

## O25 : La deshydrogenation oxydante de l'éthane en ethylene sur des catalyseurs a base de molybdene massiques et supportes

H. BOUKHLOUF<sup>a</sup>, R. BENRABAA<sup>a</sup>, A. BARAMA<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique, Faculté de Chimie, USTHB, BP32, El- Alia, 16111 Bab Ezzouar, Alger

[boukhloufhamza@gmail.com](mailto:boukhloufhamza@gmail.com)

### Abstract:

The oxidative dehydrogenation of ethane in ethylene over molybdenum based catalysts supported and unsupported. The oxidative dehydrogenation reactions of Ethane in Ethylene by the air oxygen have been studied on the molybdenum based catalysts supported on SiO<sub>2</sub> and unsupported. The structural, textural proprieties and the specific area of the catalytic systems prepared have been characterized with several techniques: Laser Raman Spectroscopy (LRS), Fourier transformed infrared (FT-IR), specific surface areas (BET) measurement, energy dispersive X-ray spectrometry analyzer (EDX), Atomic absorption spectroscopy (AAS) and temperature programmed reduction (TPR).

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

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

### Résumé:

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

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

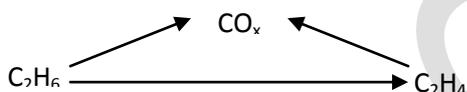
**Mots Clés :** Catalyseurs, molybdène, éthane, déshydrogénation et éthylène.

## Introduction :

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

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

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



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

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

## Partie expérimentale :

### Préparation et caractérisation des catalyseurs :

Le protocole de synthèse et les conditions opératoires des techniques de caractérisation utilisées sont bien détaillés comme le montre dans nos travaux antérieurs [2-4].

La réaction de déshydrogénation oxydante est effectuée à la pression atmosphérique et dans un réacteur en quartz. La charge catalytique est de masse de 0.1g. Les réactifs sont introduits dans le réacteur dans un rapport C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> stoechiométrique. L'analyse des réactifs et des produits de la réaction est réalisée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un

appareil Perkin Elmer type GC Clarus 500 équipé d'un détecteur type catharomètre (détecteur à conductibilité thermique) et une colonne carboxene-1000. Avant chaque analyse, l'effluent gazeux passe par un piège à eau à 0°C afin d'éliminer l'eau de la réaction.

### Resultats et discussion :

Afin de vérifier la stoechiométrie de différents systèmes, les solides synthétisés sont caractérisés par microanalyse X à dispersion d'énergie, ainsi que par absorption atomique. Les résultats obtenus sont en accord avec les compositions attendues et sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1: Composition et propriétés de surface des catalyseurs massiques et supportés

Catalyseur	EDX	SAA	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>(*)</sup>	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
Ni:Mo	0.9:1	0.97:1	39	0.2	21
Co:Mo	1:1	1:1	8	0.03	14.7
Ni:Mo:Si	0.97:1:9.7	0.97:1:9.56	176	0.72	16
Co:Mo:Si	1:1:10	1:1:10	170	0.63	14

\*Mesuré par N<sub>2</sub> à -196°C

La surface spécifique de la famille de catalyseurs a été déterminée par la méthode de BET. Les résultats sont reportés dans le tableau 1. La surface spécifique des catalyseurs massiques est faible comparé à celle des supportés. Pour les catalyseurs massique, elle dépend de la nature de l'élément M. Elle est relativement plus importante pour le catalyseur contenant le nickel. Le volume poreux est constitué essentiellement de mésopores pour les deux oxydes NiMoO<sub>4</sub> et CoMoO<sub>4</sub> avec cependant, une porosité pour NiMoO<sub>4</sub> relativement plus importante.

Pour les matériaux supportés, la surface spécifique dépend seulement du support où la meilleure valeur a été obtenue pour le catalyseur NiMoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>.

La structure des différents composés a pu être vérifiée par spectroscopie Laser du Raman, ainsi que par Infra-rouge à transformée de fourrier. Les spectres enregistrés sont reportés au moyen des figures 1 et 2. Les spectres Raman du système NiMoO<sub>4</sub> et NiMoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> montre la présence de trois bandes principales de vibration d'intensités différentes. La bande de forte intensité est située à 960 cm<sup>-1</sup> et les deux autres bandes d'intensité moindre sont situées à 914 cm<sup>-1</sup> et à 705 cm<sup>-1</sup>. Ces trois bandes sont accompagnées de deux autres bandes de très faibles intensités centrées à 265 et 387 cm<sup>-1</sup>. Selon les données de la littérature, ces bandes Raman sont caractéristiques de la phase α- NiMoO<sub>4</sub> [5].

