



**HAL**  
open science

# Étude du dopage de catalyseurs de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane

Bistra Savova

► **To cite this version:**

Bistra Savova. Étude du dopage de catalyseurs de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I; Institut de recherches sur la catalyse (Sofia Bulgarie), 2009. Français. NNT: 2009LYO10341 . tel-00687933

**HAL Id: tel-00687933**

**<https://theses.hal.science/tel-00687933>**

Submitted on 16 Apr 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 341 - 2009  
Année 2009

# THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2005)

Spécialité : Chimie

présentée et soutenue publiquement le 11 décembre 2009

par

Mlle. Bistra Savova

## **Etude du dopage de catalyseurs de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane**

Directeurs de thèse : M. Jean-Marc M. MILLET, Mme. Diana Filkova  
Co-directeur : M. Stéphane Loridant

Jury :

Mme D. Filkova  
M. N. Homs (rapporteur)  
Mme. L. Jalowiecki-Duhamel (rapporteur)  
M. A.H. Kaddouri  
M. S. Loridant  
M. J.M. Millet  
M. S. Rakovsky  
M. J.C. Védrine (président)

## UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

### **Président de l'Université**

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

### **M. le Professeur L. COLLET**

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

### **SECTEUR SANTE**

#### **Composantes**

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur P. COCHAT

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

### **SECTEUR SCIENCES**

#### **Composantes**

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

Directeur : Mme. le Professeur S. FLECK

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur G. CLERC

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurance

## Introduction

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été conduit à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Sofia et à L'institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon à Villeurbanne. Il a été soutenu financièrement par le ministère des affaires étrangères français et par le ministère de l'Education et des Sciences en Bulgarie dans le cadre d'un programme Rila.

Le but du travail a été d'étudier les réactions de déshydrogénation oxydante du propane et de l'éthane respectivement sur des catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux (OAT) dopés au néodyme et des catalyseurs à base d'oxyde de nickel dopés par différents métaux.

Outre l'aspect fortement appliqué de ce sujet qui concerne des catalyseurs parmi les plus actifs connus pour ce type de réactions, il présentait un intérêt scientifique dans la comparaison des catalyseurs et de leur propriétés respectives dans les deux réactions citées pour lesquelles ils existent pratiquement pas de catalyseurs efficaces communs.

Dans les chapitres I et II sont présentés respectivement une analyse bibliographique et les techniques expérimentales utilisées. Dans les chapitres III et IV sont regroupés les résultats de l'étude des catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme. Les chapitres V, VI et VII regroupent les résultats obtenus sur les catalyseurs à base d'oxyde de nickel dopés. Le dernier chapitre présente une conclusion générale au travail.

# TABLE DES MATIERES

<b>I. Analyse bibliographique</b>	1
I.1. Procédés industriels pour la production des oléfines	1
I.1.1. Le vapocraquage de coupes pétrolières	1
I.1.2. Le craquage catalytique	2
I.1.3. La déshydrogénation catalytique d'alcane	3
I.1.3.1. Procédé Catofin	3
I.1.3.2. Procédé Oleflex	4
I.1.3.3. Le procédé STAR	4
I.1.3.4. Le procédé FBD	4
I.2. La déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane	5
I.2.1. La déshydrogénation oxydante de l'éthane	6
I.2.1.1. Les catalyseurs à base de NiO	9
I.2.2. La déshydrogénation oxydante du propane	10
I.2.2.1. Catalyseur à base d'oxydes non réductibles dopés par différents éléments	15
<b>II. Techniques expérimentales</b>	24
II.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs	24
II.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	24
II.1.1.1. Cas des AEO	24
II.1.1.2. Cas des catalyseurs NiNbO	25
II.1.2. Analyse chimique	26
II.1.3. Mesure de surface BET	26
II.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG), Analyse thermique différentielle (ATD)	26
II.1.5. Spectroscopie des photoélectrons X ou XPS	26
II.1.6. Microscopie électronique par transmission (TEM) et analyses EDX	28
II.1.7. Caractérisation par spectroscopie infrarouge en transmission (IR)	28
II.1.8. Caractérisation par spectrométrie de diffusion Raman	29
II.1.9. Désorption thermo-programmée (TPD)	29
II.1.9.1. Caractérisation des catalyseurs à base d'AEO par TPD de CO <sub>2</sub>	29
II.1.9.2. Caractérisation des catalyseurs NiNbO par TPD de O <sub>2</sub>	30

II.1.10. Caractérisation par réduction thermo-programmée (TPR) et reoxydation thermo-programmée (TPO)	30
II.2. Tests catalytiques	30
II.2.1. Test catalytique pour la déshydrogénation oxydante du propane	31
II.2.2. Test catalytique pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane	32
II.3. Conditions de réaction	34
II.3.1. ODH du propane	34
II.3.2. ODH de l'éthane	35
II.4. Méthodes de calcul des principales grandeurs utilisées	36
II.5. Bilans de matière	38
II.6. Tests de réacteur vide	39
II.6.1. Test du propane	39
II.6.2. Test de l'éthane	39
<b>III. Les oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme</b>	<b>41</b>
III.1. Introduction	41
III.2. Synthèse des catalyseurs	41
III.2.1. Synthèse par évaporation	42
III.2.2. Synthèse par méthode sol-gel	43
III.3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs	44
III.3.1. Caractérisation par analyses chimiques	44
III.3.2. Caractérisation par analyses de diffraction des rayons X (DRX)	45
III.3.2.1. Les solides préparés par évaporation	55
III.3.2.2. Les solides préparés par sol-gel	56
III.3.3. Caractérisation par désorption thermo-programmée de CO <sub>2</sub> (TPD-CO <sub>2</sub> )	57
III.3.4. Caractérisation par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	59
III.3.5. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)	64
<b>IV. Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme</b>	<b>69</b>
IV.1. Introduction	69
IV.2. Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux purs, de l'oxyde de néodyme et des catalyseurs à base des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane	69
IV.3. Etude de la corrélation sélectivité-conversion sur les catalyseurs à base des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme	79

IV.4. Mécanisme de la réaction dans ODH du propane sur les catalyseurs à base des oxydes alcalino-terreux dopés avec le néodyme	82
IV.5. Etude des performances catalytiques des catalyseurs à base des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane	85
<b>V. Les catalyseurs à base d'oxyde de nickel dopés par Nb, Co, Zr ou Ti</b>	90
V.1. Introduction	90
V.2. Synthèse des catalyseurs	91
V.3. Caractérisations physico-chimiques et propriétés catalytiques	93
V.3.1. Les catalyseurs NiNbO	93
V.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) et mesures de surface spécifique	93
V.3.1.2. Caractérisation par spectroscopie Raman	96
V.3.1.3. Caractérisation par spectroscopie photo-électronique de rayons X (XPS)	99
V.3.1.4. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) et analyses EDX	101
V.3.1.5. Caractérisation par thermo-désorption d'oxygène	103
V.3.1.6. Caractérisation par réduction thermo-programmée (TPR) et oxydation thermo-programmée (TPO) des catalyseurs NiNbO	106
V.3.1.5. Etude des performances catalytiques des catalyseurs NiNbO dans la réaction de déshydrogénation oxydante (ODH) de l'éthane	107
V.3.1.6. Etude de la corrélation sélectivité-conversion sur les catalyseurs NiNbO	109
V.3.2. Les catalyseurs contenant du Zr, Co ou Ti	110
V.3.2.1. Les catalyseurs contenant du zirconium	111
V.3.2.2. Les catalyseurs contenant du Cobalt	113
V.3.2.3. Les catalyseurs contenant du titane	115
V.3.3. Etude de la stabilité au cours de temps en conditions réactionnelles des catalyseurs NiNbO et NiNbZrO	117
V.4. Etude des propriétés catalytiques des catalyseurs NiNbO, NiTi, NiNbTi ; NiNbZr dans la réaction d'ODH du propane	120
<b>VI. Les catalyseurs NiO pur et Nb supporté sur NiO</b>	124
VI.1. Introduction	124
VI.2. Synthèse des catalyseurs	124
VI. 3. Caractérisations physico- chimiques	125

VI.3.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX) et mesures de la surface spécifique	125
VI.3.2. Caractérisation par spectroscopie Raman	127
VI.3.3. Caractérisation par spectroscopie photo-électronique de rayons X (XPS) et microscopie électronique à transmission (MET)	128
VI.3.4. Caractérisation par thermo-désorption d'oxygène	129
VI.3.5. Caractérisation par TPR et TPO	132
VI.4. Etude des propriétés catalytiques	133
VI.5. Etude de la corrélation sélectivité – conversion sur les catalyseurs NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO	135
VI.6. Etude de la stabilité au cours du temps en conditions réactionnelles des catalyseurs NiO-A.O et Nb /NiO	136
<b>VII. Etude de la désactivation des catalyseurs à base d'oxyde de nickel</b>	140
VII.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs désactivés	140
VII.1.1. Caractérisation par ATG/ATD et mesure de la surface spécifique après désactivation	140
VII.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X des solides désactivés	142
VII.1.3. Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET) et analyses EDX des solides désactivés	144
VII.1.4. Caractérisation par spectroscopie des photoélectrons X des solides désactivés	145
VII.1.5. Caractérisation par spectroscopie Raman des solides désactivés	147
VII.1.6. Etude par thermo-désorption d'oxygène sur les catalyseurs désactivés	150
VII.1.7. Etude par réduction thermo-programmée (TPR) et oxydation thermo-programmée (TPO) des catalyseurs NiNbO et Nb/NiO	151
VII.2. Discussion	153
<b>VIII. Conclusions générales</b>	156
VIII.1. Origine de l'activité catalytique des catalyseurs à base des oxydes alcalino-terreux dopés par le néodyme et à base de l'oxyde de nickel	156
VIII.2. Origine de la sélectivité en éthylène et en propylène des catalyseurs à base d'oxydes alcalinoterreux dopés par le néodyme et à base de l'oxyde de nickel	158



## I. Analyse bibliographique

### I.1. Procédés industriels pour la production des oléfines.

La demande en oléfines et plus spécialement de l'éthylène et du propylène, 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'alcane.

#### I.1.1. Le vapocraquage de coupes pétrolières

Le vapocraquage est le principal procédé de production des alcènes. Il consiste à casser les molécules de la charge pétrolière, par pyrolyse, pour obtenir des molécules plus petites. Il est réalisé en présence de vapeur d'eau qui sert à diluer les hydrocarbures pour éviter les réactions parasites d'aromatisation des cyclo-alcane ou de Diels-Alder aboutissant à la formation de goudrons et de coke par condensation. On utilise entre 0,25 et 1 tonne de vapeur d'eau par tonne d'hydrocarbure à craquer. La charge peut être lourde (gazoles), moyenne (naphta) ou légère (éthane, propane, butane). En Europe et au Japon, le naphta représente 70 à 80 % des charges vapocraquées. Par contre aux États-Unis l'utilisation des charges légères est majoritaire. Les conditions opératoires et la composition du produit obtenu dépendent de la nature de la charge. Des produits de départ légers (éthane, propane, butane) fournissent une grande quantité d'alcènes légers, alors que du naphta fournit également des composés aromatiques. Une température de craquage plus élevée favorise la formation d'éthylène et de benzène, alors qu'une température plus basse mène à la formation de propylène, d'hydrocarbures en C<sub>4</sub>, et de produits liquides. Le procédé de vapocraquage [1,2] est réalisé en 2 étapes consécutives correspondant à la pyrolyse par elle-même et à la séparation des produits formés. La charge préchauffée, est mélangée avec de la vapeur d'eau. L'ensemble passe rapidement (0,2 à 1,2 seconde, 300 m/s) sous 1 bar de pression dans des tubes en acier hautement allié (25 % chrome et 20 % nickel) de 6,5 à 12 cm de diamètre, situés dans un four dont la température atteint 720 à 850°C en fonction de la charge. Les produits craqués subissent ensuite une trempée indirecte par échangeurs

de chaleur à 450°C, puis une seconde, directe, à 200°C, dans un liquide constitué d'hydrocarbures lourds appelé huile de trempe.

