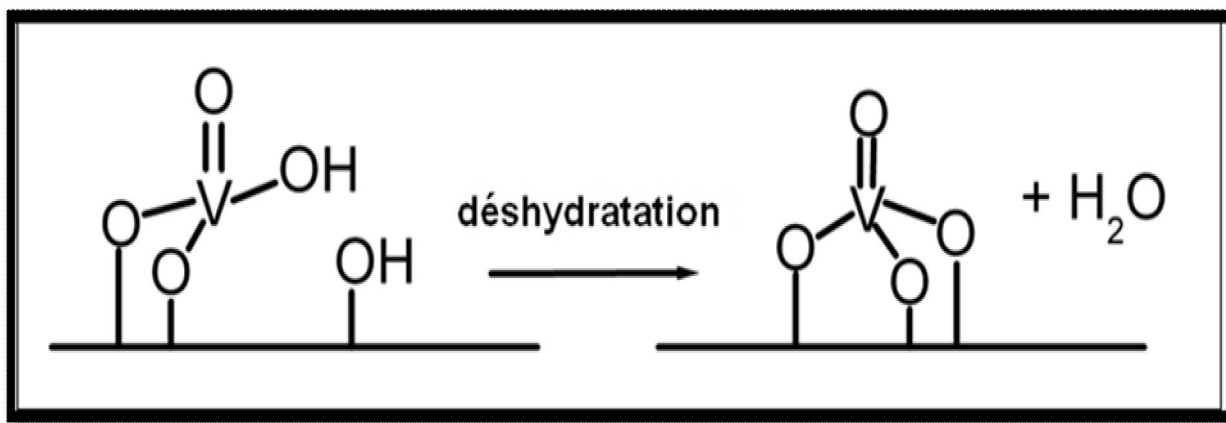


Figure I.10 : Représentation Schématique de la déshydratation d'espèce d'oxyde de vanadium hydraté via une réaction d'estérification avec groupements hydroxylique de la surface du support oxyde

b) Les espèces d'oxyde de Vanadium dans les réactions catalytiques

Beaucoup de réactions peuvent être catalysées par des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium. L'une des importantes questions que l'on se pose est quelle est la liaison moléculaire dans les oxydes de vanadium supporté responsable de l'activité d'oxydation dans les diverses réactions catalytiques ? (48)

Trois types de liaisons peuvent être distingués : liaisons bornées $V=O$, liaisons saturées $V-O-V$, et les liaisons VO support, (Figure V.11).

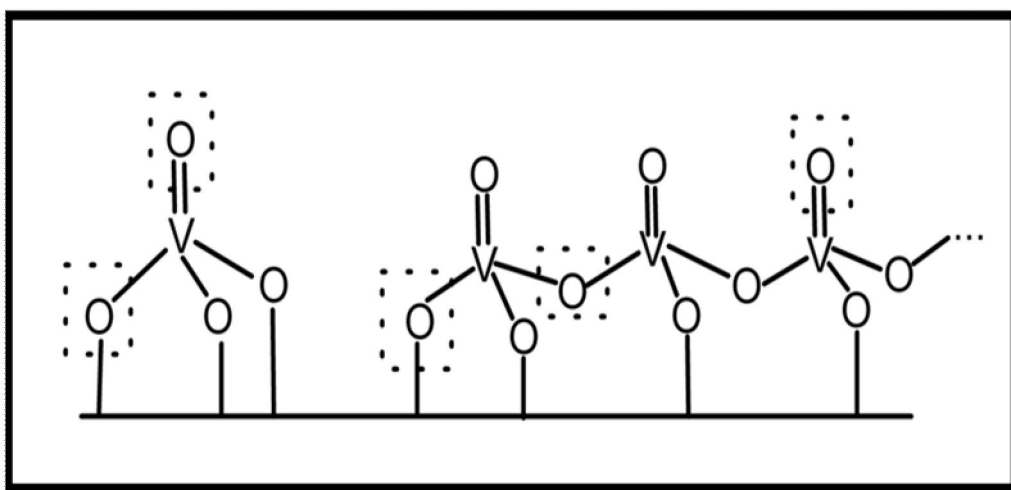


Figure I.11 : Les fonctions V-O qui peuvent être actif dans la réaction catalytique.

CHAPITRE II :

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'ensemble des techniques expérimentales que nous avons mises en œuvre pour préparer les catalyseurs. Dans une deuxième partie, nous allons décrire les méthodes utilisées pour caractériser les catalyseurs étudiés et enfin nous présenterons les conditions opératoires ainsi que les montages expérimentaux utilisés dans les tests catalytiques.

I. Préparation des catalyseurs à base de vanadium :

1) Préparation de support (l'oxyde de magnésium) :

On dissout 100g de nitrate de magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 250 ml d'eau distillée. Sous agitation, une solution d'ammoniaque (environ 30%) est ajoutée jusqu'à atteindre un pH égale à 10. Le précipité, ainsi obtenu, est lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions nitrates NO_3^- puis séché à l'étuve (110°C) pendant 24h. L'oxyde de magnésium est ensuite obtenu par un traitement thermique de calcination à 550°C pendant 5h.

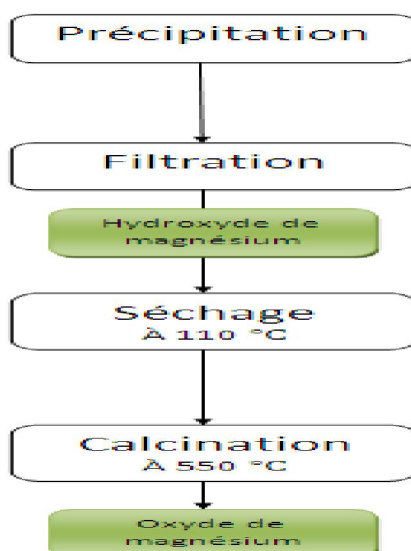


Figure II.1 : plan de préparation du support (MgO)

2) Imprégnation du vanadium :

Des catalyseurs supportés sur MgO et sur zéolite Na-Y et contenant 5, 10 et 15 % en masse de vanadium ont été préparé à température ambiante par la méthode d'imprégnation par voie humide à partir d'une solution de metavanadate d'ammonium

NH_4VO_3 (0,25 M) (voir figure II.2). Les échantillons sont séchés à 110°C pendant 24 h ensuite calcinés à 550 °C sous air dans un four programmable. Le programme de température était le suivant :

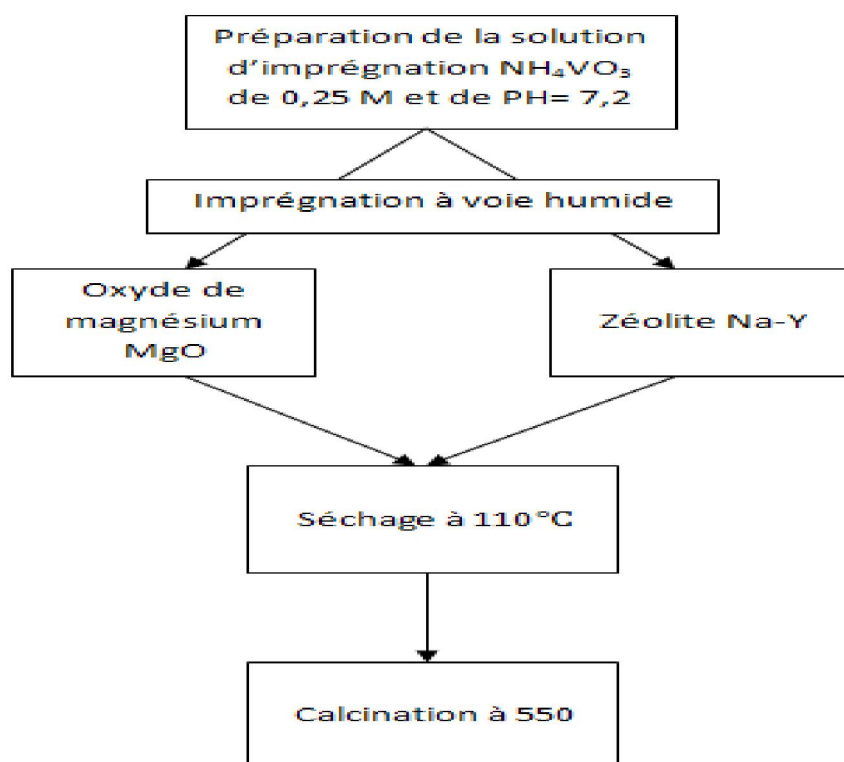
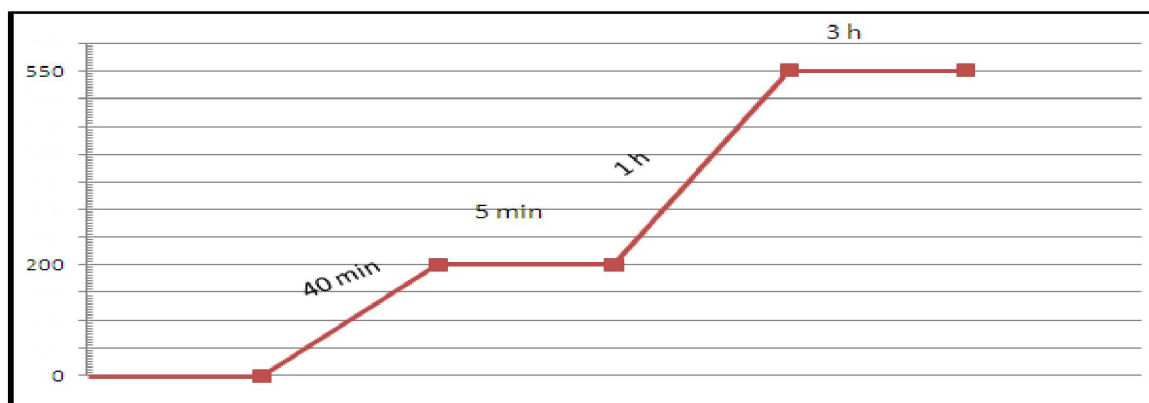


Figure II.2 : plan d'élaboration de catalyseur

Les catalyseurs préparés sont notés comme suit :

Catalyseur	description
5-V/MgO	5% en masse de V dépose sur MgO
10-V/MgO	10% en masse de V dépose sur MgO
15-V/MgO	15% en masse de V dépose sur MgO
10-V/Na-Y	10% en masse de V dépose sur zéolite NaY

L'origine des produits utilisés pour les synthèses est comme suit :

Produit :	Fournisseur, et pureté
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MERCK, 99%
NH ₄ OH	PENREAC, 99%

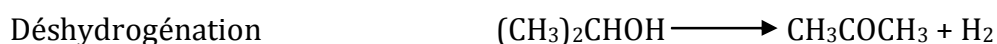
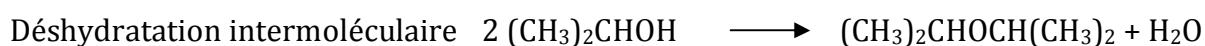
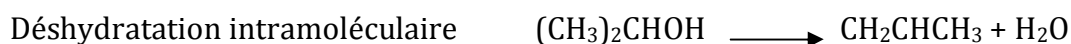
La zéolithe Na-Y étudiée est une zéolithe Y commerciale fournies par la société **DEGUSSA AG**, sous forme de petits cylindres creux de diamètre 6/3 mm. Ils ont été broyés pour obtenir une poudre.

La préparation du NaY se fait par un échange ionique réalisé par l'ajout d'une solution de NaCl (3M) à la zéolithe Y. L'échange ionique est réalisé à température ambiante sous agitation et en répétant plusieurs fois le contact par l'utilisation d'une solution fraîche de NaCl. La zéolithe Na-Y est ensuite filtrée lavée plusieurs fois à l'eau distillée et séchée dans une étuve à 110°C pendant 12 heures. Elle est ensuite calcinée selon le même mode opératoire que l'oxyde de magnésium.

II. Caractérisation des catalyseurs préparés :

1) Étude de l'acidité : Test de conversion de l'isopropanol :

La réaction de conversion de l'alcool secondaire isopropanol a pour but d'évaluer les propriétés acido-basiques et redox d'un matériau. L'isopropanol peut se décomposer selon les réactions suivantes :



La déshydratation en propène fait intervenir des sites acides de Brönsted ou de Lewis et la déshydrogénation en acétone des sites basiques et/ou redox. La formation du diisopropylether demeure encore controversée. Elle nécessiterait soit des sites acido-basiques soit la présence de sites acides très rapprochés (49).