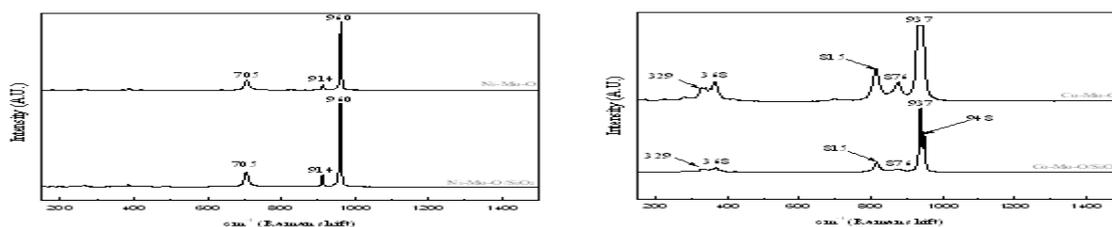


Figure 1: Spectre laser Raman du solide calciné

Pour les spectres Raman du solide contenant le Co ( $\text{CoMoO}_4$  et  $\text{CoMoO}_4/\text{SiO}_2$ ) présente une allure beaucoup plus complexe par rapport à celui du solide contenant le Ni. Il montre plusieurs bandes de vibration dont les plus intenses sont situées à 938, 875, 814, 364 et 329  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont probablement dues à la présence de la phase monoclinique  $\alpha\text{-CoMoO}_4$  [6].

L'analyse par IR-TF montre que les spectres des précurseurs NiMo et CoMo (avant calcination) sont proches de ceux des oxydes où on note la présence des bandes caractéristiques des nitrates à 1255  $\text{cm}^{-1}$  et des espèces  $\text{NH}_4^+$  à 3150  $\text{cm}^{-1}$ , ces dernières étant confirmées par la bande à 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes apparentées aux liaisons métalliques M-O (à 906-726  $\text{cm}^{-1}$ ), présentes sur les spectres des oxydes, sont également observées avant calcination.

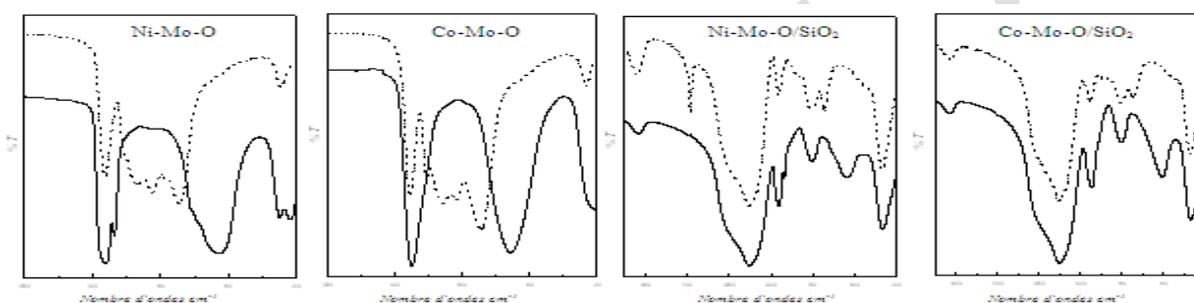


Figure 2: Spectres IR-TF des solides massiques avant et après calcination

Les spectres des oxydes se distinguent par la présence de bandes caractéristiques des groupements  $\text{M}^{\text{I}}\text{-O-M}^{\text{II}}$  où  $\text{M}^{\text{I}}$  et  $\text{M}^{\text{II}}$  sont le métal de transition M (Ni ou Co) et Mo et par la disparition des bandes dues aux espèces  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ . La bande vers les basses fréquences, située à 450  $\text{cm}^{-1}$ , confirme la formation de l'oxyde mixte  $\text{MMoO}_4$  [5, 7, 8].

Pour les deux molybdates supportés sur la silice  $\text{M-Mo-O/SiO}_2$ , on retrouve les mêmes bandes de vibration observées pour les catalyseurs massiques. Dans la zone spectrale 400-1400  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent les bandes caractéristiques de  $\text{SiO}_2$  (467  $\text{cm}^{-1}$ , 807  $\text{cm}^{-1}$ , 966  $\text{cm}^{-1}$ , 1099  $\text{cm}^{-1}$ , 1645  $\text{cm}^{-1}$ ) et également les bandes attribuées aux groupements M-O et  $\text{M}^{\text{I}}\text{-O-M}^{\text{II}}$ . La réductibilité des molybdates synthétisées a été étudiée par thermoréduction en température programmée. Les profils RTP des catalyseurs massiques enregistrés sont reportés dans la figure 3.