Les différents produits issus des deux trempes sont ensuite séparés au cours de plusieurs distillations qui se font à basse température. Les produits craqués, refroidis à -120°C, sont distillés dans le déméthaniseur qui permet de séparer le méthane et le dihydrogène. Les résidus en C<sub>2</sub> sont distillés dans le dééthaniseur. En tête de colonne (- 33°C) on récupère d'une part l'acétylène (il est hydrogéné en éthane qui est recyclé en début de vapocraquage) et de l'éthylène de très haute pureté. Les résidus en C<sub>3</sub> sont distillés dans le dépropaniseur. En tête de colonne (20°C) on récupère le propylène. Les résidus en C<sub>4</sub> sont encore une fois distillés dans le débutaniseur. En tête de colonne (50°C), et après une distillation extractive, on récupère le butadiène. Les résidus, après hydrogénation partielle et extraction, fournissent enfin la coupe aromatique.

Les principaux inconvénients du vapocraquage sont d'une part la forte endothermicité de la réaction et d'autre part la formation importante de coke dans les réacteurs qui diminue la performance du procédé et nécessite régulièrement une régénération du catalyseur par passage d'un mélange air-vapeur à une température de l'ordre de 1000°C.

### I.1.2. Le craquage catalytique

Le craquage catalytique est un procédé largement connu sous l'abréviation FCC (Fluid Catalytic Cracking). Ce craquage s'effectue en présence de catalyseur à relativement haute température (450 à 550°C) et à pression atmosphérique. Les catalyseurs utilisés sont à base des silices-aluminés dopés par des tamis moléculaires et des terres rares qui améliorent les propriétés catalytiques et permettent la réalisation de la réaction à température beaucoup plus basse et à pression atmosphérique. La charge est préchauffée et introduite en phase gazeuse dans le réacteur. Après la réaction, les produits effluant passent par un système de cyclones pour séparer les particules de catalyseur entraînées, avant d'être introduits dans un système de fractionnement. Le catalyseur utilisé est dirigé vers un régénérateur où, en présence d'air, le coke formé est brûlé. Après la régénération, le catalyseur est renvoyé d'une manière continue dans le réacteur pour réutilisation. L'inconvénient majeur du procédé de craquage catalytique pour la production de l'éthylène et du propylène est la forte formation de coke imposant une régénération permanente du catalyseur.

### I.1.3. La déshydrogénation catalytique d'alcane

La déshydrogénation (DH) est une réaction d'extraction de deux atomes d'hydrogène dans la molécule de l'alcane. Cette réaction est endothermique ( $\Delta H$  de l'ordre de 130 kJ/mol) et se réalise à haute température et à basse pression partielle d'hydrocarbure.

La réaction de déshydrogénation catalytique est un procédé industriellement appliqué. Les problèmes principaux rencontrés dans sa réalisation sont:

- La formation de coke nécessitant une régénération régulière du catalyseur et donc une émission importante de  $\text{CO}_2$ ;
- La basse pression partielle d'hydrocarbure imposant l'utilisation de réacteurs très grands et dont le matériau de construction est cher.
- La formation de sous-produits comme le méthane, liée à la haute température de réaction
- La consommation importante d'énergie, liée à l'endothermicité de la réaction.

Quatre procédés de production d'alcènes à partir des alcanes légers sont appliqués dans l'industrie. La différence principale entre eux concerne généralement le type de réacteur utilisé.

#### I.1.3.1. Procédé Catofin

Ce procédé a été développé par Houdry et son utilisation date de 1943. Le réacteur utilisé est adiabatique avec un lit fixe. La température nécessaire pour la réaction est comprise entre 525 et 635°C. Le catalyseur qui est à base de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  exige une régénération continue toutes les 7 à 13 minutes. La durée de vie moyenne de ce type de catalyseur dans ces conditions est d'environ 2 ans.

Le montage réactionnel est constitué par 3 à 8 réacteurs, montés en parallèle. Les réacteurs sont séparés en trois groupes. Le premier groupe de réacteurs travaille en conditions réactionnelles, les réacteurs dans le deuxième groupe sont en condition de purge et les réacteurs du troisième groupe sont en processus de régénération. Les trois groupes de réacteur sont inversés régulièrement pour assurer un fonctionnement correct. Avant d'être introduite dans le réacteur, la charge est préchauffée jusqu'à la température de la réaction. La chaleur nécessaire pour la réaction est amenée par le catalyseur, chauffé au cours de la

régénération précédente. Après la réaction, les produits effluents sont refroidis, comprimés et séparés.

#### I.1.3.2. Procédé Oleflex

Ce procédé industriel utilise des réacteurs adiabatiques avec un lit transporté. Le catalyseur utilisé est à base de Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une régénération permanente. La durée de vie du catalyseur est de 1 an. Le montage pour la réalisation de ce procédé est constitué de trois ou quatre réacteurs avec des blocks chauffants entre eux. Avant de passer par les réacteurs l'hydrocarbure est dilué avec un gaz riche en hydrogène. Après la réaction, les produits sont refroidis et séparés, et le gaz diluant est recyclé. Le catalyseur se déplace lentement dans les réacteurs et il est régénéré d'une façon continue dans l'unité de régénération. Après la régénération, le catalyseur chaud fournit la chaleur nécessaire pour la réaction.

#### I.1.3.3. Le procédé STAR

Ce procédé utilise des réacteurs isothermes à lit fixe. Le catalyseur utilisé est également à base de Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont la régénération se fait toutes les huit heures. La température dans le réacteur est comprise entre 510 et 620°C ce que permet d'obtenir un bon rapport conversion-sélectivité. La durée de vie moyenne de ce type de catalyseur est de 1 à 2 ans. La réalisation technique de ce procédé à grande échelle se fait avec 8 réacteurs, parmi lesquels un est toujours en conditions de régénération. Chaque réacteur est constitué de plusieurs tuyaux remplis de catalyseur, situés dans un four. Le chauffage direct des réacteurs permet l'obtention d'un régime isotherme sans avoir besoin de surchauffer la charge ou le catalyseur, ce qui conduit à une meilleure sélectivité.

#### I.1.3.4. Le procédé FBD-4

Ce procédé a été mis au point en Russie. Il fonctionne avec des réacteurs isothermes à lit catalytique fluidisé. Le catalyseur est à base de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sa régénération se fait en permanence dans un réacteur séparé. La température nécessaire pour la transformation dans les réacteurs est comprise entre 525 et 580°C. Elle est atteinte après la régénération de catalyseur qui transfère la chaleur dans les différentes sections des réacteurs. Dans ce

procédé, à cause de l'utilisation d'un catalyseur à base de chrome en lit fluidisé, il est extrêmement important de bien séparer le catalyseur des produits gazeux pour éviter qu'il soit dégagé dans l'atmosphère. Cette séparation est assurée par un système de filtres, cyclones et un absorbeur-neutralisateur.

## **I.2. La déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane.**

La déshydrogénation oxydante (ODH) des alcanes légers est une réaction largement étudiée au cours des derniers vingt ans. Même si ce procédé permet d'éviter beaucoup d'inconvénients, rencontrés avec la réaction de déshydrogénation pure, il n'a pas encore été industrialisé. D'après Brazdil et al. [3] et Cavani et al. [4] ceci peut être expliqué par le fait que les rendements en alcènes qu'il permet d'obtenir, sont très proches de ceux obtenus avec une déshydrogénation pure et ne justifie donc pas l'investissement pour un nouveau procédé industriel. La mise au point d'un catalyseur actif et sélectif est donc un vrai challenge pour la catalyse et inspire de nombreuses recherches.

Plusieurs revues ont été publiées sur la déshydrogénation oxydante des alcanes légers [3-20]. Dans ces revues, les différents types de catalyseurs mis au point sont présentés ainsi que leurs propriétés spécifiques influençant l'activité et la sélectivité des catalyseurs. Ces propriétés incluent le caractère acido-basique, la structure électronique, le degré d'oxydation des éléments, l'état d'agglomération des cations, les défauts structuraux, et le degré de cristallinité.

De nombreux catalyseurs contenant des éléments halogène (p.ex. Cl, F, ...) ont été étudiés dans la réaction de l'ODH de l'éthane et du propane. Ces catalyseurs présentent un bon rendement en éthylène mais ils ont aussi quelques inconvénients très importants :

- La formation des produits halogénés- des produits secondaires qui sont difficiles à séparer et qui baissent la sélectivité en oléfines.
- Le deuxième inconvénient est la forte corrosion dans les réacteurs, provoqué par les éléments halogènes.

A cause de ces raisons l'utilisation de ce type de catalyseur n'est pas souhaitable et ils ne sont pas pris en compte dans ce travail.

Un bon rendement peut être également réalisé en utilisant d'autres types de catalyseurs à température beaucoup plus élevée- plus de 650°C. La forte consommation d'énergie et la nécessité d'utiliser des matériaux plus chers pour la réalisation d'un tel procédé sont des raisons suffisantes pour rejeter cette perspective et pour ne plus s'intéresser à ces composés au cours de ce travail.

I.2.1. La déshydrogénation oxydante de l'éthane

Les figures 1 et 2 proposées par Cavani et al. [4] présentent la comparaison des performances catalytiques dans la réaction d'ODH de l'éthane sur différents catalyseurs de la littérature. Parmi tous ces catalyseurs les systèmes catalytiques les plus efficaces sont les systèmes Ni-Nb-O [21] et Mo-V-Te (Sb)-Nb-O [22,23]. Leur haute sélectivité en éthylène et conversion à basse température les rendent particulièrement attractifs.

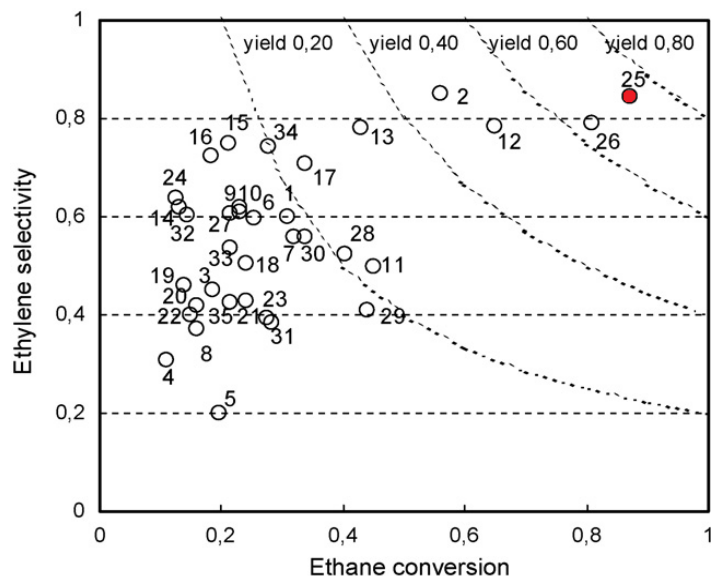


Figure I.1. Sélectivité en éthylène en fonction de la conversion de l'éthane sur des catalyseurs à base de vanadium. Les chiffres dans la figure correspondent à la première colonne dans le tableau I.1. [4].