Les effets de la température de réaction et de la nature du catalyseur sur les propriétés catalytiques ont été examinés dans cette étude.

Le but de ce test est d'étudier l'acidité de surface de nos catalyseurs préparés et de rechercher le rapport entre l'acidité des catalyseurs et leurs propriétés catalytiques.

La réaction a été menée entre 200 °C et 280°C dans un réacteur en verre à lit fixe, une masse de catalyseur de 50 mg est utilisée. Les catalyseurs subissent un prétraitement neutre sous flux d'argon. Le débit du gaz vecteur de prétraitement est maintenu constant et égal à 25 cm³.min⁻¹.

Les tests ont été effectués à pression atmosphérique et à une vapeur saturante de l'isopropanol gazeux $P_0 = 4$ mm de Hg obtenue en faisant barboter de l'argon dans l'isopropanol liquide (PANREAC, 99,8%) placé dans un saturateur plongé dans un bain de glace (0°C). Les produits de la réaction sont prélevés à l'aide d'une micro-seringue.

La figure II.3 qui suit donne un aperçu sur le dispositif expérimental utilisé.

La composition chimique de ces prélèvements a été définie par Chromatographie en phase gazeuse sur un appareil du type Shimadzu type GC 17A équipé d'une colonne capillaire du type FS-CW 20M-CB-0.25 d'une Longueur de 40 m.

Les conditions d'élution sont :

- Température du détecteur = 220°C,
- Température de l'injecteur = 200°C.
- Débit de gaz vecteur (hélium) de 20ml/min et une pression de 120 k Pascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 3minutes dans des conditions isothermes à 30 °C.

Un exemple de chromatogrammes est présenté dans l'annexe I.

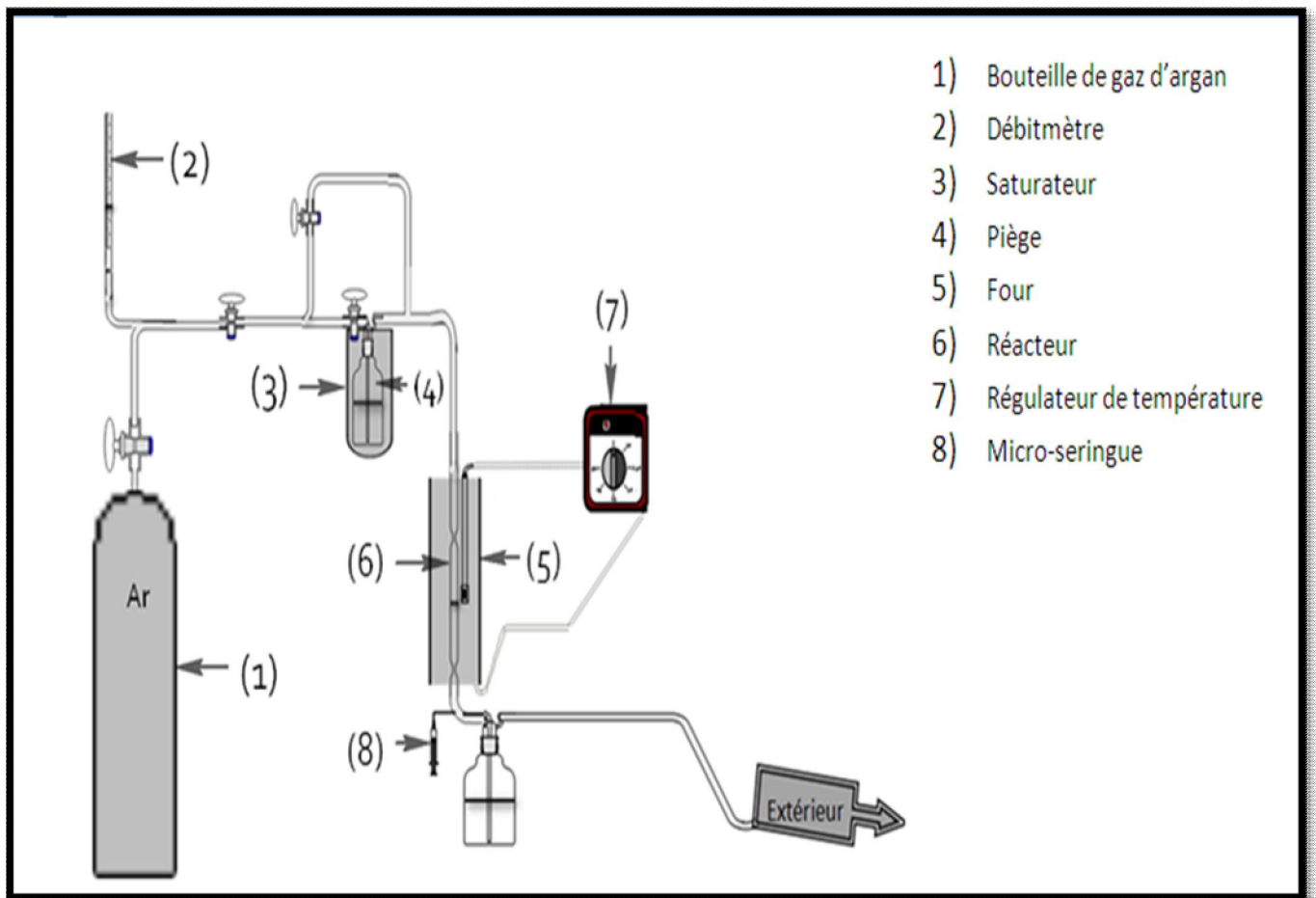


Figure II.3 : dispositif expérimentale conçue pour le test de conversion de l'isopropanol

2) Diffraction des rayons X sur poudres :

La diffraction des rayons X est un bon moyen d'identifier la structure d'un composé. Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (figure II.4).

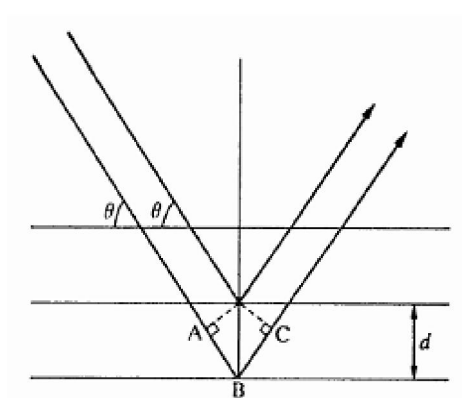


Figure II.4 : diffraction des rayons-X sur deux plans réticulaires.

La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation suivante (50):

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

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ; elle est exprimée en Å.

θ : angle de Bragg de diffraction formé par deux faisceaux incidents et diffractés et de valeur variante. Il s'exprime en degrés.

λ : la longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å (pour K α du cuivre, $\lambda=1,54$ Å).

n : nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.

Le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique un déplacement de la source RX et du détecteur formant toujours des angles θ de Bragg égaux avec le support. Le détecteur enregistre l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle 2θ .

3) Infrarouge à transformée de Fourier (FTR) :

La spectroscopie infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en catalyse. Son application la plus usuelle en catalyse consiste en la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption de ces espèces à la surface du catalyseur.

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

Le spectre d'adsorption se présente sous forme d'un graphique portant la transmission T en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en μm ou du nombre d'onde $1/\lambda$ noté γ et exprimé en cm^{-1} . La transmission est fréquemment exprimée en

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

$$A = \log (1/T) = \varepsilon.l.c$$

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après absorption.

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

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

C : concentration de la substance analysée en mol.dm⁻¹.

4) L'adsorption d'azote :

La manométrie d'adsorption d'azote sert à déterminer les caractéristiques texturales des solides (surfaces, volumes et distribution en tailles de pores). La quantité d'azote physisorbé à température constante (77°K) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante. Selon la classification de Brunauer, Emmett et Teller [55], il existe 5 types d'isothermes de physisorption. Cette classification a été reprise par l'IUPAC en 1985 (56) dans laquelle a été ajoutée une isotherme d'adsorption à marches, notée VI.

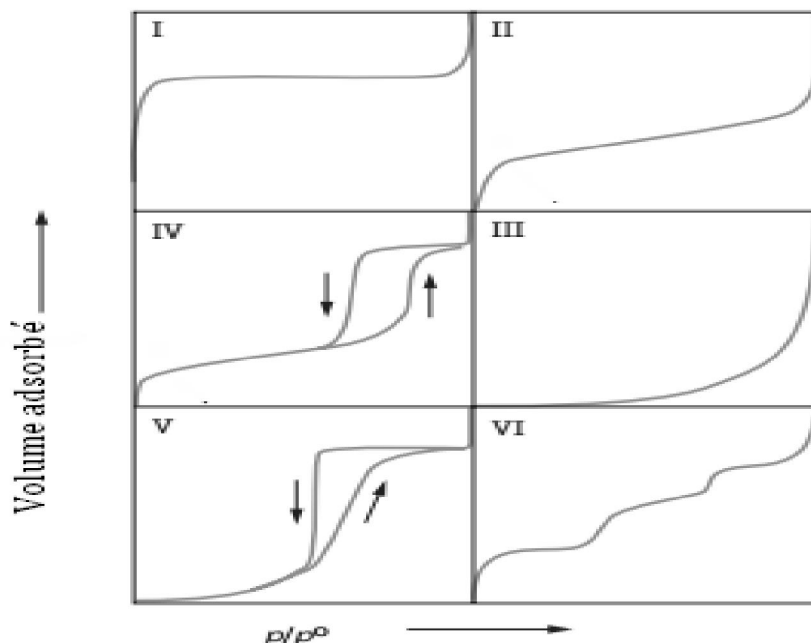


Figure II.5 : Les six types d'adsorption selon la classification de l'I.U.P.A.C (56)

Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou microporeux c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 2 nm. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

Les isothermes de types II et III correspondent à des solides non poreux ou macroporeux pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type II, faibles valeurs de pressions relatives p/p°), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au-delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.

Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm (mésopores) dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. La différence de pression entre le remplissage d'un pore et sa vidange est due à l'énergie nécessaire pour former un ménisque dans un pore plus important que celle qu'il faut pour le détruire. Le type V est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.

Les isothermes à marche du type VI sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphités.

Il est fréquent d'observer une hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption. Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'IUPAC (figure II.7) (56).

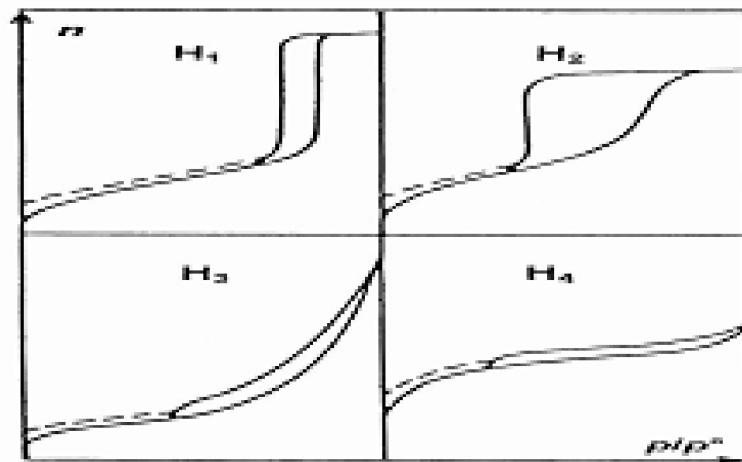


Figure II.6 : différent boucles d'hystérises de l'I.U.P.A.C (56)

Les deux boucles d'hystérésis notées H1 et H2 apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont représentatives des adsorbants mésoporeux. La boucle d'hystérésis H1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores. La boucle d'hystérésis H2 est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication. Par contre, les deux boucles d'hystérésis notées H3 et H4 apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présente pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

La boucle d'hystérésis H3, observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.

