

UNIVERSITE HASSAN II AIN CHOCK
FACULTE DES SCIENCES
CASABLANCA
(U.F.R : Physicochimie des matériaux)



THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie, Science des matériaux

Par

AELLACH Belaid

(Diplôme des Etudes Supérieures Approfondies)

Préparation, caractérisation et évaluation des propriétés catalytiques des catalyseurs à base d'apatite dans la thiolation et dans l'oxydation du méthanol

Soutenue le 12 janvier 2010 devant la Commission d'Examen

A. Aboulayte	PES	Faculté des Sciences, El Jadida.	Président
M. Bensitel	PES	Faculté des Sciences, El Jadida.	Rapporteur
A. Irhzo	PES	Faculté des Sciences Aïn Chock, Casablanca.	Rapporteur
C. Lamonier	PES	Université des Sciences et Technologies de Lille.	Rapporteur
A. El Ouassouli	PES	Faculté des Sciences Aïn Chock, Casablanca.	Examineur
A. Ezzamarty	PES	Faculté des Sciences Aïn Chock, Casablanca.	Encadrant

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	5
Partie I :	
Etude bibliographique sur les apatites et les techniques de caractérisation.....	6
Chapitre I: Etude bibliographique sur les apatites.....	8
I- Introduction.....	9
II- Définition.....	9
III- Structure des apatites.....	10
IV- Les apatites phosphocalciques.....	13
IV-1 Les apatites phosphocalciques non carbonatées.....	13
IV-2 Les apatites phosphocalciques carbonatées.....	13
IV-2-1 Les apatites carbonatées phosphocalciques de type A.....	13
IV-2-2 Les apatites carbonatées phosphocalciques de type B.....	14
IV-2-3 Les apatites carbonatées phosphocalciques mixtes de type A / B.....	14
IV-2-4 Les apatites carbonatées de type B sodées.....	14
V- Synthèse des apatites.....	15
V-1 Synthèse par voie sèche.....	15
V-2 Synthèse par voie humide.....	16
V-2-1 Préparation des apatites par neutralisation.....	16
V-2-2 Préparation des apatites par double décomposition.....	16
VI Stabilité thermique des apatites.....	17
VI-1 Stabilité thermique des apatites phosphocalciques non carbonatées.....	17
VI-2 Stabilité thermique des apatites carbonatées phosphocalciques.....	17
VI-2-1 Stabilité thermique des apatites carbonatées de type A.....	17
VI-2-2 Stabilité thermique des apatites carbonatées de type B.....	18
VII Utilisation des apatites en catalyse - corrélation avec les propriétés de surface-...	19
VIII Conclusion.....	20
Chapitre II: Techniques expérimentales.....	21
I Introduction.....	22
II Techniques de caractérisation des catalyseurs.....	22
II-1 Diffraction des rayons X.....	22
II-2 Analyse chimique élémentaire.....	23
II-3 Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC).....	23
II-4 ATG/Spectrométrie de masse.....	24
II-5 Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) en pastille de KBr...	24
II-6 Spectroscopie Raman.....	25
II-7 Spectroscopie UV-Visible.....	25
II-8 Thermo-Réduction Programmée (TRP).....	26
II-9 Mesures de surface spécifique.....	28
Références bibliographiques.....	31

Partie II :

Apatites promues au sodium: préparation, caractérisation et activité catalytique dans la Thiolation du méthanol..... 34

Chapitre I : Etude bibliographique sur la thiolation du méthanol.....	37
I Introduction.....	38
II Synthèse des thiols.....	38
III Thiolation des alcools.....	40
III-1 Monothiols.....	40
III-2 Polythiols.....	41
IV Thiolation du méthanol.....	41
IV-1 Les sites actifs des oxydes et des zéolites.....	42
IV-2 Mécanisme sur les zéolites et les oxydes.....	43
IV-3 Tendances de la réactivité et la sélectivité.....	45
V Résumé de l'étude bibliographique.....	48

Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'apatite au sodium..... 51

I Introduction.....	52
II Préparation et caractérisation des apatites phosphocalciques promues par le sodium.....	52
II-1 Mode de synthèse des apatites.....	52
II-2 Préparation des apatites enrichies en sodium par imprégnation.....	54
II-3 Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	55
II-3-1 Analyse chimique élémentaire.....	55
II-3-2 BET.....	56
II-3-3 Spectroscopie Infrarouge.....	56
II-3-4 Spectroscopie RAMAN.....	61
II-3-5 Diffraction de rayons X.....	62
II-3-6 Diffraction de RX en programmation de température.....	64
II-3-7 DSC-ATG.....	66
II-4 Conclusion.....	68
III Préparation et caractérisation des apatites carbonatées.....	69
III-1 Mode de synthèse des apatites carbonatées.....	69
III-2 Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	70
III-2-1 Analyse élémentaire.....	70
III-2-2 BET.....	71
III-2-3 Spectroscopie Infrarouge.....	72
III-2-4 Spectroscopie Raman.....	76
III-2-5 Diffraction de rayons X.....	79
III-2-6 Diffraction de RX en programmation de température.....	80
III-2-7 DSC-ATG.....	83
III-3 Conclusion.....	88