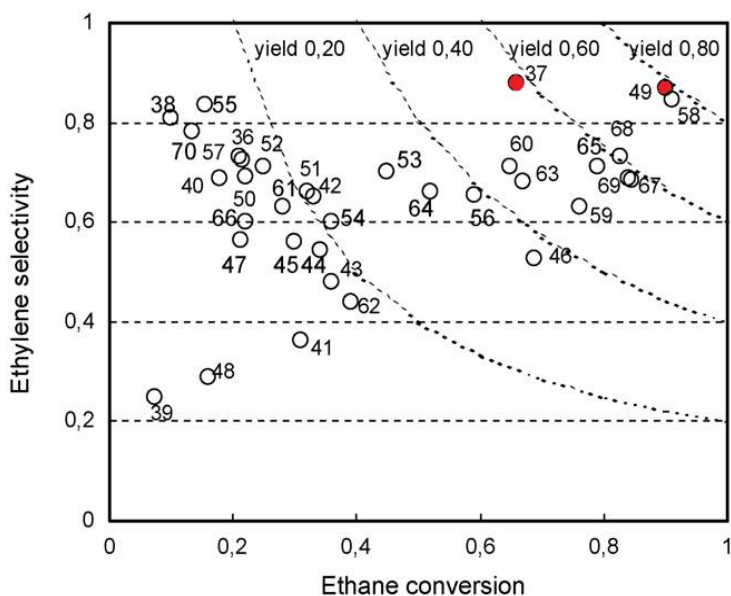


Figure I.2. Sélectivité en éthylène en fonction de la conversion de l'éthane sur différents types de catalyseurs. Les chiffres dans la figure correspondent à la première colonne dans le tableau I.1 [4].

Chapitre I: Analyse bibliographique

Tableau I.1: Comparaison de différents catalyseurs dans la réaction d'ODH de l'éthane.

N°	T(°C)	W/F(g s ml <sup>-1</sup> )	Productivité (gC <sub>2</sub> = /g <sub>cat</sub> .h)	catalyseur	Ref
1	475	1.05	0.07	Zr-V/P/O	[24]
2	400	1.80	0.33	Mo/V/Sb/O	[25]
3	510	0.04	0.79	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[26]
4	500	11.25	0.00	Mo/V/O	[27]
5	590	0.04	0.37	V/Ce/O	[28]
6	580	0.06	0.43	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mesop	[29]
7	700	0.20	0.15	V/Ti/P/O	[30]
8	550	0.36	0.06	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	[31]
9	550	0.03	0.80	V/P/O-TiO <sub>2</sub>	[32–35]
10	550	0.75	0.03	V/P/O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[36]
11	600	0.06	0.63	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mesop	[37]
12	700	0.10	1.45	V/Mg/O mesop	[38]
13	600	0.10	0.82	V/Mg/O mesop	[39]
14	280	–	–	Mo/V/Nb/O	[40]
15	500	–	–	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZrO <sub>2</sub> colloid depos	[41]
16	340	0.55	0.28	Mo/V/Te/O	[42]
17	580	0.06	0.67	V/Mo/O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mesop	[29]
18	580	0.06	0.34	V/Mo/O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[29]
19	500	–	–	Ni/V/Sb/O	[43]
20	500	–	–	Co/V/Sb/O	[43]
21	500	–	–	Sn/V/Sb/O	[43]
22	500	–	–	Bi/V/Sb/O	[43]
23	600	0.60	0.03	VAPO-5	[44]
24	600	0.60	0.02	Mg-VAPO-5	[44,45]
25	400	3.21	0.09	Mo/V/Te/Nb/O	[22]
26	400	2.35	0.34	Mo/V/Te/Nb/O	[22,47]
27	400	0.92	0.18	Mo/V/Nb/O	[48]
28	570	0.15	0.24	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[49]
29	600	0.30	0.10	Co-VAPO-5	[50]
30	600	0.06	0.53	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[50]
31	600	0.13	0.14	V-MCM-41	[51]
32	600	0.02	0.76	V-MCM-41	[51]
33	500	0.31	0.06	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MgO-SiO <sub>2</sub>	[52]
34	600	0.18	0.19	V-CoAPO-18	[53,54]
35	600	1.02	0.02	VAPO-18	[53]

Chapitre I: Analyse bibliographique

Tableau I.1: Comparaison de différents catalyseurs dans la réaction d'ODH de l'éthane (suite)

No.	T(°C)	W/F (g s ml <sup>-1</sup> )	Productivité (gC <sub>2</sub> <sup>-</sup> /g <sub>cat</sub> .h)	Catalyseur	Ref
36	540	0.28	0.13	MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[55]
37	400	0.54	0.41	Ni/Nb/O	[21]
38	400	0.55	0.04	NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + prom	[56]
39	400	0.13	0.06	Ga/Cr/O-Zr/P/O	[57]
40	600	0.18	0.11	Co-APO-18	[53]
41	600	–	–	MoO <sub>3</sub> (Cl)-SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	[58]
42	500	1.00	0.18	Co/Cr/Sn/W/O	[59]
43	500	1.00	0.14	Cr/Mo/O	[59]
44	600	–	–	MoO <sub>3</sub> (Cl)-SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	[60]
45	550	–	–	Co-Ca hydroxyapatite	[61]
46	600	0.12	6.35	NiO-MgO	[62]
47	580	0.06	0.33	MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mesop	[29]
48	380	0.60	0.09	Nb/P/Mo/O (pom)/Pyr	[63]
49	400	–	0.18	Mo/V/Te(Sb)/Nb/O	[64]
50	550	0.36	0.16	MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[31]
51	700	0.12	0.30	La/Na/Al/O	[65]
52	700	0.12	0.25	La-SAPO-34	[66]
53	700	0.12	0.44	SAPO-34	[67]
54	550	–	–	Co-hydroxyapatite	[68]
55	300	2.88	0.08	Ni/Ta/Nb/O	[69]
56	450	1.07	0.15	Ni/O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[70]
57	260	–	–	Mo/Mn/V/W/O	[71]
58	630	–	–	Li/Dy/Mg/O	[72]
59	660	1.20	0.13	Fe/P/O	[73]
60	700	0.20	3.86	Sr/La/Nd/O	[74]
61	500	0.40	0.37	Co/Cr/Sn/W/O	[75]
62	600	2.29	0.03	MoO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> sol-gel	[76]
63	867	0.04	23.90	Sm/Na/P/O	[77]
64	855	0.04	18.00	Sm/Sr/O	[77]
65	940	0.08	15.65	Sr/La/Nd/O	[78]
66	550	–	–	Co/P/O-TiO <sub>2</sub>	[79]
67	660	0.60	1.20	La/Sr/Fe/Cl/O	[80]
68	660	0.59	1.28	La/Sr/Cu/Cl/O	[81]
69	680	0.59	1.23	Y/Ba/Cu/O	[82]
70	650	0.20	0.66	Na/Ca/O	[83]



La réaction d'ODH de l'éthane à basse température est réalisée le plus souvent sur des catalyseurs à base de métaux réductibles. Le mécanisme de réaction proposé sur les différents catalyseurs est de type Mars et van Krevelen. D'après ce mécanisme, l'activation de l'alcane est réalisée avec la participation de l'oxygène du réseau solide du catalyseur oxyde. Les groupements hydroxyles formés suite à la déshydrogénation de l'alcane se recombinent pour former de l'eau et une lacune d'oxygène, l'oxyde est ensuite réoxydé par l'oxygène de la phase gazeuse.

### I.2.1.1. Les catalyseurs à base de NiO

L'oxyde de nickel est un catalyseur connu pour avoir une haute activité mais une faible sélectivité en ODH de l'éthane. C'est un conducteur de type p qui favorise l'oxydation totale de l'éthane en produisant des  $\text{CO}_x$ . Il peut être supporté ou non, pur ou dopé par d'autres éléments.

Zhang et al.. [46] ont réalisé une étude sur des catalyseurs à base de NiO massif et supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . NiO non supporté manifeste une meilleure conversion mais en même temps une sélectivité beaucoup plus faible que celle de NiO supporté, ce qui est généralement lié avec la quantité de la phase active. L'étude parallèle de Ni-W-O /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Ni-K /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  montre que l'addition de W ou K n'améliore pas le rendement obtenu. Le différent comportement des catalyseurs dopés avec de K et ceux de W est aussi souligné. En général, les deux dopants baissent l'activité catalytique mais tandis que W apporte une faible amélioration de la sélectivité, K provoque sa diminution.

Une étude comparative de plusieurs catalyseurs à base de NiO dopés par différents éléments, et supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a été réalisée par Lemonidou et al.. [56]. 24%Ni/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15%Ni/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8%Ni/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni-Nb/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni-V/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni-Mo/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni-Co/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni-Ta/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été étudiés et comparés. Les propriétés catalytiques de ces catalyseurs varient en fonction de dopant et leur activité se classent dans l'ordre:

$\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni-Nb-Al}_2\text{O}_3 > 24\%\text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > 15\%\text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ta/ Al}_2\text{O}_3 > 8\%\text{Ni/Al}_2\text{O}_3 = \text{Ni-V/ Al}_2\text{O}_3 \gg \text{Ni-Mo/ Al}_2\text{O}_3$ . Le meilleur rendement est obtenu avec Ni-Nb/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec 20% à 400°C.

L'utilisation d'un support basique qui peut faciliter la désorption de l'oléfine formée au cours de la réaction et améliorer la sélectivité a été proposée par Nakamura et al.. [62]. Les catalyseurs obtenus sont actifs et sélectifs, néanmoins la conversion et la sélectivité obtenues ne dépassent pas 30 et 45% respectivement à 550°C pour le meilleur d'entre eux qui est Ni/MgO.

Plusieurs recherches sur l'oxyde de nickel non supporté, dopé de différents éléments ont été présentées. Wu et al. [84] ont étudié le comportement catalytique des nanoparticules de NiO dopé de TiO<sub>2</sub>. La teneur optimale de TiO<sub>2</sub> est de 9,1%. Une forte interaction entre NiO et TiO<sub>2</sub> est observée dans cette étude et les auteurs supposent l'existence de solution solide dont la formation est la base des bonnes performances catalytiques.

L'existence d'une solution solide Ni-Nb-O très active est sélective dans la réaction de ODH de l'éthane a été proposée par Lemonidou et al [21]. Les différentes techniques de caractérisation utilisées pour identifier et étudier la phase active et sélective confirment une forte influence de la présence de Nb sur les propriétés de NiO et la formation s'une solution solide de type Ni<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O avec 0 ≤ x ≤ 0.15. Au delà de 15 % de Nb, l'apparition de la phase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> est signalée, puis celle de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à partir de 20 %. De même, la surface spécifique atteint son maximum à 15% Nb. L'activité forte à température inférieure à 450°C et la haute sélectivité rendent ce catalyseur très intéressant.