La boucle d'hystérésis H4 est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

a) Calcul de la surface spécifique : la théorie BET

Cette théorie a été formulée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface (57). Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un nouveau site

d'adsorption dans la couche suivante. L'adsorption est donc décrite comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie d'adsorption: E_1 pour les sites d'adsorption de la surface (correspondant à la monocouche ou première couche) et E_L pour les sites de toutes les couches suivantes. Cette théorie aboutit alors à l'équation (II.1) suivante dite équation de BET (58):

$$(P/P_0) / [V_{ads}(P_0-P)] = [1/(V_m.C)] + [(C-1) / (V_m.C)] P/P_0 \quad (\text{eq. II.1})$$

Où,

V_m = volume de la monocouche

V_{ads} : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P,

C = coefficient BET, C_{BET}

Le volume de la monocouche V_m permet de calculer la surface spécifique et le coefficient C_{BET} est un indicateur de polarité de surface.

La valeur du coefficient C_{BET} correspond en première approximation à l'équation (II.2) suivante :

$$C_{BET} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{eq.II.2})$$

Où, E_1 = énergie d'adsorption de la première couche

E_L = énergie d'adsorption des couches suivantes qui est attribuée à l'énergie de liquéfaction de l'azote

A partir de la représentation graphique de $P/[V(P_0-P)]$ en fonction de P/P_0 , une régression linéaire pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,3 (domaine de validité de l'équation du BET) permet d'accéder à V_m et à C. La surface spécifique peut alors être calculée en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la surface occupée par une molécule d'adsorbat

La surface spécifique (S_{BET}) est alors obtenue à partir de V_m par l'équation, suivante:

$$S_{BET} = \frac{V_m . N_A . \sigma}{m . V_L} \quad (\text{eq.II.3})$$

S_{BET} = surface totale de l'échantillon. N_A = nombre d'Avogadro.

σ = surface d'une molécule de gaz (N_2), $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$.

m = la masse de l'échantillon.

V_L = volume molaire du gaz d'azote (22414 cm^3).

b) Calcul du volume poreux :

Le volume poreux total (V_p) est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote. Il correspond au volume gazeux V_{ads} obtenu à la fin du remplissage des pores et à une pression relative P/P_0 proche de 1.

Le volume adsorbé mesuré lors de l'analyse est un volume gazeux dans les conditions STP (conditions standard de température et de pression) qu'il faut transformer en un volume liquide (ml/g) selon l'équation :

$$V_p \left(\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right) = V_{ads} * \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right) \quad (\text{eq. II.4})$$

c) Mise en évidence d'une micro et/ou mésoporosité:

Harkins et Jura (59) ont développé une méthode dite "t-plot" qui permet de mettre en évidence la présence ou non d'une porosité (microporeuse et/ou mésoporeuse) sur un matériau donné. Cette méthode est basée sur la comparaison de la courbe obtenue en traçant la quantité d'azote adsorbée (couche multimoléculaire) sur la surface du matériau considéré en fonction de l'épaisseur statistique "t" avec celle que l'on obtiendrait sur une surface non poreuse. En effet :

- Si le solide est non poreux, une droite passant par l'origine est obtenue. La pente de cette droite correspond alors à sa surface spécifique.
- Si le solide est microporeux, une déviation de la courbe est observée aux faibles pressions (remplissage des micropores). Alors, la portion de la courbe rectiligne correspond à la surface externe. L'ordonnée à l'origine extrapolée à partir de la partie linéaire correspond au volume microporeux.
- Si le solide est mésoporeux, une déviation de la courbe est observée aux plus hautes pressions.

L'épaisseur statistique "t" est définie à partir de l'équation de Harkins et Jura qui s'écrit :

$$t = [13.99 / (0.034 - \log (P/P_0))] ^{0.5} \quad (\text{eq.II.6})$$

A l'aide de la méthode 't' nous pouvons accéder aux informations suivantes :

- Le volume microporeux,
- Le volume mésoporeux,
- La surface spécifique externe,
- La surface totale.

d) Détermination de la répartition microporeuse:

Méthode de Horvath et Kawazoe (HK) (60)

La méthode HK a été initiée pour exploiter des isothermes d'adsorption d'azote obtenues sur des tamis moléculaires possédant des pores en fentes. Elle a été ensuite étendue aux pores cylindriques (extension de Saïto et Foley) et sphériques pour des systèmes Ar ou N₂ sur des zéolithes ou des aluminophosphates.

L'idée de base ici est que la pression relative P/P_0 nécessaire pour remplir un pore de taille et de forme donnée est directement reliée à l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbant :

$$RT \ln (P/P_0) = f(\Phi(r)_{\text{pore}}) \quad (\text{eq.II.7})$$

Avec $\Phi(r)_{\text{pore}}$: potentiel d'interaction type Lennard-Jones d'une molécule de gaz adsorbé à une distance r de la surface solide, fonction des caractéristiques du solide et du gaz.

Les hypothèses sont :

- les micropores ne peuvent être que complètement vides ou complètement pleins en fonction d'un seuil de pression relative.
- le gaz se comporte comme un gaz parfait.
- la contribution de l'entropie dans l'énergie libre d'adsorption est négligée devant celle de l'énergie interne.

Ils établissent alors moyennant les propriétés physiques de l'azote et du carbone une relation reliant la pression relative de remplissage des micropores et la largeur de ces pores qui s'écrit :

$$\ln (P/P_0) = [62,38/l - 0,64] [1,895 \cdot 10^{-3} / (l-0,32)^2 - 2,7087 \cdot 10^{-7} / (l-0,32)^9 - 0,05014] \quad (\text{eq.II.8})$$

Avec l = largeur des pores

On fait correspondante ensuite pour chaque pression relative, la quantité relative adsorbée que l'on porte en fonction de la largeur des pores.

III. Tests catalytiques de déshydrogénation du cyclohexane:

La réaction de déshydrogénation du cyclohexane a été réalisée à 450°C dans un réacteur en quartz à lit fixe et sous pression atmosphérique. Le catalyseur (200 mg) est prétraité sous oxygène à la température de réaction pendant 1h.

Le dispositif expérimental utilisé est celui utilisé pour la réaction de conversion de l'isopropanol (figure II.3) auquel nous avons ajouté la possibilité d'une alimentation en oxygène gazeux via un débitmètre. Nous pouvons ainsi procéder à un mélange argon/oxygène selon un rapport prédéfini que l'on fait barboter dans un saturateur contenant le cyclohexane (PANREAC, 99,5%). Ce dernier est maintenu à 7°C afin de fixer la pression partielle de l'hydrocarbure à 40 torrs. Le débit total gazeux est de 2 l h⁻¹. Le rapport volumique Argon/oxygène est fixé à 50.

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse l'aide d'un CPG Shimadzu type GC 17A muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (SE-30) de diamètre intérieur 0,25mm et une longueur 25m. Les conditions d'analyses déterminés pour une bonne élution sont les suivantes :

- Température de l'injecteur= 240°C.
- Température du détecteur = 260°C,
- Débit de gaz vecteur (hélium) de 18ml/min et une pression de 80 kPascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 9 minutes.

- Programmation du four :

$60\text{ }^{\circ}\text{C (0min)} \xrightarrow{4^{\circ}\text{C/min}} 70\text{ }^{\circ}\text{C (0min)} \xrightarrow{8^{\circ}\text{C/min}} 200\text{ }^{\circ}\text{C (0min)}$

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 9 minutes.

Un exemple de chromatogramme obtenu lors de cette réaction est donné en annexe I.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

I. Résultats du test de conversion de l'isopropanol :

Les résultats obtenus lors de la mise en œuvre de réaction de conversion de l'isopropanol sur les différents catalyseurs préparés et à différentes températures de réaction sont présentés dans le tableau III.1 suivant:

Tableau III.1: Résultats des tests catalytiques de conversion de l'isopropanol.

Catalyseurs	température	Conversion de l'isopropanol	Sélectivité en diisopropyléther	Sélectivité en acétone	Sélectivité en propène
MgO	200	53,0	2,1	96,3	1,6
	240	63,1	2,2	89,4	8,4
	280	68,0	0	71,5	28,5
5-V/MgO	200	14,8	0	100	0
	240	23,0	0	22,1	77,9
	280	58,7	0	27,0	73,0
10-V/MgO	200	10,9	0	100	0
	240	43,6	0	15,9	84,1
	280	74,2	0	21,8	78,2
15-V/MgO	200	37,5	4,3	76,4	19,3
	240	52,5	0	31,0	69,0
	280	32,8	0	33,7	66,3
10-V/Na-Y	200	37,1	5	65,5	29,5
	240	37,0	0	22,1	77,9
	280	55,8	0	9,7	90,3

Afin de mieux illustrer ces résultats, nous avons porté le taux de conversion ainsi que les différentes sélectivités en fonction de la température de réaction et de pour les différents catalyseurs tel que mentionné dans les figures III.1 et III. 2.

Le catalyseur MgO montre une activité qui augmente de 53 à 68% lorsque la température de réaction passe de 200 à 280°C. Lorsque ce support est imprégné de vanadium, ce taux de conversion a tendance à diminuer. Le taux de vanadium déposé sur MgO a aussi beaucoup d'influence. En effet, quand on passe de 5% à 10% de Vanadium on améliore d'une appréciable le taux de conversion. Avec 15% de Vanadium, l'activité du catalyseur résultant est encore meilleure entre 200 et 240°C mais a tendance à diminuer lorsque la température de la réaction augmente.