Chapitre III : Evaluation des propriétés acido-basiques des apatites au sodium... 89

I Introduction.....	90
II Conversion de l'isopropanol sur les catalyseurs à base d'apatite.....	91
II-1 Description du montage et mode opératoire.....	91
II-2- Conversion d'isopropanol sur les apatites phosphocalciques non carbonatées...	91
II-2-1 Conversion en acétone sur les apatites phosphocalciques non carbonatées...	92
II-2-2 Conversion en propène sur les apatites phosphocalciques non carbonatées...	93

II-3 Conversion d'isopropanol sur les apatites phosphocalciques carbonatées.....	94
II-3-1 Conversion en acétone sur les apatites phosphocalciques carbonatées.....	94
II-3-2 Conversion en propène sur les apatites phosphocalciques carbonatées.....	96
III Conclusion.....	97
Chapitre IV : Thiolation du méthanol.....	98
I Introduction.....	99
II Description du montage et mode opératoire.....	99
III Répartition des produits en fonction de la température.....	100
IV Activité catalytique des apatites phosphocalciques non carbonatées.....	101
IV-1 Activité des apatites non carbonatées.....	101
IV-2 Activité des apatites non carbonatées imprégnées avec du sodium.....	102
IV-2-1 Activité de l'apatite déficitaire imprégnée au sodium.....	102
IV-2-2 Activité de l'apatite stœchiométrique imprégnée au sodium.....	103
IV-3 Activité des apatites coprécipitées au sodium.....	104
IV-3-1 Activité des apatites déficitaires coprécipitées en présence du sodium.....	105
IV-3-2 Activité des apatites stœchiométriques coprécipitées en présence du sodium.....	106
IV-4 Conclusion.....	107
V Activité catalytique des apatites phosphocalciques carbonatées.....	108
V-1 Activité des apatites carbonatées non promues.....	108
V-2 Activité des apatites carbonatées coprécipités en présence du sodium.....	109
V-3 Conclusion.....	110
VI Comparaison des catalyseurs à base d'apatite avec le catalyseur KW2000.....	110
VII Etude cinétique- détermination de la constante de vitesse.....	112
VII-1 Influence de la composition du mélange (H ₂ S/CH ₃ OH).....	112
VII-2 Détermination de la constante de vitesse de la thiolation du méthanol.....	113
VII-3 Effet de la calcination du catalyseur.....	115
VIII Conclusion.....	116
Références bibliographiques.....	118

Partie III :

Apatites promues au cobalt : préparation, caractérisation et activité catalytique dans l'oxydation du méthanol..... 121

Chapitre I : Etude bibliographique sur Les composés organiques volatils COVs...	123
I Introduction.....	124
II Les COV.....	124
II-1 Définition et effets directs et indirects des COV sur la santé humaine.....	124
II-2 Techniques de réduction des émissions de COV.....	126
III L'oxydation catalytique.....	128
III-1 Les catalyseurs d'oxydation des COV.....	129
III-1-1 Utilisation des métaux nobles comme phase active.....	129
III-1-2 Utilisation des oxydes de métaux de transition comme phase active.....	130
III-2 Oxydation catalytique des COV oxygénés –cas du méthanol-.....	131
IV L'oxyde de cobalt Co ₃ O ₄	132
Chapitre II : Préparation et caractérisation des apatites au cobalt.....	133
I Introduction.....	134
II Synthèse des catalyseurs.....	134

III Caractérisation physico-chimique.....	136
III-1 Analyse élémentaire.....	136
III-2 Diffraction de rayons X.....	137
III-2 Spectroscopie Raman.....	139
III-3 UV-Visible.....	142
III-5 BET.....	146
III-7 Etude de la réductibilité du support et des solides à base de cobalt activés à 400°C.....	147
IV Conclusion.....	150
Chapitre III : Oxydation du méthanol.....	151
I Introduction.....	152
II Montage et conditions expérimentales.....	152
III Activité catalytique.....	153
III-1 Activité des catalyseurs coprécipités.....	154
III-2 Activité des catalyseurs imprégnés.....	156
III-3 Comparaison entre le catalyseur imprégné et coprécipité en cobalt.....	157
III-4 Effet de la composition du support apatitique sur l'activité des catalyseurs imprégnés.....	158
IV Conclusion.....	159
Références Bibliographiques.....	161
Conclusion générale.....	163