### I.2.2. La déshydrogénation oxydante du propane

Il existe une grande variété de catalyseurs étudiés dans la réaction d'ODH du propane. Sur les figures 3 et 4 sont présentées les performances catalytiques de ces catalyseurs. Le meilleur catalyseur parmi les étudiés est Mg-Dy-Li-Cl-O [85].

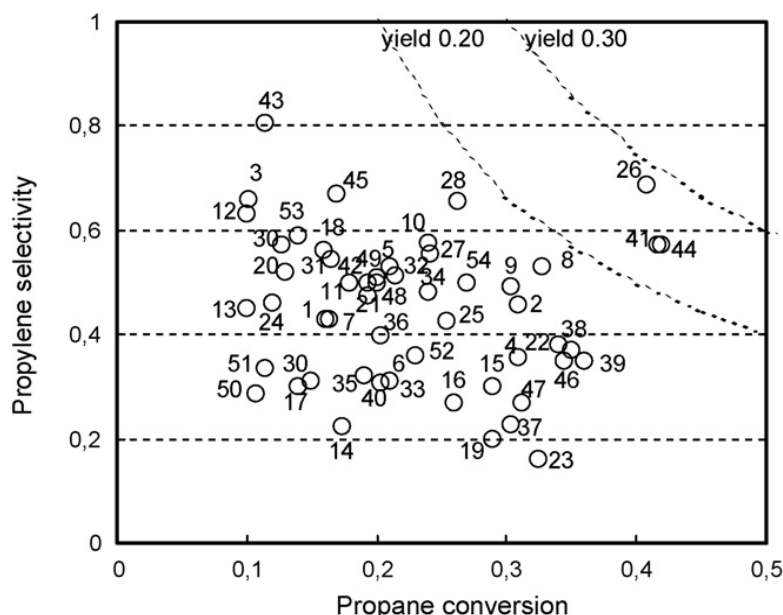


Figure I.6. Sélectivité en propylène en fonction de la conversion du propane sur catalyseur à base de V. Les chiffres dans la figure correspondent à la première colonne dans le tableau I.4. [4].

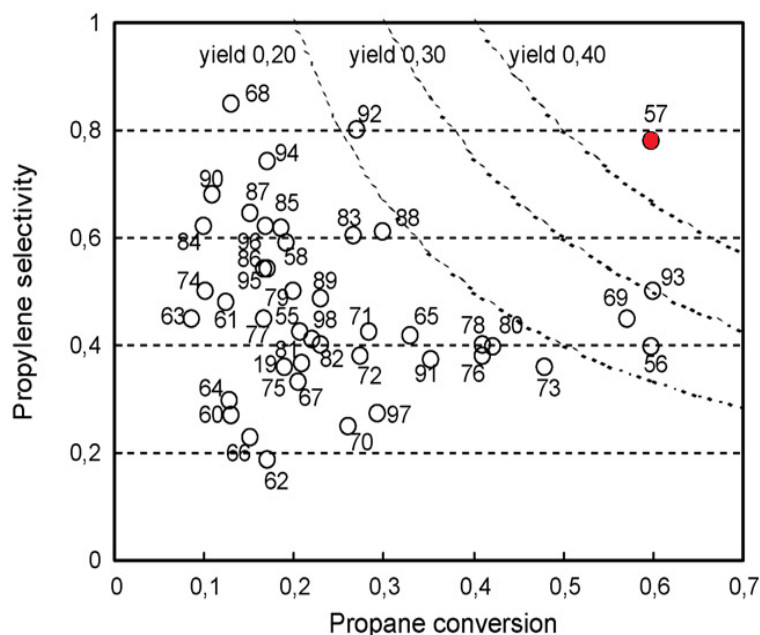


Figure I.7. Sélectivité en propylène en fonction de la conversion du propane sur différents types de catalyseurs. Les chiffres dans la figure correspondent à la première colonne dans le Tableau I.4. [4].

Tableau I.4: Comparaison de différents catalyseurs dans la réaction d'ODH du propane

No.	T(°C)	W/F(g s ml <sup>-1</sup> )	Productivité (gC <sub>3</sub> =/g <sub>cat</sub> .h)	Catalyseur	Ref.
1	600	0.03	0.38	V-MCM-41	[51]
2	550	1.14	0.03	V-MCM-41	[86]
3	550	0.36	0.05	V-MCM-41	[86]
4	550	0.60	0.05	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	[86]
5	550	0.15	0.19	V-ITQ6	[87]
6	455	0.10	0.58	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZrO <sub>2</sub>	[88]
7	450	–	–	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[89]
8	500	0.08	5.47	V-MCM-48	[90]
9	500	0.04	9.34	V-MCM-48	[91]
10	500	0.24	1.45	V/Mg/O	[91]
11	500	–	–	Mn/V/Cr/W/O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[92]
12	500	–	–	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /K-SiO <sub>2</sub>	[93]
13	280	–	–	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ca-TiO <sub>2</sub>	[94]
14	400	1.00	0.01	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /K-TiO <sub>2</sub>	[95,96]
15	480	0.60	0.16	V/Mg/Al/O	[97]
16	500	0.50	0.06	V/silic. beta	[98]
17	445	1.00	0.03	V/Zr/O-PILC	[99]
18	500	–	–	V/Nb/O	[100,101]

Chapitre I: Analyse bibliographique

Tableau I.4: Comparaison de différents catalyseurs dans la réaction d'ODH du propane (suite1)

No.	T(°C)	W/F(g s ml <sup>-1</sup> )	Productivité (gC <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g <sub>cat</sub> .h)	Catalyseur	Ref
19	450	0.06	0.24	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[102]
20	500	0.07	0.23	V/Mg/Al/O	[103]
21	550	0.60	0.10	V/Nb/O gel	[104]
22	500	0.60	0.14	V/Sb/O	[105]
23	500	–	–	V/Nb/O-Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[106]
24	425	0.48	0.21	V/Nb/O	[107]
25	500	0.15	1.81	V/Sb/O-TiO <sub>2</sub>	[108]
26	550	1.00	0.18	V-MCF	[109]
27	550	1.00	0.08	V-MCM-41	[109]
28	550	1.00	0.11	V-SBA-15	[109]
29	550	1.00	0.05	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	[109]
30	512	0.40	0.02	V/Na-V, Al-MCM-22	[109]
31	450	1.00	–	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ca hydr.apat.	[110]
32	475	1.33	0.05	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /K-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[111]
33	500	0.36	0.05	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	[31]
34	500	0.06	0.60	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MgO/TiO <sub>2</sub>	[112]
35	500	0.30	0.06	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZrO <sub>2</sub>	[113]
36	500	–	0.40	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[114]
37	500	–	1.43	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	[115]
38	500	–	–	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MgO-TiO <sub>2</sub>	[116]
39	500	0.17	1.41	V/Al/F/O	[116]
40	400	0.48	0.02	V/Nb/O-TiO <sub>2</sub>	[117]
41	600	2.14	0.12	V-SBA-15	[118]
42	425	0.60	0.20	Ni/V/O	[119]
43	450	0.08	6.22	V/Mg/O mesop	[120]
44	600	0.75	0.33	V-SBA-15	[121]
45	500	0.60	0.20	V-HMS	[122]
46	500	0.60	0.21	V-HMS	[123]
47	500	0.60	0.03	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SmVO <sub>4</sub>	[124]
48	475	–	–	V/W/O	[125]
49	400	0.60	0.11	Ni/V/O	[126]
50	350	0.34	0.01	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[127]

Chapitre I: Analyse bibliographique

Tableau I.4: Comparaison de différents catalyseurs dans la réaction d'ODH du propane (suite 2)

No.	T(°C)	W/F(g s ml <sup>-1</sup> )	Productivité (gC <sub>3</sub> =/g <sub>cat</sub> .h)	Catalyseur	Ref
51	370	0.24	0.05	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CeO <sub>2</sub>	[128]
52	450	0.60	0.03	V/Sm/O	[129,130]
53	500	0.24	0.26	V-MCM-41	[131]
54	500	0.30	0.28	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	[132]
55	550	0.42	0.05	Mo/Li/O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[133]
56	650	0.50	0.33	Mg/Dy/Li/Cl/O	[134]
57	650	0.50	0.65	Mg/Dy/Li/Cl/O C3= + C2=	[85]
58	300	0.67	0.04	Ce/Ni/O	[85]
59	450	3.00	0.01	Ni/Al/O	[135]
60	500	0.17	0.16	Ga-USY	[136]
61	580	0.07	0.63	Ga-MFI	[137]
62	450	–	–	Ni/Mo/O-V-MCM-41	[138]
63	450	–	–	Ni/Mo/O-V-MCM-41 + prom	[139]
64	450	0.50	0.05	N <sub>2</sub> O	[140]
65	550	0.21	0.69	Ni/Mo/O + Sb/O + prom N <sub>2</sub> O	[140]
66	550	0.21	0.18	Cr-MCF silica	[140]
67	550	0.21	0.34	Cr-MCM-41	[140]
68	650	0.03	2.32	Cr-SBA-15	[141]
69	550	–	–	Li/MgO	[142]
70	500	0.80	0.14	MoO <sub>3</sub> (Cl)-SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	[143]
71	300	0.25	0.55	Co/Mo/O-MCM-41	[144]
72	275	0.25	0.47	Ni/Ti/O	[145]
73	550	–	–	Ni/Zr/O	[146]
74	470	0.13	0.12	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -kieselgur	[147]
75	500	0.36	0.06	MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[31]
76	550	0.80	0.33	MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[148]
77	500	0.80	0.06	Mn/P/O	[149]
78	550	–	–	MoO <sub>3</sub> /K-ZrO <sub>2</sub>	[150]
79	600	0.60	0.30	Na/W/O-SiO <sub>2</sub>	[151]
80	500	–	–	Mn/Mo/O	[152]
81	400	0.74	0.01	P/O-C nanofibers	[117]
82	560	1.00	0.09	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	[153]
83	560	1.00	0.15	Co/W/O	[154]

## Chapitre I: Analyse bibliographique

Tableau I.4: Comparaison de différents catalyseurs dans la réaction d'ODH du propane (suite 3)

No.	T(°C)	W/F(g s ml <sup>-1</sup> )	Productivité (gC <sub>3</sub> <sup>=</sup> /g <sub>cat</sub> .h)	Catalyseur	Ref
84	460	–	–	Ni/Mo/O	[155,156]
85	535	–	–	Ga/Mo/O	[157]
86	450	0.80	0.19	Mg/Mo/(V)/O	[158]
87	420	0.80	0.20	Cr/Mo/Cs/O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[159]
88	500	0.80	0.38	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[160]
89	450	1.00	0.10	Co/Sr/O-hydr.apatite	[161,162]
90	500	1.50	0.12	Ag/Mo/P/O	[163]
91	550	0.60	0.06	MoO <sub>3</sub> -SmVO <sub>4</sub>	[164]
92	600	–	–	Mo/Mg/Al/O (from HT)	[165]
93	550	5.00	0.02	MoO <sub>3</sub> /K-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	[166]
94	550	0.38	0.08	TS-1	[167]
95	450	0.80	0.19	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[168]
96	450	–	–	Cr/Mo/O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[169]
97	500	0.42	0.05	MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[170]
98	420	0.38	0.21	Ni/Co/Mo/O	[171]

Comme dans la réaction d'ODH de l'éthane, on peut distinguer les mêmes mécanismes réactionnels principaux dans la réaction d'ODH du propane: mécanisme de Mars et van Krevelen et mécanisme d'activation de l'alcane avec la participation d'oxygène de réseau. Le mécanisme de Mars et van Krevelen est souvent appliqué pour des catalyseurs contenant des métaux réductibles. Le plus souvent dans la réaction d'ODH du propane, ce sont des catalyseurs à base de V. Le mécanisme d'activation du propane avec la participation d'oxygène de réseau est caractéristique des catalyseurs non-réductibles.