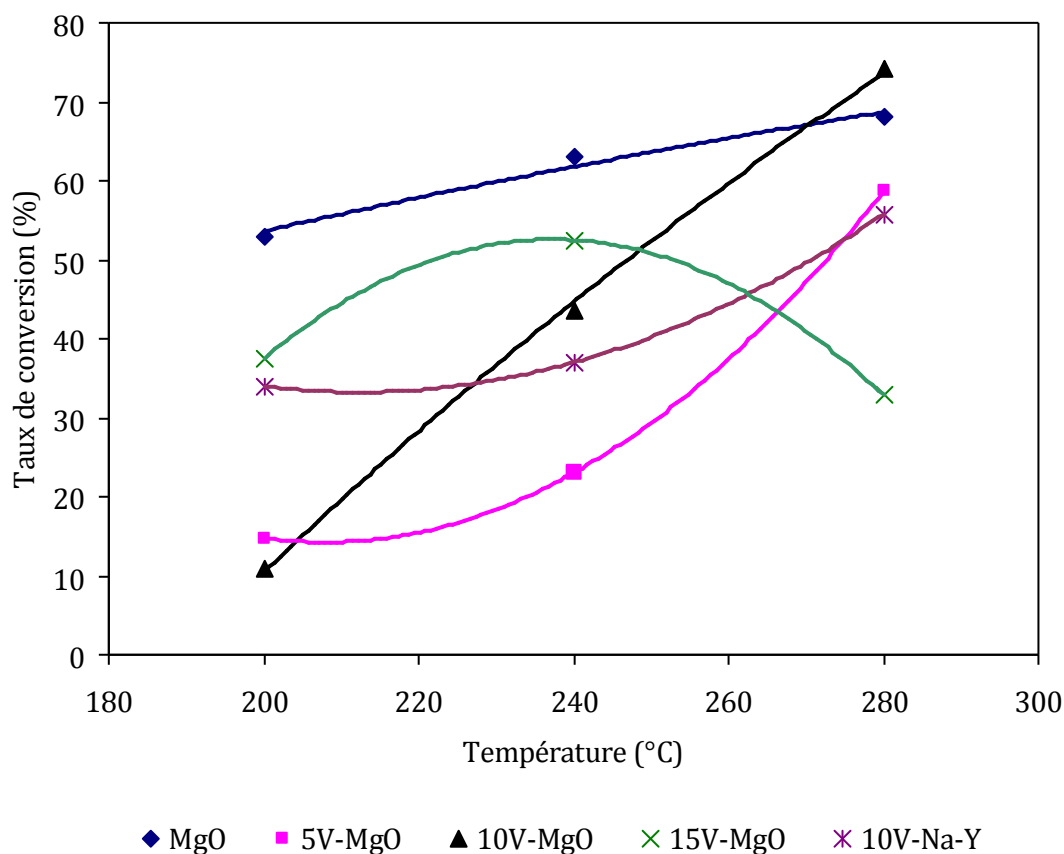


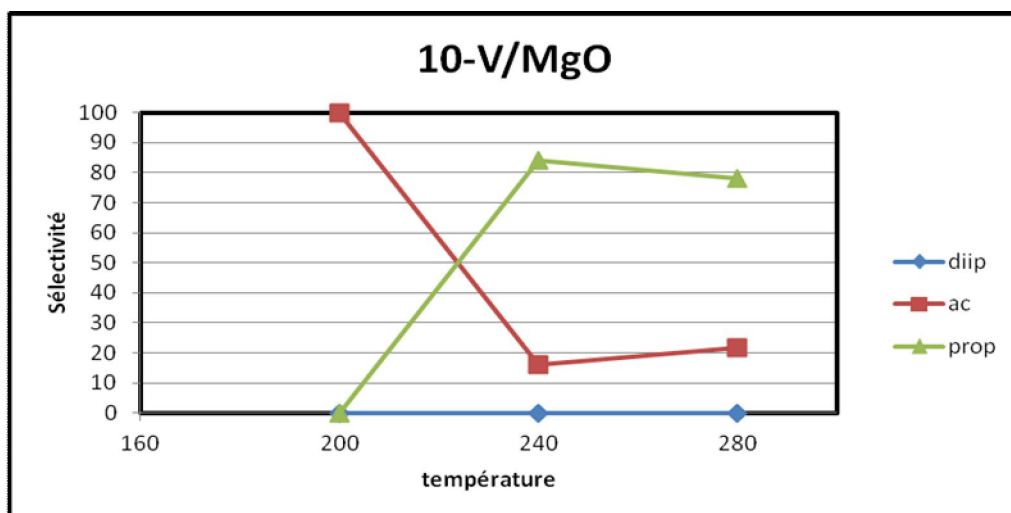
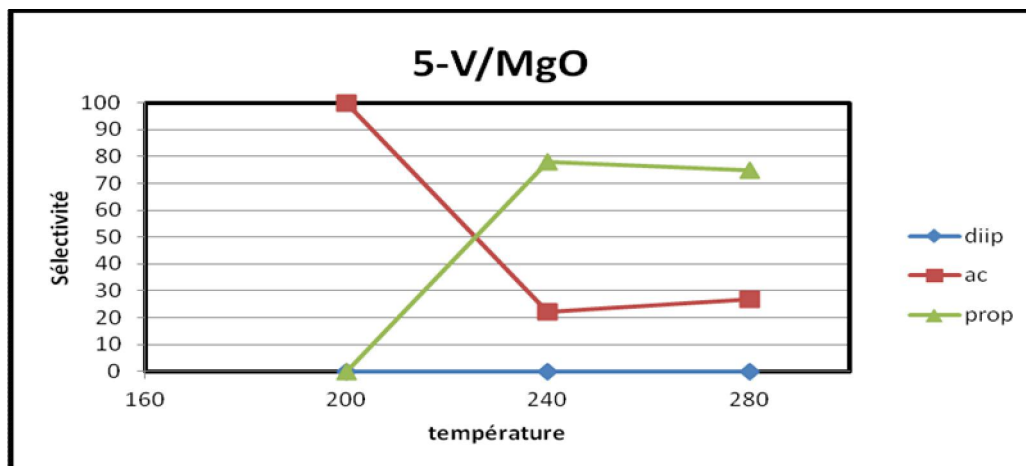
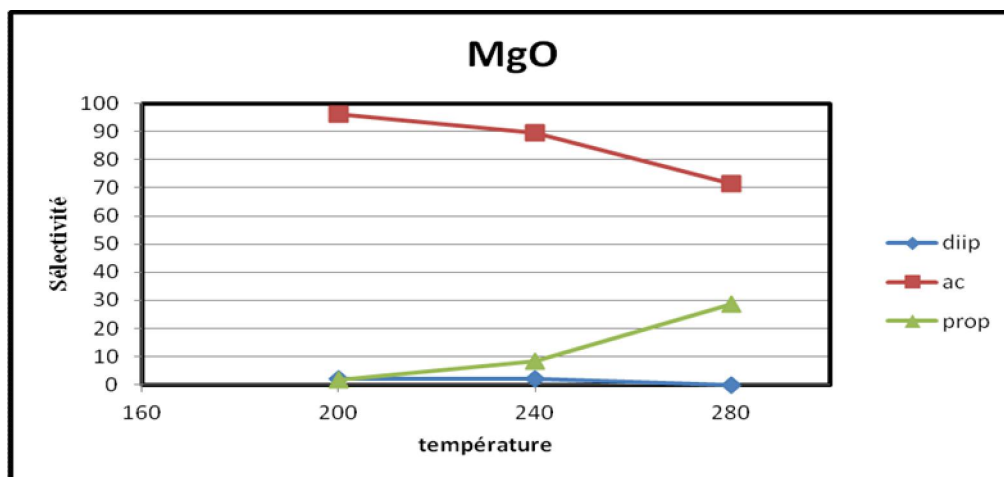
Figure III.1 : taux de conversion en fonction de la température des différents catalyseurs utilisés dans la réaction de la conversion de l'isopropanol.

D'un point de vue sélectivité, le MgO montre une grande sélectivité en acétone. Cette sélectivité reste élevée lorsque la température de la réaction passe de 200 à 280°C. Ceci était prévisible du fait des propriétés basiques de surface du MgO qui favorise la formation d'acétone via une réaction de déshydrogénation.

Ce n'est pas le cas lorsque du vanadium est déposé sur MgO. On remarque en effet que, si la sélectivité en acétone est maximale à 200°C, celle-ci chute très rapidement au profit de la sélectivité en propène. C'est le cas pour le catalyseur 5-V/MgO et 10-V/MgO. Quand on augmente le taux de vanadium à 15%, on remarque que la sélectivité en acétone chute rapidement au profit de celle du propène quand la température de la réaction augmente. A ce stade, c'est les propriétés redox du vanadium

qui deviennent prédominants et qui favorise la formation de propène par déshydratation via une intermédiaire réactionnel : le di-isopropylether.

Le catalyseur 10-V/Na-Y, montre un comportement catalytique intermédiaire entre 10-V/MgO et 15-V/MgO.



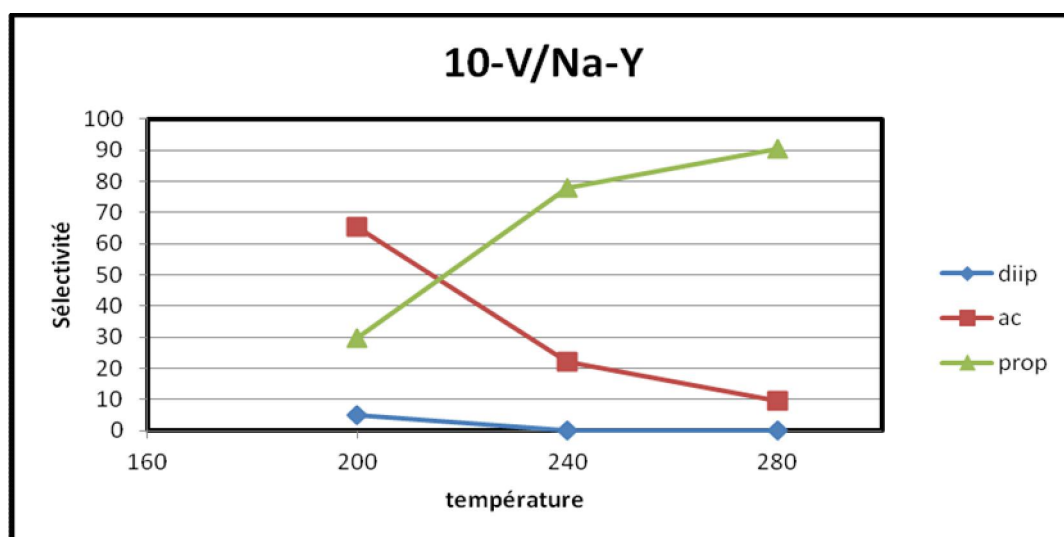
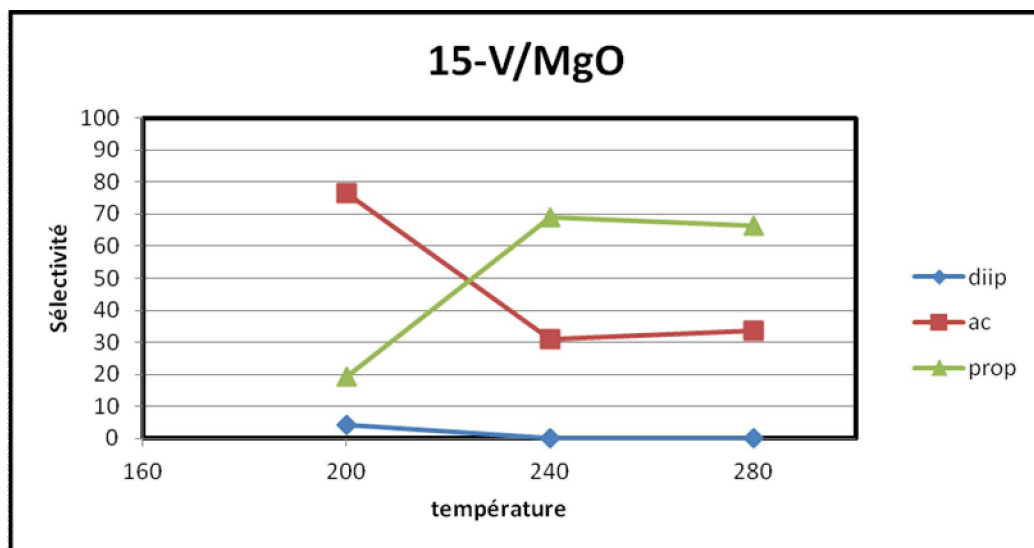


Figure III.2 : Sélectivité en fonction de la température des différents solides utilisés

II. Caractérisation par diffraction des rayons X :

La caractérisation par DRX a été réalisée sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro avec une anticathode au cuivre (raie $K\alpha$: $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.

Les échantillons sont finement broyés et placés sur un porte échantillon en verre.

Les diffractogrammes des catalyseurs X-V/MgO (JCPDS 4-829) calciné à 550 °C (figure III.3) montrent des pics concentrés 43° et 62° correspondants aux lignes de diffraction du MgO. En augmentant le taux de vanadium, on remarque clairement l'apparition d'un pic au environ de $2\theta = 35^\circ$ caractéristique de l'existence du vanadium ortho vanadate $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ (JCPDS 37-351). On note également que la concentration des pics correspondants au vanadium orthovanadate sont apparemment très faible ce qui indique une dispersion du vanadium très élevée, ou que la taille des cristallites est très faible : les catalyseurs sont donc amorphes. Aucune apparition de pics correspondant au V_2O_5 n'a été détectée sur les trois catalyseurs.

Nos résultats sont en bon accord avec les travaux de N. Raveendran Shijuqui et al [61], qui ont bien confirmé que les pics du vanadium orthovanadate n'apparaissent franchement qu'après un chargement de vanadium supérieur à 30% en poids.