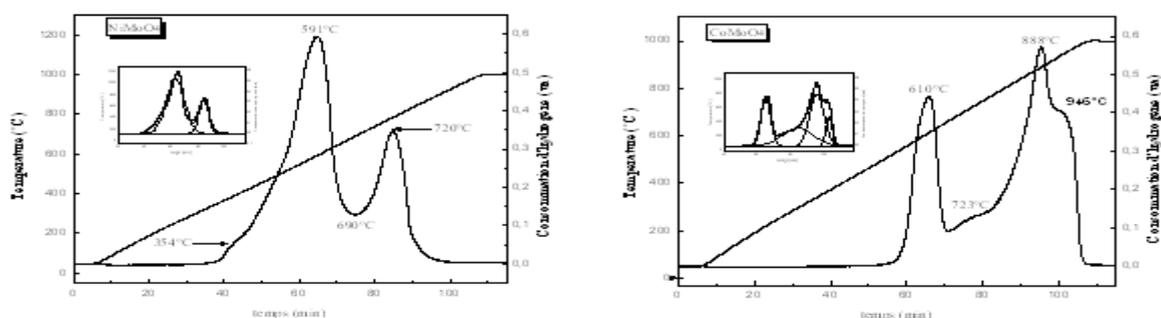


Figure 3 : profils RTP des oxydes massiques après calcination à 550°C

Les profils TPR obtenus montre, pour le système NiMoO<sub>4</sub>, deux principaux pics de consommation d'hydrogène ont lieu vers les basses températures (vers 591 et 720°C) alors quelle indique, pour le système CoMoO<sub>4</sub>, trois principaux pics centrés vers les hautes températures 610, 888 et 946°C (tableau 2), ce dernier étant observé sous forme d'épaulement. Après une déconvolution des pics, la réduction de NiMoO<sub>4</sub> semble se produire en deux étapes principales alors que celle de CoMoO<sub>4</sub> semble impliquer plusieurs étapes. ce qui explique que le Ni se réduit plus facile que Co d'une part, et la surface de NiMoO<sub>4</sub> est une surface riche en espèces Ni que Co.

Tableau 2 : résultats de réductibilité des catalyseurs massiques

Catalyseur	1 <sup>ère</sup> étape de réduction		2 <sup>ème</sup> étape de réduction		Rapport (S <sub>1</sub> /S <sub>2</sub> )
	Température (°C)	Consommation d'H <sub>2</sub> (%) (S <sub>1</sub> )	Température (°C)	Consommation d'H <sub>2</sub> (%) (S <sub>2</sub> )	
NiMoO <sub>4</sub>	300-690	76.08	690-950	23.92	3.18
CoMoO <sub>4</sub>	460-650	23.93	650-1000	76.07	0.31

M.F Portela et al. [9] ont utilisé la DRX pour identifier les différentes phases (produits et intermédiaires) formées au cours de la réduction. Ils proposent le schéma réactionnel suivant qui confirme les résultats déjà publiés [10, 11]:  $\text{NiMoO}_4 \rightarrow \text{Ni}^\circ + \text{Ni}_4\text{Mo} + \text{MoO}_2$

Pour notre part, en nous basant sur les travaux de la littérature, nous proposons les séquences suivantes pour schématiser la réduction de  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  :

première étape de réduction (maximum 591°C) :



deuxième étape de réduction (maximum 720°C) :



Concernant la réduction du molybdate de cobalt, elle a été très peu étudiée dans la littérature, on peut par analogie à la réduction de NiMoO<sub>4</sub>, proposer un mécanisme de réduction de CoMoO<sub>4</sub> :Vers 610°C, on a une faible consommation d'hydrogène qui pourrait être attribuée à une réduction partielle du cobalt avec formation de cobalt métallique (Co<sup>0</sup>). Au cours de cette étape, la décomposition du molybdate ne serait pas complète.

Au cours des étapes suivantes, pourrait avoir lieu la décomposition de la structure molybdate avec formation de phases Co<sup>0</sup>, MoO<sub>2</sub>, Mo<sup>0</sup>. Nous n'avons aucune certitude quant à la formation d'un alliage entre le cobalt et le molybdène.