La réalisation d'un bon rendement est beaucoup plus difficile dans la réaction d'ODH du propane que dans la réaction d'ODH de l'éthane. Les rendements les plus élevés rapportés sont de moins de 30%. L'obtention d'une bonne sélectivité en propylène est souvent problématique.

La molécule de propylène s'oxyde très vite en CO<sub>x</sub> car elle est fortement réactive à cause de la présence de la double liaison C=C. La présence de sites acides l'oxydation complète devient encore plus facile. Pour cette raison, pour la réaction d'ODH de propane, on additionne souvent des éléments basiques permettant une plus vite désorption de la molécule basique de propylène et en conséquence une amélioration de la sélectivité.

Les catalyseurs les plus étudiés pour la réaction d'ODH du propane sont des catalyseurs à base des métaux réductible p.ex. V et Mo. Ces catalyseurs permettent l'activation du propane à une température relativement basse- moins de 600°C. Le V et Mo peuvent être supportés sous différentes formes et sur différents supports [51, 86-132, 138, 139, 142-147]. Les performances catalytiques obtenues dépendent fortement de la dispersion des espèces actives, de leur quantité et coordinance et de leur interaction avec le support.

L'incorporation des éléments réductibles comme Mo, V, Cr etc. dans d'autres structures permettant d'avoir des sites actifs bien isolés est également une stratégie de synthèse de catalyseurs souvent étudié. Les meilleures performances catalytiques sur ce type de catalyseur ont été réalisées sur VO<sub>x</sub>-SBA-15 [121] dont le rendement est de l'ordre de 24%. Le système Mg-V-O a aussi été rapporté comme actif et sélectif pour la réaction d'ODH du propane. Pour ce système, la formation de plusieurs phases en fonction de rapport Mg/V est possible: Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ou bien des mélanges de phases. Le rendement maximal rapporté sur ces catalyseurs est de l'ordre de 25%.

### I.2.2.1. Catalyseur à base des oxydes nonréductibles dopés par différents éléments

Le meilleur catalyseur pour la réaction d'ODH du propane présenté dans la littérature et indiqué sur la figure 1.7. sous N° 57 est Mg/Dy/Li/Cl/O proposé par Leveles et al.[85]. Il permet l'obtention d'un rendement en propylène de plus de 40%. L'étude comparative des catalyseurs MgO, Li/MgO, Li/MgO/Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Li/Cl/MgO/Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'estimer l'influence des éléments sur les propriétés catalytiques. MgO présente une grande surface et une bonne sélectivité. L'addition de Li<sup>+</sup> provoque une forte diminution de la surface spécifique mais aussi une amélioration considérable de l'activité intrinsèque et de la sélectivité. L'effet sur l'activité est expliqué par la création de lacunes d'oxygène en présence de Li<sup>+</sup>. L'addition de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amène une augmentation de l'activité d'un facteur deux. Les auteurs rapporte aussi la formation de la phase LiDyO<sub>2</sub> et l'absence de la phase Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Néanmoins, la formation des cite [Li<sup>+</sup>O<sup>-</sup>] n'est pas fortement empêché ce qui est aussi prouver par l'effet positif sur l'activité.

Dans la littérature ont été rapportés plusieurs catalyseurs contenant des ions Cl<sup>-</sup> et son rôle important a été toujours souligné. Dans leur travail, Leveles et al.[85] observent une très faible amélioration de l'activité et de la sélectivité en présence de Cl<sup>-</sup>. D'autre part, les catalyseurs contenant des ions Cl<sup>-</sup> subissent une désactivation tandis que des catalyseurs sans Cl<sup>-</sup> sont relativement stables. D'un point de vue technique et en termes de

contamination des produits finaux la présence de  $\text{Cl}^-$  est à éviter. Pour cette raison, l'élément Cl ne sera pas utilisé dans la suite de ce travail.

L'importance des défauts de structure pour l'activation d'alcane sur les catalyseurs à base d'oxydes non-réductibles a souvent été discutée dans la littérature [172, 173]. Trionfetti et al.[141] ont étudié l'influence de la quantité de  $\text{Li}^+$  sur la structure et la composition de phase dans le catalyseur Li/MgO. L'existence de défauts de type  $[\text{Li}^+\text{O}^-]$  est suggérée d'être à l'origine de l'activité catalytique. La synthèse par méthode sol-gel pour obtenir une haute surface spécifique est proposée par les auteurs comme une alternative des méthodes standards de synthèse.

L'étude de catalyseurs à base d'oxydes de terres rares  $\text{SmSr}_{0,2}\text{O}_x$  and  $\text{LaSr}_{0,02}\text{O}_x$  et  $\text{SmNa}_{0,028}\text{P}_{0,014}\text{O}_x$  ont été étudiés par Buyevskaya et al. [77, 174]. Ils ont observé que l'activité de ce type de catalyseur dépend de sa possibilité d'adsorber de l'oxygène. La sélectivité en éthylène (36%) au cours de la réaction d'ODH du propane est plus élevée que celle en propylène (22%). Néanmoins, des rendements de l'ordre de 28%-44% en propylène ont été rapportés.

Des études à base de métaux non-réductibles rapportent la possibilité d'obtenir une bonne sélectivité en utilisant des oxydes basiques. Néanmoins, les rendements obtenus jusqu'à maintenant ne sont pas bons. Le dopage de différents éléments permet l'amélioration des performances catalytiques en créant des défauts et de nouveaux sites actifs. L'utilisation d'une synthèse comme la méthode sol-gel permettant l'obtention de catalyseurs de haute surface spécifique offre de nouvelles perspectives concernant le développement des catalyseurs pour la réaction de l'ODH du propane.

### **Bibliographie :**

- [1]. A. Chauvel, G. Lefebvre, L. Catex, Procédés de pétrochimie, tome 1, Technip, 1985.
- [2]. Techniques de l'ingénieur J 5460 (1995) 1
- [3]. J.F. Brazdil, Top. Catal. 38 (2006) 289.
- [4]. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Catalysis Today 127 (2007) 113
- [5]. M. Yu, S. Zukhra, T. Fattakhov, Y. P. Tulenin, P. S. Stennikov, V. P. Vislovskii Catalysis Today 81 (2003) 107.
- [6]. F. Cavani, F. Trifiro, Catalysis Today 51 (1999) 561
- [7]. H.H. Kung, Adv. Catal. 40 (1994) 1.
- [8]. F. Cavani, F. Trifiro, Catal. Today 24 (1995) 307.
- [9]. E.A. Mamedov, V. Cortes-Corberan, Appl. Catal. A 127 (1995) 1.
- [10]. S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, Catal. Rev.-Sci. Eng. 38 (1996) 413.



- [11]. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* 36 (1997) 431.
- [12]. T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 117.
- [13]. M. Baerns, O. Buyevskaya, *Catal. Today* 45 (1998) 13.
- [14]. R.K. Grasselli, *Catal. Today* 49 (1999) 141.
- [15]. M.A. Banares, *Catal. Today* 51 (1999) 319.
- [16]. B. Grzybowska-Swierkosz, *Top. Catal.* 21 (2002) 35.
- [17]. M.M. Bhasin, *Top. Catal.* 23 (2003) 145.
- [18]. L.M. Madeira, M.F. Portela, C. Mazzocchia, *Catal. Rev.* 46 (2004) 53.
- [19]. T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2329.
- [20]. R. Grabowski, *Catal. Rev.* 48 (2006) 199.
- [21]. E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 237 (2006) 162.
- [22]. P. Botella, E. Garcia-Gonzalez, A. Dejoz, J.M. Lopez Nieto, M.I. Vazquez, J.Gonzalez-Calbet, *J. Catal.* 225 (2004) 428.
- [23]. Q. Xie, L. Chen, W. Weng, H. Wan, *J. Mol. Catal. A* 240 (2005) 191.
- [24]. B. Solsona, V.A. Zazhigalov, J.M. Lopez Nieto, I.V. Bacherikova, E.A.Diyuk, *Appl. Catal. A* 249 (2003) 81.
- [25]. P. Botella, A. Dejoz, J.M. Lopez Nieto, P. Concepcion, M.I. Vazquez, *Appl. Catal. A* 298 (2006) 16.
- [26]. M.V. Martinez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I.E. Wachs, J.L.G. Fierro, M.A. Banares, *Catal. Today* 118 (2006) 279.
- [27]. T. Osawa, P. Ruiz, B. Delmon, *Catal Today* 61 (2000) 309.
- [28]. M.V. Martinez-Huerta, J.M. Coronado, M. Fernandez-Garcia, A. Iglesias-Juez, G. Deo, J.L.G. Fierro, M.A. Banares, *J. Catal.* 225 (2004) 240.
- [29]. B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, M.I. Vazquez, M.T. Navarro, *Catal. Today* 117 (2006) 228.
- [30]. L. Lisi, G. Ruoppolo, M.P. Casaletto, P. Galli, M.A. Massucci, P. Patrono, F. Pinzari, *J. Mol. Catal. A* 232 (2005) 127.
- [31]. E. Heracleous, M. Machli, A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos, *J. Mol. Catal. A* 232 (2005) 29.
- [32]. P. Ciambelli, P. Galli, L. Lisi, M.A. Massucci, P. Patrono, R. Pirone, G. Ruoppolo, G. Russo, *Appl. Catal. A* 203 (2000) 133.
- [33]. L. Lisi, P. Patrono, G. Ruoppolo, *J. Mol. Catal. A* 204/205 (2003) 609.
- [34]. M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, G. Ruoppolo, *Appl. Catal. A* 267 (2004) 157.
- [35]. M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, F. Pinzari, G. Ruoppolo, *Catal. Today* 91/92 (2004) 271.