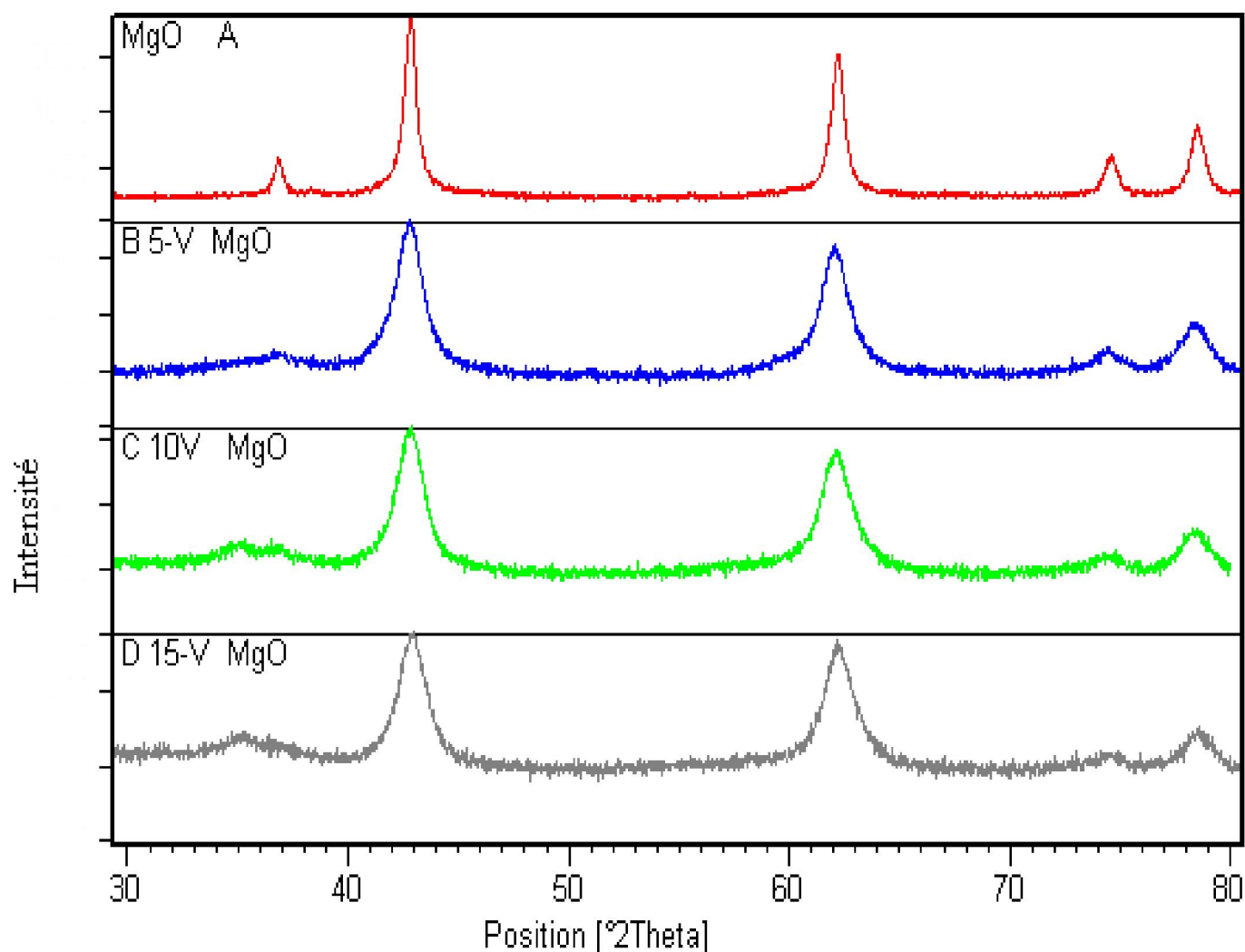


Figure III.3 : spectres de DRX du support (A) MgO et des catalyseurs (B) 5-V/MgO (C) 10-V/MgO (D) 15-V/MgO

III. Infrarouge à transformée de Fourier (FTR) :

Les résultats de l'analyse FT-IR du support MgO et du catalyseur 10V/MgO calciné à 550 °C sont représentés dans la figure III.4.

On observe une bande importante (429 cm^{-1}) qui apparaît dans les deux spectres, elle est probablement caractéristique de la phase MgO. On remarque aussi l'apparition de trois nouvelles bandes sur le spectre du catalyseur 10-V/MgO : 377 cm^{-1} , 505 cm^{-1} et 556 cm^{-1} . La raie vers la bande 556 cm^{-1} est caractéristique de vibrations $\nu_s(\text{VOV})$ [62]. Les autres bandes (377 cm^{-1} et 505 cm^{-1}) n'ont pas pu être identifiées.

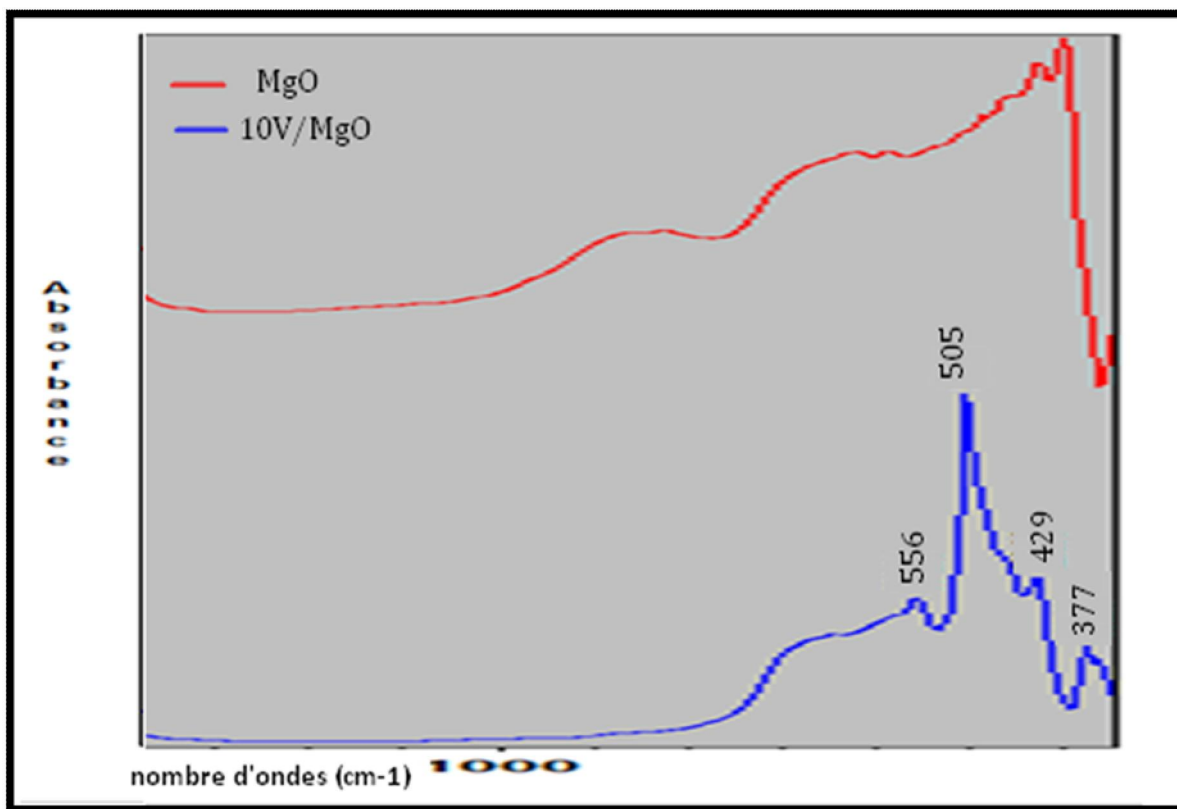


Figure III.4 : spectre infrarouge a transformé de Fourier de MgO et 10V/MgO

IV. L'adsorption d'azote :

La zéolithe commercial sodique NaY a été caractérisée par physisorption d'azote dans le but d'étudier la ses propriétés texturales et structurales. Les valeurs correspondantes aux volumes adsorbés et désorbés d'azote obtenue à 77 K en fonction de la pression relative sont présentées dans le tableau 1 l'annexe I. A partir de ces valeurs nous avons tracé l'isotherme schématisée par la figure V.4.

L'isotherme obtenue est du type (IV) selon la classification de BDDT [1] avec une hystérèse indiquant la non réversibilité de l'isotherme. De part la forme de l'hystérésis, c'est une isotherme typique de matériaux microporeux. Elle est composée de 0 3 principales parties :

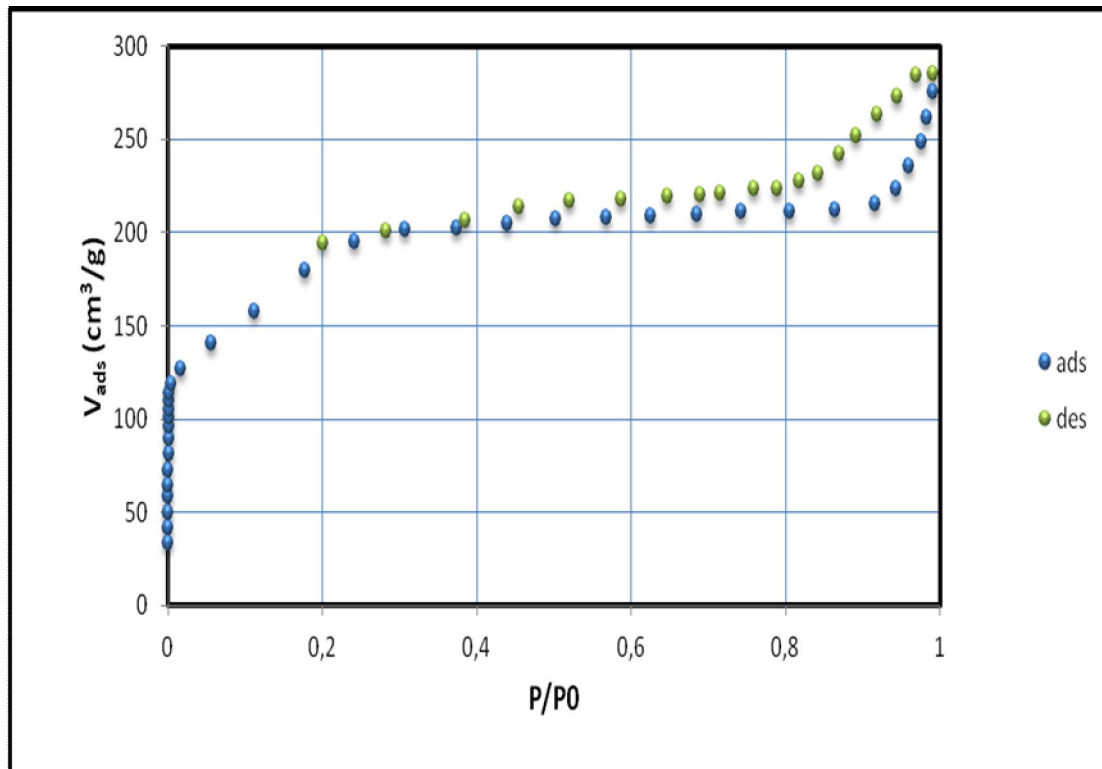


Figure III.5 : Isotherme d'adsorption/désorption de l'azote sur la zéolithe Y à 77 K.

- 1ère partie correspondante à $0 < P/P_0 < 0,3$ et pour laquelle une grande quantité d'azote est adsorbée : A Noter que pour des faibles valeurs de la pression relative, une grande quantité d'azote est adsorbée ce qui dénote une grande affinité entre adsorbat et l'adsorbant.
- 2ème partie correspondante à $0,3 < P/P_0 < 0,8$ et pour laquelle la quantité adsorbée varie très peu lorsque la pression relative augmente. Ceci est caractérisé par une branche de l'isotherme quasiment horizontale et une branche de désorption très proche de la branche d'adsorption : Ce résultat est synonyme de la présence de micropores
- 3ème branche correspondante à $0,8 < P/P_0 < 0,99$ et pour laquelle la quantité d'azote adsorbée augmente très rapidement et une hystérésis conséquente traduisant la présence de mésopores.

On peut avoir accès aux propriétés texturales du support en exploitant l'isotherme d'adsorption d'azote $V_{ads} = f(P/P_0)$.

La surface spécifique est estimée par la méthode BET (figure III.6) et la méthode du point unique, les résultats sont représentés dans le tableau III.2.

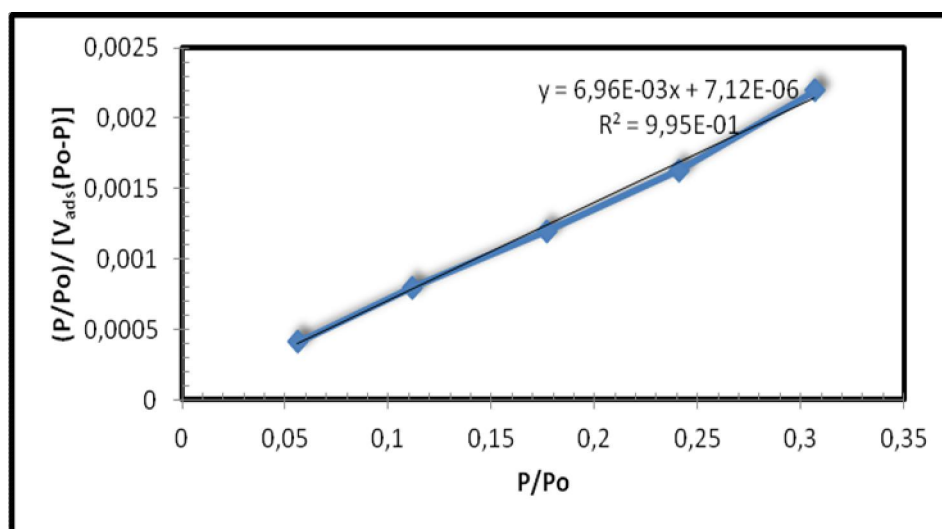


Figure III.6 : Droite opératoire de la méthode BET.