### Étude de la réactivité :

Les mesures d'activité montrent que les solides sont actifs et très sélectifs en éthylène avec une bonne conversion et un pourcentage de sélectivité pouvant dépasser 99% (figure 4). Les meilleures performances ont été observées sur le molybdate de nickel avec une conversion de 37% et une sélectivité de 99,5%.

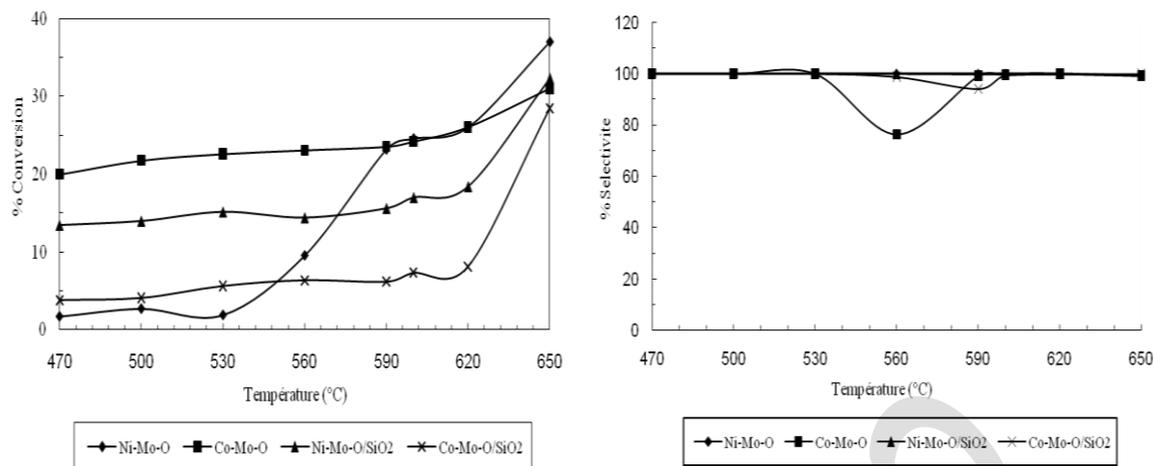


Figure 4 : Influence de la température de réaction sur la conversion de l'éthane et la sélectivité en éthylène pour les catalyseurs massiques et supportés

Pour les systèmes supportés est comparable à celle des systèmes massiques, la sélectivité est de l'ordre de 99%. Le catalyseur à base de nickel est plus actif que ceux contenant le cobalt, ce résultat est probablement dû à la réductibilité d'une part, et à la surface spécifique de cette catégorie d'autre part.

### Conclusion :

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

### References:

- 1) R.H. Perry, D.W. Green, Perry's, 1999, *Chemical Engineers Handbook*, Macraw-Hill Handbooks.
- 2) H. Boukhlof, R. Benrabaa, S. Barama, A. Barama, 2009, *Materials Science Forum*, **609**, 145
- 3) H. Boukhlof, R. Benrabaa, N. Haddad, A. Barama, 2008, *Algerian Journal of Advanced Materials*, **4**, 57
- 4) N. Haddad, E. Bordes-Richard L. Hilaire, A. Barama, 2007, *Catal. Today*, **126** 256.

- 5) R. Zařvoianu, A. V. S. Dias, O. D. Pavel, E. Angelescu, M. F. Portela, 2005, *Catal. Com.*6
- 6) 321
- 7) A. Maione, M. Devillers, 2004, *Journal of Solid State Chemistry*177, 2339.
- 8) R. Zařvoianu, C.R. Dias, M.F. Portela, L. Petrov, Ch. Bonev, G. Kadinov, 2000, *Heterogeneous Catalysis, Institute of Catalysis, Ed., Bulgarian Academy of Sciences, Sofia*, p. 411.
- 9) C.R. Dias, R. Zařvoianu, M.F. Portela, 2002, *Catal. Com.*3, 85.
- 10) L.M. Madeira, M.F. Portela, C. Mazzocchia, AKaddouri, R. Anouchinsky, 1998, *Catal. Today*40 229.
- 11) J. L. Brito, A. L. Barbosa, A. Albornoz, F. Severino, J. Laine, 1994, *Catal. Lett.*26 329.
- 12) J. L. Brito and J. Laine, 1993, *J. catal.*139 540.