- [36]. M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, G. Ruoppolo, G. Russo, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 41.
- [37]. P. Concepcion, M.T. Navarro, T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, B. Panzacchi, F. Rey, *Catal. Today* 96 (2004) 179.
- [38]. Z.-S. Chao, E. Ruckenstein, *J. Catal.* 222 (2004) 17.
- [39]. Z.-S. Chao, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 88 (2003) 147.
- [40]. M. Roussel, M. Bouchard, K. Karim, S. Al-Sayari, E. Bordes-Richard, *Appl. Catal. A* 308 (2006) 62.
- [41]. D.I. Enache, E. Bordes-Richard, A. Ensuque, F. Bozon-Verduraz, *Appl. Catal. A* 278 (2004) 103.
- [42]. W. Ueda, K. Oshihara, *Appl. Catal. A* 200 (2000) 135.
- [43]. E.A. Mamedov, R.M. Talyshinskii, R.G. Rizayev, J.L.G. Fierro, V. Cortes-Corberan, *Catal. Today* 32 (1996) 177.
- [44]. P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, A. Mifsud, J. Perez Pariente, *Appl. Catal. A* 151 (1997) 373.
- [45]. T. Blasco, P. Concepcion, P. Grotz, J.M. Lopez Nieto, A. Martinez-Arias, *J. Mol. Catal. A* 162 (2000) 267.
- [46]. Xinjie Zhang, Yunqing Gong, Gang Yu, Youchang Xie; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 180 (2002) 293.
- [47]. J.M. Lopez Nieto, P. Botella, P. Concepcion, A. Dejoz, M.I. Vazquez, *Catal. Today* 91/92 (2004) 241.
- [48]. P. Botella, J.M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M.I. Vazquez, A. Martinez-Arias, *Catal. Today* 78 (2003) 507.
- [49]. T. Blasco, A. Galli, J.M. Lopez Nieto, F. Trifiro, *J. Catal.* 169 (1997) 203.
- [50]. P. Concepcion, A. Corma, J.M. Lopez Nieto, J. Perez Pariente, *Appl. Catal. A* 143 (1996) 17.
- [51]. B. Solsona, T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, M.L. Pena, F. Rey, A. Vidal-Moya, *J. Catal.* 203 (2001) 443.
- [52]. B. Solsona, A. Dejoz, M.I. Vazquez, F. Marquez, J.M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A* 208 (2001) 99.
- [53]. P. Concepcion, T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, A. Vidal-Moya, A. Martinez-Arias, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 215.
- [54]. P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, *Catal. Commun.* 2 (2001) 363.
- [55]. A. Christodoulakis, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, S. Boghosian, *J.Catal.* 242 (2006) 16.
- [56]. E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 231(2005) 159.

- [57]. B. Solsona, J.M. Lopez-Nieto, M. Alcantara-Rodriguez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *J. Mol. Catal. A* 153 (2000) 199.
- [58]. C. Liu, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal.* 220 (2004) 53.
- [59]. G. Grubert, E. Kondratenko, S. Kolfa, M. Baerns, P. van Geem, R. Parton, *Catal. Today* 81 (2003) 337.
- [60]. R.B. Watson, S.L. Lashbrook, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A* 208 (2004) 233.
- [61]. K. El Kabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, A. Ensuque, J.-Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2453.
- [62]. K.-I. Nakamura, T. Miyake, T. Konishi, T. Suzuki, *J. Mol. Catal. A* 260 (2006) 144.
- [63]. J.M. Galownia, A.P. Wight, A. Blanca, J.A. Labinger, M.E. Davis, *J. Catal.* 236 (2005) 356.
- [64]. Q. Xie, L. Chen, W. Weng, H. Wan, *J. Mol. Catal. A* 240 (2005) 191.
- [65]. P. Ciambelli, L. Lisi, R. Pirone, G. Ruoppolo, G. Russo, *Catal. Today* 61(2000) 317.
- [66]. L. Marchese, A. Frache, G. Gatti, S. Coluccia, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, H.O. Pastore, *J. Catal.* 208 (2002) 479.
- [67]. L. Lisi, L. Marchese, H.O. Pastore, A. Frache, G. Ruoppolo, G. Russo, *Top. Catal.* 22 (2003) 95.
- [68]. K. Elkabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.* 226 (2004) 16.
- [69]. Y. Liu, P. Cong, R.D. Doolen, S. Guan, V. Markov, L. Woo, S. Zeyß, U. Dingerdissen, *Appl. Catal. A* 254 (2003) 59.
- [70]. X. Zhang, J. Liu, Y. Jing, Y. Xie, *Appl. Catal. A* 240 (2003) 143.
- [71]. K. Karim, A. Mamedov, M.H. Al-Hazmi, N. Al-Andis, *React. Kinet Catal. Lett.* 80 (2003) 3.
- [72]. S. Gaab, M. Machli, J. Find, R.K. Grasselli, J.A. Lercher, *Top. Catal.* 23 (2003) 151.
- [73]. J.E. Miller, M.M. Gonzales, L. Evans, A.G. Sault, C. Zhang, R. Rao, G. Whitwell, A. Maiti, D. King-Smith, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 281.
- [74]. S.A.R. Mulla, O.V. Buyevskaya, M. Baerns, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 73.
- [75]. I. Hahndorf, O. Buyevskaya, M. Langpape, G. Grubert, S. Kolf, E. Guillon, M. Baerns, *Chem. Eng. J.* 89 (2002) 119.
- [76]. R.B. Watson, U.S. Ozkan, *J. Catal.* 208 (2002) 124.
- [77]. O.V. Buyevskaya, D. Wolf, M. Baerns, *Catal. Today* 62 (2000) 91.
- [78]. S.A.R. Mulla, O.V. Buyevskaya, M. Baerns, *J. Catal.* 197 (2001) 43.
- [79]. Y. Brik, M. Kacimi, M. Ziyad, F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.* 202 (2001) 118.
- [80]. H.X. Dai, C.F. Ng, C.T. Au, *J. Catal.* 189 (2000) 52.
- [81]. H.X. Dai, C.F. Ng, C.T. Au, *J. Catal.* 193 (2000) 65.

- [82]. H.X. Dai, C.F. Ng, C.T. Au, *J. Catal.* 197 (2001) 251.
- [83]. E.V. Kondratenko, O. Buyevskaya, M. Baerns, *J. Mol. Catal. A* 158 (2000), 89.
- [84]. Y. Wu, T. Wu, Y. He, W. Weng, H. Wan, *Surface review and Letters*, vol 14, 4 (2007) 611
- [85]. L. Leveles, S. Fuchs, K. Seshan, J.A. Lercher, L. Lefferts, *Appl. Catal. A* 227 (2002) 287.
- [86]. M.L. Pena, A. Dejoz, V. Fornes, F. Rey, M.I. Vazquez, J.M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A* 209 (2001) 155.
- [87]. B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, U. Diaz, *Microporous and Mesoporous Mater.* 94 (2006) 339.
- [88]. C.L. Pieck, M.A. Banares, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 224 (2004) 1.
- [89]. E.V. Kondratenko, M. Baerns, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 133.
- [90]. O.V. Buyevskaya, A. Bruckner, E.V. Kondratenko, D. Wolf, M. Baerns, *Catal. Today* 67 (2001) 369.
- [91]. E.V. Kondratenko, O.V. Buyevskaya, M. Baerns, *Top. Catal.* 15 (2001) 175.
- [92]. E.V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, *Catal. Today* 99 (2005) 59.
- [93]. A. Klisinska, A. Haras, K. Samson, M. Witko, B. Grzybowska, *J. Mol. Catal. A* 210 (2004) 87.
- [94]. B. Grzybowska, J. Słoczynski, R. Grabowski, K. Samson, I. Gressel, K. Wcisło, L. Gengembre, Y. Barboux, *Appl. Catal. A* 230 (2002) 1.
- [95]. D. Courcot, A. Ponchel, B. Grzybowska, Y. Barboux, M. Rigole, M. Guelton, J.P. Bonnelle, *Catal. Today* 33 (1997) 109.
- [96]. R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Stoczyfiski, J. Stoch, K. Wcisło, *Appl. Catal. A* 125 (1995) 129.
- [97]. R. Dula, K. Wcisło, J. Stoch, B. Grzybowska, E.M. Serwicka, F. Kooli, K. Bahranowski, A. Gaweł, *Appl. Catal. A* 230 (2002) 281.
- [98]. S. Dzwigaj, I. Gressel, B. Grzybowska, K. Samson, *Catal. Today* 114 (2006) 237.
- [99]. K. Bahranowski, R. Grabowski, B. Grzybowska, A. Kielski, E.M. Serwicka, K. Wcisło, E. Wisła-Walsh, K. Wodnicka, *Top. Catal.* 11/12 (2000) 255.
- [100]. T.C. Watling, G. Deo, K. Seshan, I.E. Wachs, J.A. Lercher, *Catal. Today* 28 (1996) 139.
- [101]. Z. Zhao, X. Gao, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6333.
- [102]. A. Perez Pujol, R.X. Valenzuela, A. Fuerte, E. Wloch, A. Kubacka, Z. Olejniczak, B. Sulikowski, V. Cortes Corberan, *Catal. Today* 78, (2003) 247.
- [103]. K. Bahranowski, G. Bueno, V. Cortes Corberan, F. Kooli, E.M. Serwicka, R.X. Valenzuela, K. Wcisło, *Appl. Catal. A* 185 (1999) 65.

- [104]. M. Sarzi-Amade, S. Morselli, P. Moggi, A. Maione, P. Ruiz, M. Devillers, *Appl. Catal. A* 284 (2005) 11.
- [105]. F. Barbieri, D. Cauzzi, F. De Smet, M. Devillers, P. Moggi, G. Predieri, P. Ruiz, *Catal. Today* 61 (2000) 353.
- [106]. B. Grzybowska-Swierkosz, *Top. Catal.* 21 (2002) 35.
- [107]. L. Yuan, S. Bhatt, G. Beaucage, V.V. Guliants, S. Mamedov, R.S. Soman, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23250.
- [108]. J.B. Stelzer, J. Caro, M. Fait, *Catal. Commun.* 6 (2005) 1.
- [109]. Y.-M. Liu, W.-L. Feng, T.-C. Li, H.-Y. He, W.-L. Dai, W. Huang, Y. Cao, K.-N. Fan, *J. Catal.* 239 (2006) 125.
- [110]. S. Sugiyama, T. Osaka, Y. Hirata, K.-I. Sotowa, *Appl. Catal. A* 312(2006) 52.
- [111]. G. Garcia Cortez, J.L.G. Fierro, M.A. Banares, *Catal.Today* 78 (2003) 219.
- [112]. M. Machli, A.A. Lemonidou, *Catal. Lett.* 99 (2005) 221.
- [113]. A. Christodoulakis, M. Machli, A.A. Lemonidou, S. Boghosian, *J. Catal.* 222 (2004) 293.
- [114]. M.D. Argyle, K. Chen, C. Resini, C. Krebs, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2345.
- [115]. X. Gao, M.A. Banares, I.E. Wachs, *J. Catal.* 188 (1999) 325.
- [116]. K. Scheurell, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4845.
- [117]. P. Viparelli, P. Ciambelli, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, J.-C. Volta, *Appl. Catal. A* 184 (1999) 291.
- [118]. Y.M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W.L. Feng, W.L. Dai, S.R. Yan, H.Y. He, K.N. Fan, *J. Catal.* 224 (2004) 417.
- [119]. B. Zhaorigetu, W. Li, H. Xu, R. Kieffer, *Catal. Lett.* 94 (2004) 125.
- [120]. Z.-S. Chao, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 94 (2004) 217.
- [121]. Y.-M. Liu, Y. Cao, S.-R. Yan, W.-L. Dai, K.-N. Fan, *Catal. Lett.* 88 (2003) 61.
- [122]. R. Zhou, Y. Cao, S. Yan, K.-N. Fan, *Appl. Catal. A* 236 (2002) 103.
- [123]. R. Zhou, Y. Cao, S.R. Yan, J.F. Deng, Y.Y. Liao, B.F. Hong, *Catal. Lett.* 75 (2001) 107.
- [124]. Marcia Cristina Kaezer França, Rosane Aguiar da Silva San Gil, Jean-Guillaume Eon, *Catal. Today* 78 (2003) 105.
- [125]. B. Zhaorigetu, W. Li, R. Kieffer, H. Xu, *React. Kinet. Catal. Lett.* 75(2002) 275.
- [126]. A.R.J.M. Mattos, R.A. da Silva San Gil, M.L.M. Rocco, J.-G. Eon, *J.Mol. Catal. A* 178 (2002) 229.
- [127]. W. Daniell, A. Ponchel, S. Kuba, F. Anderle, T. Weingand, D.H. Gregory, H. Knozinger, *Top. Catal.* 20 (2002) 65.