Afin de mettre en évidence l'existence d'une microporosité sur notre échantillon, nous avons exploité les résultats de l'isotherme d'adsorption par la méthode "t". Le tableau 2 de l'annexe I donne les valeurs de l'épaisseur statistique "t" en fonction de la pression relative et du volume adsorbé correspondant.

La courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée est présentée sur la figure III.7.

Cette courbe est croissante jusqu' à une valeur de l'épaisseur t de l'ordre de 0,5 nm ensuite on observe que le volume adsorbé devient très petit lorsque cette épaisseur passe de 0,5 à 1,2 nm. Ce changement de pente, traduit que les micropores sont saturés d'adsorbat.

L'extrapolation de cette portion de courbe sur l'axe des Y conduit au volume microporeux : il est de l'ordre de 193 cm³ de gaz TPN /g. La conversion du volume gazeux en volume liquide conduit à une valeur 0,2475 (cm³ liq/g).

La pente de cette droite donne la surface externe de l'échantillon qui correspond à la surface spécifique total moins la surface correspondante aux microporeuses.

On observe ensuite une augmentation de la quantité adsorbée lorsque l'épaisseur t augmente. Cette augmentation pourrait correspondre au remplissage d'éventuels mésopores présents sur l'échantillon.

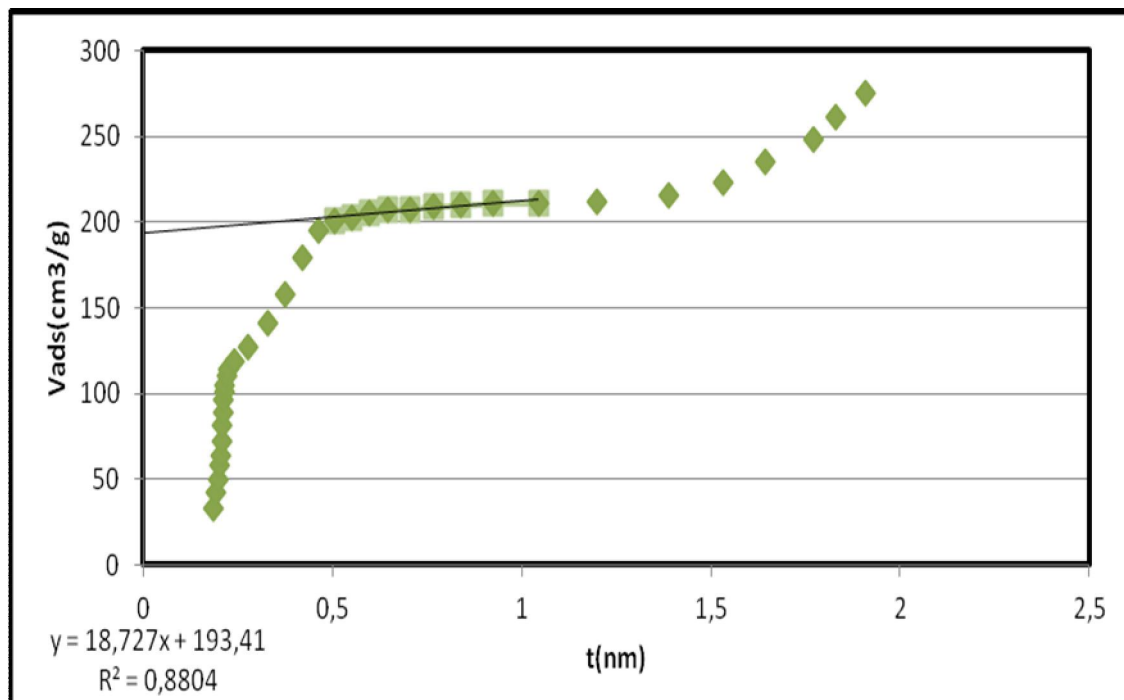


Figure III.7 : Volume adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique t

Le tableau III.2 qui suit donne les valeurs calculées du volume microporeux, de la surface externe et de la surface microporeuse.

Tableau III.2 : les caractéristiques texturales de la zéolithe Na-Y

$S_{BET} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	624
$S_{\text{Point unique}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	607
$V_{\text{poreux}} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})^{(a)}$	0,3520
$V_{\text{micro}} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})^{(b)}$	0,2475
$V_{\text{mésoporeux}} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})^{(c)}$	0,1055

^(a): Volume poreux déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour $P/P_0 = 0,98-0,99$.

^(b): Volume microporeux déterminé à l'aide de la méthode "t-plot"

^(c): Volume mésoporeux = $V_{\text{poreux}} - V_{\text{micro}}$

La surface externe estimée est probablement due à la mésoporosité du support qui est caractérisée par des épaisseurs « t » plus importantes ($>1\text{nm}$), donc on peut dire que notre échantillon possède deux types de cavité :

- ✓ Une microporosité qui est la plus dominante avec une surface spécifique de plus de $600\text{ m}^2/\text{g}$
- ✓ Une mésoporosité apparemment plus faible indiquant l'effet de la desalumination

Dans le but d'estimer la taille des micropores, nous avons exploité les valeurs de désorption comprises dans l'intervalle $0 < P/P_0 < 0,7$ par la méthode **Horvath et Kawazoe** qui permet de définir la taille moyenne des micropores.

Par cette méthode nous avons d'abord tracé la largeur des pores en fonction de la pression relative conformément à l'équation II.8 précédemment présentée. Cette représentation est donnée par la figure III.8 suivante :

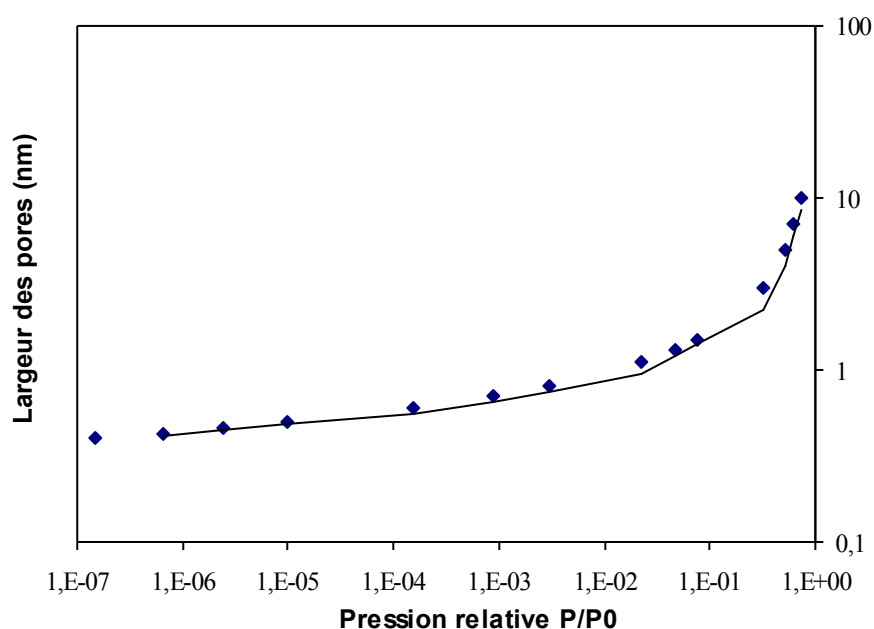


Figure III.8 : Largeur des pores en fonction de la pression relative conformément à la théorie de Horvath et Kawazoe [60].

Pour chaque valeur de P/P_0 , on fait associer le volume relatif V/V_∞ adsorbé à la largeur du pore correspondant. V_∞ correspond au volume maximum adsorbé proche de la saturation. Le tableau des calculs par cette méthode est présente dans l'annexe 1

tableau 3. La figure III.9 qui suit donne le volume relatif adsorbé en fonction de la largeur des pores.

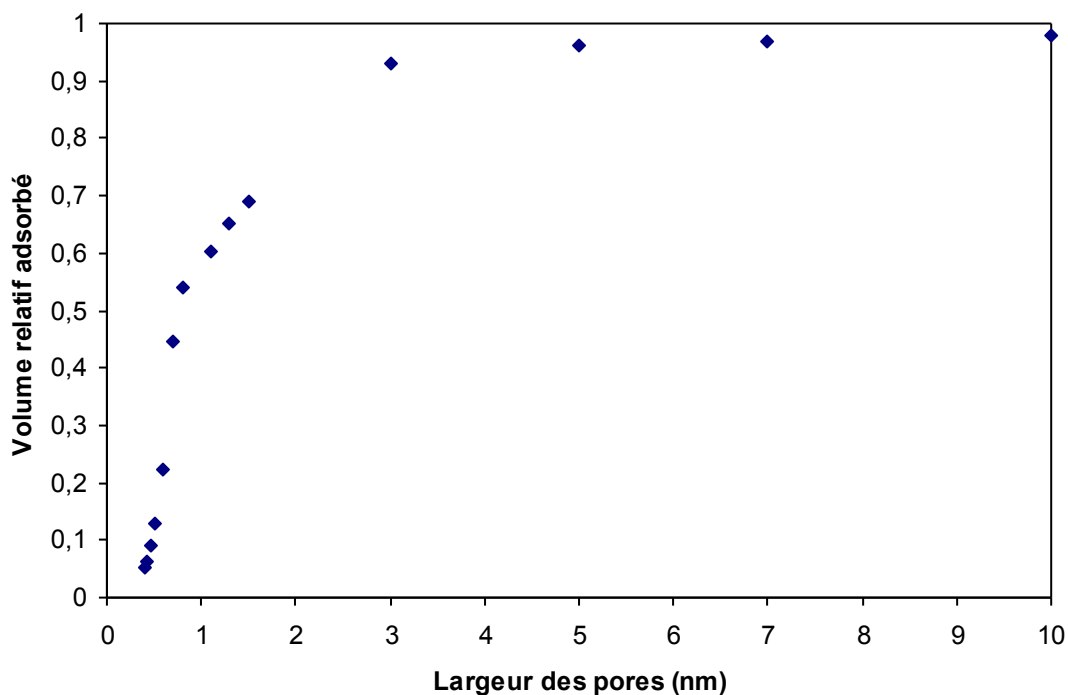


Figure III.9 : Volume relatif adsorbé en fonction de la largeur des pores selon la méthode de Horvath et Kawazoe [60]

Dans l'hypothèse de pores cylindriques et en assimilant la largeur des pores au diamètre, on peut constater que le volume relatif cumulé tend vers 1 pour des pores de diamètres inférieurs à 4 nm.

On peut conclure et sur la base de cette théorie que les micropores de la zéolite Y ont une dimension inférieure à 4 nm.

V. Tests catalytiques de déshydrogénation du cyclohexane:

La réaction de la déshydrogénation du cyclohexane est réalisée sur les quatre catalyseurs préparés. L'objectif principal est de comparer leurs propriétés catalytiques et de voir l'effet de l'ajout de V sur le support basique MgO ainsi que celui du support. Les résultats obtenus en termes de conversion et de sélectivité sont présentés dans le **tableau III.3** qui suit :

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
		cyclohexene	cyclohexadiene	benzène	cyclohexanol	N.I.
5V/MgO	0,6	0	0	25,7	74,3	0
10V/MgO	21,6	0	0	47,9	0,6	51,5
15V/MgO	14,5	0	0	3,6	51,4	45,0
10V/Na-Y	20,5	15,4	6,4	5,2	44,0	29,0

Tableau III.3 : résultats de la réaction de la déshydrogénation oxydante du cyclohexane
N.I. = non identifié.

Les résultats obtenus montrent globalement des taux de conversion appréciables dans les conditions opératoires fixés : la température est de 400°C peut être insuffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans notre installation, nous sommes limités par la disponibilité d'un régulateur de température ne dépassant pas 400°C.

L'effet du vanadium sur le support MgO est très significatif. En effet, lorsque le taux de V passe de 5 à 10% l'activité du catalyseur résultant augmente de 0,5% à 21,6%. Avec 15% de V, cette activité diminue. Ce résultat suggère une dispersion de la phase active maximale avec 10% de V. Lorsque le vanadium est déposé sur Na-Y avec un taux de 10%, on obtient pratiquement la même activité que dans le cas de 10V/MgO par contre les sélectivités en produits déshydrogénés sont complètement différentes.

Lorsque le vanadium est déposé sur MgO, la sélectivité en produits partiellement déshydrogénés (cyclohexene et cyclohexadiene) est pratiquement égale à zéro. Par contre, on observe la formation de benzène (plus importante avec 10% qu'avec 5% de V) formé par déshydrogénation complète du cyclohexane. On note en plus la formation de produits d'oxydation comme le cyclohexanol sur 5V/MgO avec 74% de sélectivité et

des produits d'oxydation partielle (que nous avons noté NI) sur 10V/MgO avec 51% de sélectivité. Avec le catalyseur 15V/MgO, on retrouve essentiellement des produits d'oxydation (cyclohexanol et des produits d'oxydation partielle avec des proportions identiques) au détriment des produits de déshydratation.

Avec le catalyseur 10V/Na-Y, on retrouve les produits de déshydrogénation partielle avec environ 20% de sélectivité, très peu de benzène et beaucoup de produits d'oxydation (cyclohexanol et produits d'oxydation partielle) avec respectivement 44 et 30% de sélectivité.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'étude de la réaction de la déshydrogénation oxydante de cyclohexane sur des catalyseurs à base de vanadium déposé respectivement sur un support basique MgO et un support zéolitique Na-Y.

Des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium avec différentes teneurs en V, supporté sur oxyde de magnésium et sur zéolithe Na-Y, ont été préparés. Ces catalyseurs sont caractérisés par adsorption d'azote, diffraction aux rayons X, spectroscopie FTIR et par la mesure des propriétés acides et redox en utilisant le test de la conversion de l'isopropanol.

Les analyses DRX comme FT-IR, nous ont confirmé l'existence de l'espèce orthovanadate associé au support. Nous n'avons pas détecté de Vanadium sous forme d'oxyde V_2O_5 car le taux de V est faible (<15%).

Par adsorption d'azote nous avons pu montrer également que les propriétés texturales de la zéolithe Y (surface spécifique, volume poreux, diamètre moyen des pores) sont ceux relatives à une zéolite désaluminée. En effet, outre une grande surface spécifique de l'ordre de $620 \text{ m}^2/\text{g}$ due essentiellement à la présence d'une microporosité importante dont le diamètre moyen des pores est de 4 nm.

La conversion de l'isopropanol a mis en évidence le caractère acido-basique et redox de nos catalyseurs. On a montré ainsi que la réactivité des catalyseurs dépend du taux de vanadium sur le support et donc de sa dispersion. La sélectivité est en faveur des produits de déshydrogénation lorsque le vanadium est absent ou avec des proportions inférieures à 10%. L'augmentation du taux de vanadium ainsi que la température de réaction conduisent à la formation des produits de déshydratation favorisée par l'apparition de sites acido-basique forts.

Dans la réaction de déshydrogénation oxydative du cyclohexane, tous les catalyseurs préparés ont montré des activités intéressantes. Les catalyseurs résultants du dépôt de V sur l'oxyde de magnésium sont sélectifs seulement vis à vis benzène tandis que celui résultant du dépôt de V sur la zéolithe a montré une sélectivité plus

importante en cyclohexene. Des produits d'oxydation partielle du cyclohexane sont également formés sur ces catalyseurs.

Afin que l'on puisse comprendre et proposer les mécanismes réactionnels pouvant avoir lieu sur ces catalyseurs, il est impératif d'approfondir cette étude par :

1. un développement plus rigoureux de la méthode de caractérisation par chromatographie en phase gazeuse avec pour objectif une identification précise de l'ensemble des produits de la réaction,

2. une mise en œuvre des catalyseurs dans le dispositif expérimental dans le but de mesurer des taux de conversion faibles et s'assurer ainsi que les produits de la réaction sont formés à partir d'une première réaction et non de réactions consécutives,

3. une étude de l'influence des différents paramètres qui régissent la réaction de déshydrogénation oxydante comme le rapport Oxygène/cyclohexane, température de réaction ou encore le débit par unité de masse de catalyseur.

Bibliographies

1. **J.M. Smith, H.C. Van Ness**, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 4th Ed. McGraw-Hill, New York : s.n., 1987.
2. **D. Argyle Morris;Kaidong Chen; Alexis**. *Journal of Catalysis* . January 28, 2002.
3. **Analele; Anul XIII (serie nouă)**, Universităţii din Bucureşti. Chimie,. vol. I-II, pag. 287-291.
4. **E. Pietri De Garcia, M.R. De Goldwasser, C.F. Parra, O. Leal**; *Applied Catalysis*. (1989). 50 55-63.
5. **N. Ravindran Shiju,et al**; *Technol, Catal. Sci*. 2011. 1262–1270.
6. **J.D. Pless, et al**. *Journal of Catalysis*. [223] (2004). 419–431.
7. **Y.J. Zhu, et al**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. [246] (2006). 185–189.
8. **N.F, Dummer et al**. *Catalysis Today*. [154] (2010). 2–6.
9. **X. Lin, et al**. *Applied Catalysis A: General* . [381] (2010). 114–120.
10. **A.J.R. Castro, et al**. *Fuel*. (2013). xxx xxx–xxx.
11. **S.Chen, et al**. *Fuel* . [xxx] (2012) . xxx–xxx.
12. **H.H. Kung, M.C. Kung**. *Applied Catalysis A: General* . [157] (1997). 105-116.
13. **M.C. Kung, H.H. Kung**; *Journal of Catalysis*, Volume 128, Issue 1, 1991, Pages 287-291
14. **H. Fe ng, et al**. *Journal of Catalysis*. [269] (2010). 421–431.
15. **M. Jin, etal**. *Materials Letters* 63. (2009). 2055–2058.
16. **G.Karamullaoglu, et al**. *Chemical Engineering and Processing*. [41] (2002). 337–347.
17. **A. Coma, et al**; *Stud.Surf. Sci. Catal*. (1992) . 722 13.
18. **Burch, R., Crabb, E.M**. *Appl. Catal. A*. (1993). 100 111.
19. **Creaser, Derek Claude**. *The role of oxygen*. Waterloo, Ontario, Canada; Derek Crease, 1997.
20. **D. Patel, MC. Kung, H.H. Kung, Proc**. 9" *Int Congr. Catal*, 4. (1988) . 1554.
21. **E.A. Mamedov, V. Cortés Corbeh**., *Appl. Catal. A*, . (1995). 127 1.
22. **H.Feng et al**. *Journal of Catalysis*. [269] 2010. 421–431.
23. **M. C. KUNG and H. H KUNG**. *Journal of Catalysis*. [128] 1991. 287--291 .

24. **L. Perron.** *Canadian Minerals Yearbook*,. 2001.
25. **M. Baltes**; *Synthesis and Characterization of Vanadium Oxide Catalysts*, Belgium, 2001.
26. **M. Lopez Nieto, G. Kremenec and d.L.G. Fierro**,. *Appl. Catal.* 1990. 61, 235.
27. **Keller, Oaphne Slizabeth.** *X-ray Absorption Spectroscopy of Supported Vanadium Oxide catalysts*. 2006.
28. **S. Albonetti, F. Cavani, F. Triffiro**, *Cat. Rev. Sci. Eng.* [38(4)] (1996). 413.
29. **G. Centi, F. Trifvb**, *Appl. Catal. A*,. 1996. 143 3..
30. **A. Coma et al**,. *Appl. Catal. A*. 143.
31. **F. Cavani, et al**, *J. Catal*, 160 (1996) 317. 32
32. **M.A. Chaar, D. Patel, H.H. Kung.** *J. Catal.* [109] (1988). 463..
33. **D. Sam, V. Soenen, J.C. Volta**, *J. Catal.* (1990) . 123 417..
34. **D. Bhattacharyya, S.K. Bej, M.S. Rao**,. *Appl. Catal. A : s.n.*, (1992). 87 29.
35. **Geoffrey C. Bond, Sarah J.et all** ; *Journal of Catalysis*, 293, September 2012, Pages 158-164
36. **X. Gao, Q. Xin, X. Guo**,. *Appl. Catal. A*,. [114] (1994). 197.
37. **M.A. Chaar, D. Patel, MC. Kung, H.H. Kung**,. *j. Catal.* [105 .] (1987). 483.
38. **A. Coma, J.M. Lopez Nieto, N. Paredes.** *Appl. Catal. A*, . (1993) . 104 161.
39. **R. Gopal, C. Calvo**, *Acta Crystal. B.* [30] (1974) . 2491.
40. **K. M. Minachev, et al.** *ZEOLITES, Catalytic properties of zeolites.* [Vol 4] ;1984.
41. **V.I. Bruyère, et al**; *J. Chem.Soc.* 2001. 3593.
42. **O.V. Klimov, M.A. Fedotov and A.N. Startsev.** *J. Catal.* 1993,. 139, 142.
43. **M. Baltes, P. Van der Voort, O. Collart and E.F. Vansant.** *Porous Mater.* 1998. 357.
44. **M. Schindler, F.C. Hawthorne and W.H. Baur.** *Chem. Mater.* 2000. 12, 1248.
45. **C.F. Baes dr. and R.E. Mesmer.** *The hydrolysis of cations.* New York, : John Wiley & Sons , 1976,. 210.
46. **R. Enjalbert and G. Galy**, *Acta Cryst.* [C42,] 1986. 1467.
47. **A.M. Turek, I.E. Wachs and E. DeCanioo, J. Pngs. Cnem.** 1992 . 96, 5000.
48. **I.E. Wachs, d.-M. dehng, G. Deo, B.M. Weckhuysen, V.V. Guliants and d.B. Benziger.** *Catal. Today.* 1996. 32, 47.

49. **S. Benadji, et al**; *Micropor.Mesopor. Mat.* . [130] 2010. 103.
50. **J.M.M. Millet, et al** ; *Applied Catalysis A: General*. [232] 2002. 77– 92.
51. **Liu SC, Liu ZY, Wang Z, Wang YM, Yuan P** ;*J Chem Eng*;(2008) ;139:157.
52. **Riad M, Mikhail S** (2008) *Catal Comm* 9:1398
53. **Schuchardt.U, et al**; (2001) *Appl Catal A Gen* 211:1
54. **Hany M. AbdelDayem et al**, *Partial Oxidehydrogenation of Cyclohexane to Cyclohexene over Nickel Supported Catalysts Modified by Rare-Earth Metal Oxides* (2008)
55. **S.Brunauer ,L.S. Deming , W.E.Deming et E.Teller** , *J. Am. Chem. Soc.* 62(1940) 1723.
56. **K.S.W.Sing, et al**, *Pure.Appl.Chem.* 57(1985) 603
57. **S.Brunauer, P.H. Emmet, et E. Teller**, *J. Am. Chem. Soc* 60 (1938) 309.
58. **F.Rouquerol, J. Rouquerol, et K. Sing**, « Adsorption by powders and porous solids - Principle, methodology and applications ». San Diego: Academic Press (1999).
59. **J.P. DeBoer, B.G. Lippens, J. Cat.** 4(1965)319.
60. **Geza HORVATH and Kunitaro KAWAZOE**, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, VOL. 16 NO. 6 (1983)
61. **N. Raveendran Shiju et al**, *Catal. Sci. Technol*, 2011, 1, 1262–1270
62. **Gao XT, Ruiz P, Xin Q, Guo XX, Delmon B** ; *Journal of Catalysis* ; 2004;148:56