- [128]. B.P. Barbero, L.E. Cadus, Appl. Catal. A 234 (2002) 245.
- [129]. B.P. Barbero, L.E. Cadus, Appl. Catal. A 237 (2002) 263.
- [130]. Y. Wang, Q. Zhang, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takehira, Catal. Lett. 72(2001) 215.
- [131]. R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentino, E. Santacesaria, G.Colon, Appl. Catal. A 214 (2001) 203.
- [132]. M.C. Abello, M.F. Gomez, M. Casella, O.A. Ferretti, M.A. Banares, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. A 251 (2003) 435.
- [133]. L. Leveles, S. Fuchs, K. Seshan, J.A. Lercher, L. Lefferts, Appl. Catal. A227 (2002) 287.
- [134]. P. Boizumault-Moriceau, A. Pennequin, B. Grzybowska, Y. Barbaux, Appl. Catal. A 245 (2003) 55.
- [135]. J. Sloczynski, J. Ziolkowski, B. Grzybowska, R. Grabowski, D. Jachewicz, K. Wcislo, L. Gengembre, J. Catal. 187 (1999) 410.
- [136]. A. Kubacka, E. Włoch, B. Sulikowski, R.X. Valenzuela, V. Cortes Corberan, Catal. Today 61 (2000) 343.
- [137]. V. Cortes Corberan, R.X. Valenzuela, B. Sulikowski, M. Derewifiski, Z. Olejniczak, J. Kryhiak, Catal. Today 32 (1996) 193.
- [138]. O. Demoulin, I. Seunier, F. Dury, M. Navez, R. Rachwalik, B. Sulikowski, S.R. Gonzalez-Carrazan, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, Catal. Today 99 (2005) 217.
- [139]. O. Demoulin, F. Dury, M. Navez, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, Catal. Today 91/92 (2004) 27.
- [140]. Y.-M. Liu, W.-L. Feng, L.-C. Wang, Y. Cao, W.-L. Dai, H.-Y. He, K.-N. Fan, Catal. Lett. 106 (2006) 145.
- [141]. C. Trionfetti, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, Appl. Catal. A 310(2006) 105.
- [142]. C. Liu, R.B. Watson, U.S. Ozkan, Top. Catal. 41 (2006) 63
- [143]. B.Y. Jibril, S. Ahmed, Catal. Commun. 7 (2006) 990.
- [144]. Y. Wu, Y. He, T. Chen, W. Weng, H. Wan, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 5220.
- [145]. Y. He, Y. Wu, T. Chen, W. Weng, H. Wan, Catal. Commun. 7 (2006) 268.
- [146]. B.Y. Jibril, M.C. Al-Kinany, S.H. Al-Khowaiter, S.A. Al-Drees, H.A. Al-Megren, M.A. Al-Dosari, R.H. Al-Rasheed, S.M. Al-Zahrani, A.E. Abasaeed, Catal. Commun. 7 (2006) 79.
- [147]. M.A. Banares, S.J. Khatib, Catal. Today 96 (2004) 251.
- [148]. B.Y. Jibril, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 702.
- [149]. S.N. Koca, G. Gurdag, S. Geissler, M. Guraya, M. Orbay, M. Muhler, J.Mol. Catal. A 225 (2005) 197.
- [150]. B.Y. Jibril, React. Kinet. Catal. Lett. 86 (2005) 171.

- [151]. L.A. Palacio, A. Echavarría, L. Sierra, E.A. Lombardo, *Catal. Today* 107/108 (2005) 338.
- [152]. Z.-j. Sui, J.-h. Zhou, Y.-c. Dai, W.-k. Yuan, *Catal. Today* 106 (2005) 90.
- [153]. D.L. Stern, R.K. Grasselli, *J. Catal.* 167 (1997) 570.
- [154]. D.L. Stern, R.K. Grasselli, *J. Catal.* 167 (1997) 550
- [155]. T. Davies, S.H. Taylor, *J. Mol. Catal. A* 220 (2004) 77.
- [156]. T. Davies, S.H. Taylor, *Catal. Lett.* 93 (2004) 151.
- [157]. J.D. Pless, B.B. Bardin, H.-S. Kim, D. Ko, M.T. Smith, R.R. Hammond, P.C. Stair, K.R. Poepelmeier, *J. Catal.* 223 (2004) 419.
- [158]. B.Y. Jibril, *Appl. Catal. A* 264 (2004) 193.
- [159]. B.Y. Jibril, S.M. Al-Zahrani, A.E. Abasaeed, R. Hughes, *Catal. Commun.* 4 (2003) 579.
- [160]. S.M. Al-Zahrani, B.Y. Jibril, A.E. Abasaeed, *Catal. Today* 81 (2003) 507.
- [161]. S. Sugiyama, H. Hayashi, *Int. J. Mod. Phys. B* 17 (2003) 1476.
- [162]. S. Sugiyama, T. Shono, D. Makino, T. Moriga, H. Hayashi, *J. Catal.* 214(2003) 8.
- [163]. X. Zhang, H.-L. Wan, W.-Z. Weng, X.-D. Yi, *Appl. Surf. Sci.* 220 (2003) 117.
- [164]. B.P. Barbero, L.E. Cadus, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 133.
- [165]. P.C.H. Mitchell, S.A. Wass, *Appl. Catal. A* 225 (2002) 153.
- [166]. R.B. Watson, U.S. Ozkan, *J. Catal.* 191 (2000) 12.
- [167]. W. Schuster, J.P.M. Niederer, W.F. Hoelderich, *Appl. Catal. A* 209 (2001) 131.
- [168]. S.M. Al-Zahrani, B.Y. Jibril, A.E. Abasaeed, *Catal. Lett.* 85 (2003) 57.
- [169]. B.Y. Jibril, S.M. Al-Zahrani, A.E. Abasaeed, R. Hughes, *Catal. Lett.* 87(2003) 121.
- [170]. M.C. Abello, M.F. Gomez, O. Ferretti, *Catal. Lett.* 87 (2003) 43.
- [171]. M.M. Barsan, F.C. Thyrion, *Catal. Today* 81 (2003) 159.
- [172]. J.H. Lunsford, *Adv. Catal.* 35 (1987) 139.
- [173]. J.X. Wang, J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5883.
- [174]. O.V. Buyevskaya, M. Baerns, *Catal. Today* 62 (2000) 91.

## II. Techniques expérimentales

Ce chapitre est divisé en deux parties principales où sont décrites les techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs et les tests catalytiques mis en oeuvre.

Les appareils utilisés pour la caractérisation des catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés par le néodyme (AEO+Nd) sont différents de ceux utilisés pour la caractérisation des catalyseurs NiNbO. Pour cette raison, ils sont présentés séparément pour chaque technique. Les mises au point des tests catalytiques de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane qui ont été faites respectivement en France et en Bulgarie sont également présentées séparément dans la deuxième partie.

### II.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

#### II.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer la nature des phases cristallisées. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction de rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin ( $d_{hkl}$  = distance inter-réticulaire de la famille de plans h,k,l) et du rayonnement incident (longueur d'onde  $\lambda$ ) par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

avec: n - l'ordre de diffraction.

##### II.1.1.1. Cas de l'étude des oxydes alcalino-terreux.

L'appareil utilisé est un diffractomètre Shimadzu 6000 qui comprend une anode de cuivre, alimentée par une haute tension, émettant une radiation  $\text{CuK}\alpha$  et un monochromateur de Ni. Le logiciel X-Ray 5.0 a été utilisé pour le traitement des données. Le calcul des paramètres de maille (LC), de la taille des cristallites  $\langle D \rangle$ , des contraintes résiduelles  $\langle S \rangle$  et le facteur de forme ( $\Delta\Phi$ ) a été réalisé. Le paramètre ( $\Delta\Phi$ ) sert à mesurer le désordre (anisotropie) dans le réseau cristallin. Les calculs des paramètres de maille et du volume de la maille élémentaire sont faits après minimisation du bruit de fond par régression linéaire. Les calculs



de la taille des particules  $\langle D \rangle$  et des défauts de structure (S) sont réalisés en considérant la largeur des raies et en utilisant la fonction «Double Voigt» [1,2] qui permet d'obtenir de meilleurs profils de raies. Le profil résultant représente la convolution des fonctions de Lorentz (L) et Gauss(G). Les facteurs  $\langle D \rangle$  et  $\langle S \rangle$  peuvent être obtenus de manière analytique par décomposition des composantes (G) et (L) et en utilisant la largeur moyenne des raies obtenue d'après l'équation :

$$\beta_G = \sum_k (\beta_G)_k \text{ ou } \beta_G^2 = \sum_k (\beta_G)_k^2 \quad (2)$$

où k est l'indice des raies attribuées à une phase donnée. Après la déconvolution de  $\beta_G$   $\beta_G$  et  $\beta_L$ , les paramètres  $\langle D \rangle$  et  $\langle S \rangle$  peuvent être calculés d'après les équations :

$$\beta_D = \lambda / (D \cdot \cos \Theta) \quad (3)$$

$$\beta_S = 4 \cdot S \cdot \tan \Theta \quad (4)$$

La variation de masse de la maille élémentaire a aussi été déterminée en utilisant l'équation :

$$\Delta \rho \cdot \Delta V = \Delta m \quad (5)$$

où  $\Delta V$  est la variation de volume de la maille élémentaire.

#### II.1.1.2. Cas de l'étude des catalyseurs NiNbO

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRÜKER D5005 qui comprend un tube scellé à anode de cuivre, alimenté par une haute tension (50 kV et 35 mA) et émettant la radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154184$  nm), un goniomètre automatique vertical équipé d'un scintillateur NaI comme détecteur, un monochromateur courbe en graphite placé entre l'échantillon et le détecteur, et un micro-ordinateur pour le pilotage du goniomètre et l'exploitation des mesures. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 3 à 80° ( $2\theta$ ) avec un pas de 0,02° ( $2\theta$ ) pour une durée d'acquisition d'une seconde par pas. Les paramètres de maille sont calculés à l'aide du logiciel TopasP2-1. La taille des cristallites est calculée en utilisant l'équation de Scherrer :

$$L_{hkl} = k\lambda [\beta \cos(2\Theta / 2)] \quad (6)$$

où  $L_{hkl}$  est la taille moyenne des cristallites, K une constante caractéristique de l'appareil,  $\lambda$  la longueur d'onde monochromatique du rayonnement incident,  $\beta$  la largeur (en radians) des raies à mi-hauteur et  $2\theta$  l'angle de Bragg au sommet de la raie.