ANNEXE 1

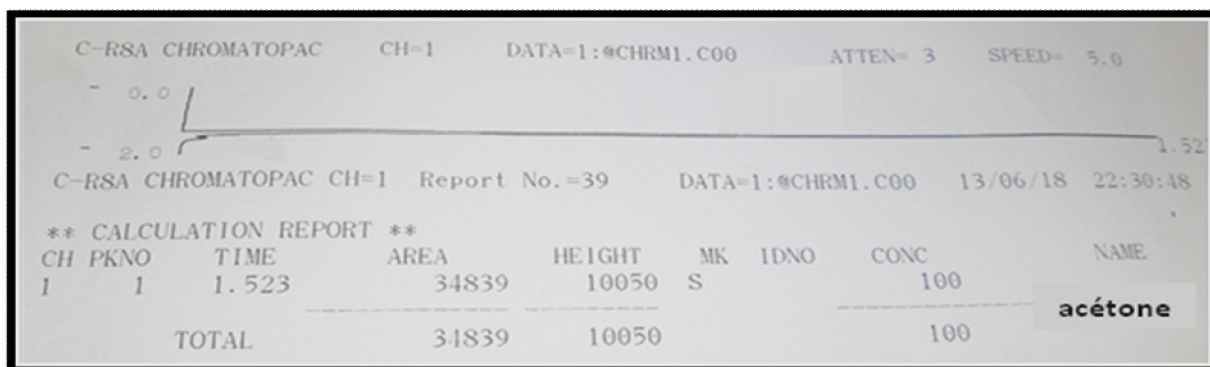


Figure 1 : Chromatographe d'acétone

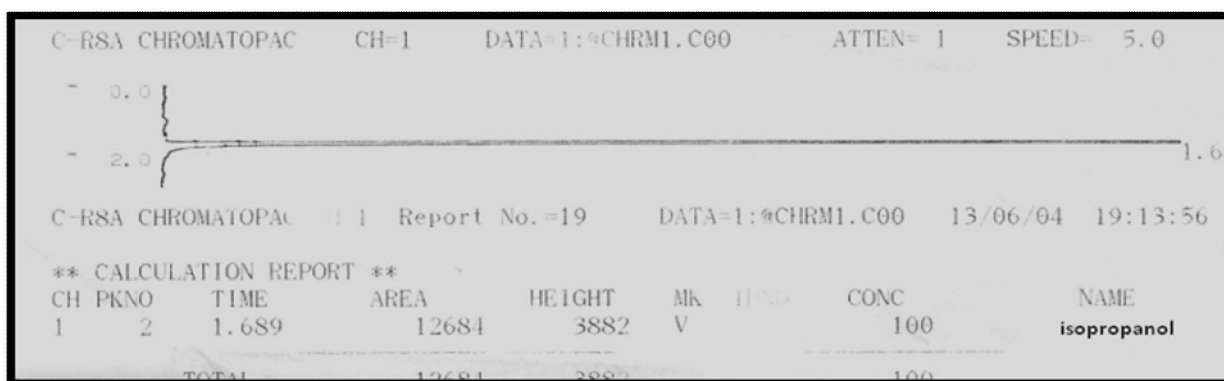


Figure 2 : Chromatographe d'isopropanol

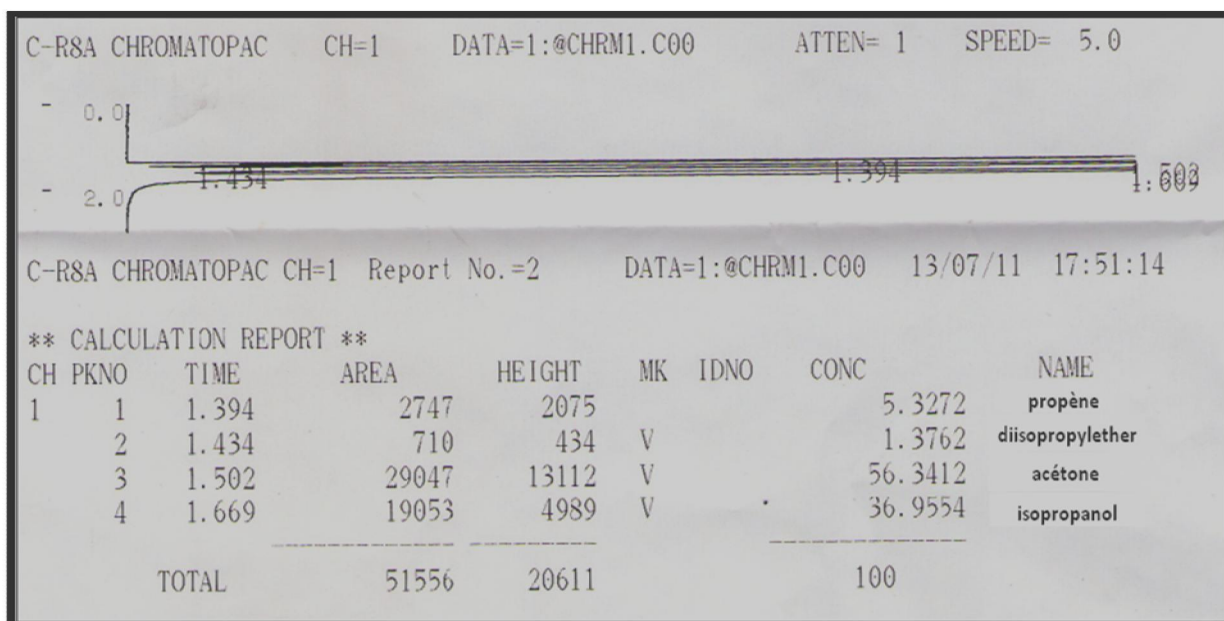


Figure 3: exemple d'un chromatogramme qui montre les produits de la réaction de la conversion de l'isopropanol

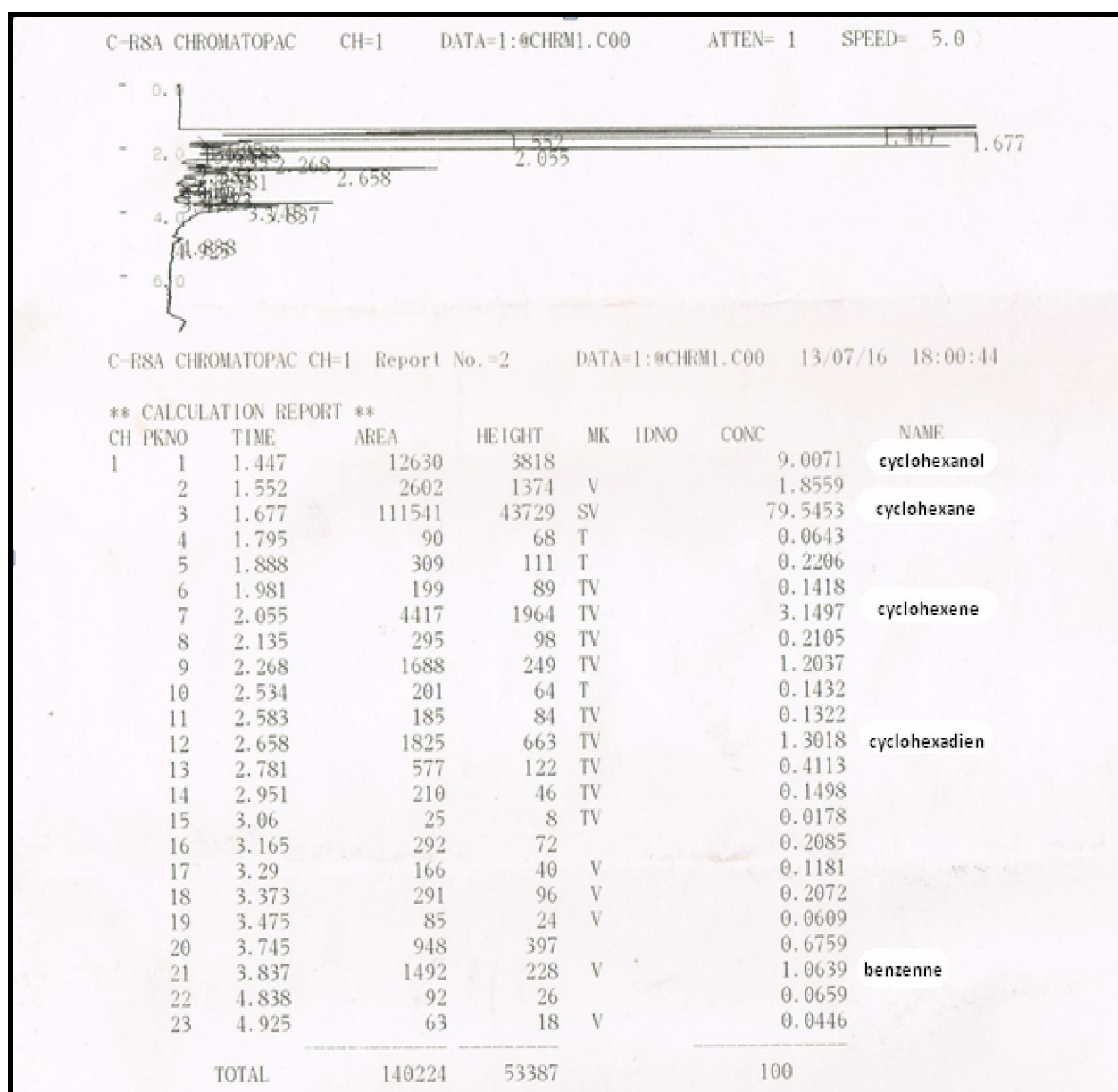


Figure 4 : exemple d'un chromatogramme qui montre les produits de la réaction de l'ODH du cyclohexane

ANNEXE 2

Tableau 1: Volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative sur la zeolithe Y

P/P₀	Vol adsorbé cm³ TPN /g	P/P₀	Vol désorbé cm³ TPN /g
0,0001	33,29	0,9905	285,26
0,0002	42,05	0,9693	284,05
0,0003	49,50	0,9438	272,66
0,0004	58,40	0,9189	262,98
0,0005	64,02	0,8908	251,71
0,0006	72,51	0,8698	242,36
0,0007	81,24	0,8425	231,37
0,0008	89,32	0,8168	227,31
0,0009	96,81	0,7883	223,26
0,001	101,00	0,7582	223,70
0,0011	105,34	0,7153	220,93
0,0015	110,16	0,6889	220,43
0,0017	114,00	0,6465	218,90
0,0041	119,45	0,58678	217,72
0,0166	127,02	0,52021	216,84
0,0558	140,70	0,45397	214,01
0,1119	157,50	0,3841	206,39
0,1772	179,50	0,28307	200,66
0,2412	195,00	0,2012	194,26
0,3068	201,174		
0,3741	202,50		
0,4397	205,00		
0,5021	206,84		
0,5678	207,72		
0,6254	208,95		
0,7153	209,72		
0,7582	210,93		
0,8698	211,20		
0,8908	212,05		
0,9189	215,25		
0,9438	223,44		
0,9693	235,52		
0,9759	248,67		
0,9824	261,69		
0,9905	275,56		

Tableau 2 : Volume adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique t sur la zéolithe Y

Volume ads (cm ³ TPN /g)	t (Å°)	Volume ads (cm ³ TPN /g)	t (Å°)
33,29	1,86	195	4,63
42	1,94	201,174	5,06
49,5	1,98	202,5	5,51
58,4	2,02	205	5,98
64	2,05	206,84	6,48
72,5	2,07	207,72	7,07
81,2	2,09	208,95	7,67
89,32	2,11	209,72	8,41
96	2,13	210,93	9,26
101	2,15	211,2	10,45
105	2,16	212,05	11,99
110	2,21	215,25	13,90
114	2,23	223,44	15,33
119	2,40	235,52	16,45
127	2,78	248,67	17,71
140,7	3,30	261,69	18,32
157,49	3,82	275,56	19,10
179,47	4,22		

Tableau 3 : Volume relatif adsorbé en fonction de la largeur des pores conformément à la méthode de Horvath et Kawazoe

P/P ₀	Largeur des pores (nm)	V/V _∞
0,000000146	0,4	0,0512
0,000000647	0,43	0,064
0,00000239	0,46	0,09
0,00001	0,5	0,128
0,000154	0,6	0,223
0,000886	0,7	0,445
0,00295	0,8	0,54
0,0222	1,1	0,604
0,0461	1,3	0,65
0,0759	1,5	0,69
0,315	3	0,93
0,51	5	0,96
0,625	7	0,97
0,724	10	0,98