### **II.1.2. Analyse chimique**

La composition chimique des différents cations a été déterminée par émission atomique dans un plasma d'argon grâce à un spectromètre. Dans le cas des catalyseurs à base des AEO un appareil JY 38 - Jobin Yvon a été utilisé. 0,1g de catalyseur a été alors dissout dans une solution 7M de HNO<sub>3</sub> à ébullition. La solution a été diluée jusqu'à obtenir un volume de 50 cm<sup>3</sup> puis a été analysée.

Dans le cas des catalyseurs à base de NiO, un spectromètre ACTIVA de marque Horiba JOBIN YVON a été utilisé. Le solide à analyser a été dissout dans une solution de HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 80°C.

### **II.1.3. Mesure de surface BET**

Les surfaces spécifiques des solides ont été mesurées par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) par adsorption d'azote à sa température de liquéfaction [3]. La quantité d'azote adsorbée à -196°C a été mesurée par volumétrie. Dans le cas des catalyseurs à base d'EAO, l'appareil utilisé est un appareil Micromeritics FlowSorb 2300. Les échantillons sont préalablement chauffés à 250°C sous atmosphère inerte. Dans le cas des catalyseurs NiNbO, l'appareil utilisé est un appareil Micromeritics ASAP 2020. Les solides étudiés sont au préalable désorbés 5 heures à 250°C sous vide (10<sup>-4</sup> Pa).

### **II.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG), Analyse thermique différentielle (ATD)**

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Setaram TG-DTA 92 qui permet de réaliser simultanément une analyse thermogravimétrique et une analyse thermique différentielle. Cette méthode est une technique permettant d'identifier la transformation d'une substance soumise à une augmentation de température sous une atmosphère donnée. Ainsi, les pertes d'eau physisorbée et d'eau de cristallisation sont accompagnées généralement d'un effet endothermique alors qu'un changement de structure cristallographique est accompagné d'un effet exothermique ou athermique [4].

### **II.1.5. Spectroscopie des photoélectrons X ou XPS**

La spectroscopie des photoélectrons X apporte des informations sur les concentrations relatives des constituants dans les premières couches atomiques proches de la surface. On peut aussi obtenir des informations sur les degrés d'oxydation des différents éléments. Le principe de la technique consiste à bombarder le solide par un faisceau de photons X. Sous l'effet de l'impact, des électrons des niveaux énergétiques atomiques de cœur des divers éléments sont émis et analysés en nombre et en énergie à l'aide d'un détecteur. Ces électrons sont éjectés avec une énergie cinétique satisfaisant la loi :

$$E_C = h\nu - E_L - \theta_{SP} \quad (7)$$

$E_C$  correspondant à l'énergie cinétique du photoélectron,  $h\nu$  à l'énergie du rayon incident,  $E_L$  à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbitale atomique et  $\theta_{SP}$  est la fonction d'extraction du spectromètre.

L'exploitation des spectres XPS a été réalisée de façon suivante :

- Détermination de l'effet de charge par rapport au carbone ( $C_{1s} = 284,5$  eV),
- Extraction des spectres pour transformée de Fourier,
- Soustraction du bruit du fond,
- Décomposition des spectres à l'aide d'une fonction gaussio-laurentzienne.

Pour les analyses quantitatives, les intensités des pics ont été mesurées en intégrant leurs aires. On exprime les concentrations relatives en calculant les rapports atomiques des éléments en surface :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{I_{1x}}{I_{2x}} \times \frac{\sigma_{2y}}{\sigma_{1x}} \times \frac{S_{2y}}{S_{1x}} \quad (8)$$

$N_1$  et  $N_2$  représentent les nombres d'atomes des éléments 1 et 2.  $I_{1x}$  et  $I_{2y}$  les aires des pics des éléments 1 et 2. Les  $\sigma_{1x}$  et  $\sigma_{2y}$  sont les sections efficaces de photo-ionisation, calculées et tabulées par Scofield [5],  $S_{1x}$  et  $S_{2y}$  représentent les facteurs de sensibilité, ils sont proportionnels à la racine carrée de l'énergie cinétique des photoélectrons.

Les analyses XPS dans le cas des catalyseurs AEO ont été effectuées sur un appareillage ESCALAB 250 en utilisant la raie Al K $\alpha$  comme source de rayonnement monochromatisé (1486.6 eV) sous un vide de  $10^{-7}$  Pa. L'étalonnage de l'appareil a été fait avec les raies Cu 2p $3/2$  (932.8 eV), Au 4f $7/2$  (84.0 eV) et Ag 3d $5/2$  (368.6 eV). Les niveaux énergétiques de cœur suivants ont été régulièrement enregistrés en haute résolution : Nd 3d, Nd 4d, O 1s, N 1s et C 1s. Pour les différents échantillons, les niveaux énergétiques de cœur correspondant sont aussi enregistrés en haute résolution : Ca 2p, Mg 2p, Mg 2s, Mg 1s et Sr 3d. Des

analyses sur deux spots différents ont été effectuées pour chaque échantillon. Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel Advantage de Thermo Electron Corporation.

Pour la caractérisation par XPS des catalyseurs à base de NiO, un spectromètre AXIS ULTRA DLD de KRATOS ANALYTICAL a été utilisé. L'appareillage est équipé de deux sources de rayonnement Al K $\alpha$  et Al/Mg K $\alpha$  monochromatisées. Le système fonctionne sous un vide de 10<sup>-7</sup> Pa. L'analyse d'échantillons isolants est possible sur cet appareil grâce à un système de neutralisation de charges coaxial.

#### **II.1.6. Microscopie électronique par transmission (TEM) et analyses EDX**

Pour la caractérisation des catalyseurs NiNbO par microscopie électronique à transmission (TEM), un microscope JEOL 2010 équipé d'un détecteur LINK-ISIS pour les analyses EDX a été utilisé. L'échantillon est préparé à partir du catalyseur broyé puis dispersé par ultrasons dans du méthanol. Une goutte de la suspension obtenue est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

En microscopie électronique par transmission, le faisceau d'électrons (accélérés sous 200kV) traverse l'échantillon. En mode image, la diffraction électronique produit une information contrastée pouvant aussi contenir des données structurales (réseaux). Lorsque la résolution devient inférieure ou égale aux paramètres du réseau cristallin, un contraste lié à la structure se superpose au contraste de diffraction ce qui permet l'étude de détails structuraux inaccessibles par d'autres techniques. Le microscope utilisé qui possède une résolution point par point de 0.194 nm permet une telle étude. L'analyse EDX est basée sur la mesure de l'énergie des photons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau incident d'électrons. L'énergie  $h\nu$  mesurée est caractéristique de la nature de l'élément. On a utilisé une taille de sonde de 25 nm, permettant l'analyse de grains caractéristiques des phases présentes dans les échantillons.

#### **II.1.7. Caractérisation par spectroscopie infrarouge en transmission (IR)**

La spectroscopie IR a été utilisée en transmission pour étudier l'état du solide. Le domaine spectral étudié (4000-400 cm<sup>-1</sup>) correspond au domaine des états d'énergies vibrationnelle et rotationnelle des molécules; états qui dépendent de paramètres structuraux tels que la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomique, le moment d'inertie autour de certains axes, etc. Les différents mouvements de vibration de la molécule ou du cristal étudié vont se traduire par un spectre en nombre d'onde qui est caractéristique des constantes de

force des liaisons chimiques [6]. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Bruker Vector 22 (IRTF) à transformée de Fourier équipé d'un détecteur de type DTGS, permettant l'acquisition des données. Ils ont été traités à l'aide du logiciel OPUS. Les analyses ont été réalisées en utilisant des pastilles fines de poudres dispersées dans KBr. Pour leur préparation, 15mg de catalyseur et 150 mg KBr ont été broyés et pastillés sous pression.

### II.1.8. Caractérisation par spectrométrie de diffusion Raman

La spectrométrie de diffusion Raman, comme la spectrométrie d'infrarouge, est une technique permettant l'observation des états vibrationnels de molécules et de cristaux. Les spectroscopies Raman et IR sont complémentaires car les règles de sélection sont différentes.

Les Catalyseurs NiNbO ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre LabRAM HR (Jobin Yvon) équipé d'un détecteur CCD. La raie à 514,53 nm d'un laser Ar-Kr 2018 RM (Spectra Physics) était focalisée sur l'échantillon avec un objectif x50 de grande distance focale. La puissance reçue par l'échantillon a été limitée à 100 $\mu$ W. L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés avec le logiciel Labspec. Une platine motorisée XY a été utilisée pour cartographier les échantillons avant et après réaction. L'effet de la température sur les spectres Raman de certains échantillons a été étudié à l'aide d'une cellule Linkam THMS600 balayée par un mélange gazeux. La température était contrôlée à partir du programmeur TMS94.

### II.1.9. Désorption thermo-programmée (TPD)

#### II.1.9.1. Caractérisation des catalyseurs à base d'AEO par TPD de CO<sub>2</sub>.

L'utilisation de CO<sub>2</sub> comme molécule sonde pour la désorption thermoprogrammée est un moyen de caractériser la basicité des catalyseurs. La molécule de CO<sub>2</sub> est fortement acide et elle s'adsorbe facilement sur les sites basiques. La position, la largeur et l'intensité des pics de désorption obtenus sont caractéristiques de la force et du nombre des sites basiques présents à la surface du catalyseur.

Les analyses TPD-CO<sub>2</sub> ont été réalisées à l'aide d'un appareil équipé d'un détecteur à conductivité thermique. Le gaz vecteur utilisé était He (99,99%, Messer Himco). Pour éviter la présence de traces d'humidité et d'oxygène, l'hélium est purifié à l'aide de deux pièges remplis de tamis 5Å et d'un troisième rempli de cuivre supporté sur asbeste. Avant d'entrer

dans le réacteur, le gaz passe par un dernier piège rempli de tamis 5Å refroidi à la température de l'azote liquide. Le réacteur utilisé était en quartz. La fraction en taille des particules utilisée était de 0.2-0.315 mm. L'échantillon à caractériser a été d'abord chauffé à 250°C sous He pendant 1h pour désorber sa surface. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le réacteur a été placé sous débit de CO<sub>2</sub> pendant 30 min. Après l'adsorption de CO<sub>2</sub>, le solide a été balayé pendant 30 min sous He pour éviter toutes traces de CO<sub>2</sub> en phase gaz. La désorption de CO<sub>2</sub> a été réalisée en chauffant le catalyseur jusqu'à 800°C avec une vitesse de 15°C.min<sup>-1</sup> sous un courant d'hélium de 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.

#### II.1.9.2. Caractérisation des catalyseurs NiNbO par TPD de O<sub>2</sub>.

La désorption thermo-programmée de O<sub>2</sub> a été réalisée pour déterminer la quantité et la stabilité des espèces oxygène existant à la surface des catalyseurs NiNbO. Un réacteur similaire au réacteur de test catalytique a été utilisé. La vitesse de chauffage utilisée était de 15°C.min<sup>-1</sup> sur une plage de température allant de 30 à 800°C sous un débit d'azote de 30 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. La quantité d'oxygène désorbée a été analysée à l'aide d'un spectromètre de masse (Prolabo, Thermo VG Scientific). Toutes les analyses ont été faites en utilisant une masse de solide de 0,5g. Avant les analyses, les catalyseurs ont été prétraités sous oxygène à 450°C pendant 30 min et refroidis sous flux d'azote jusqu'à 100°C.

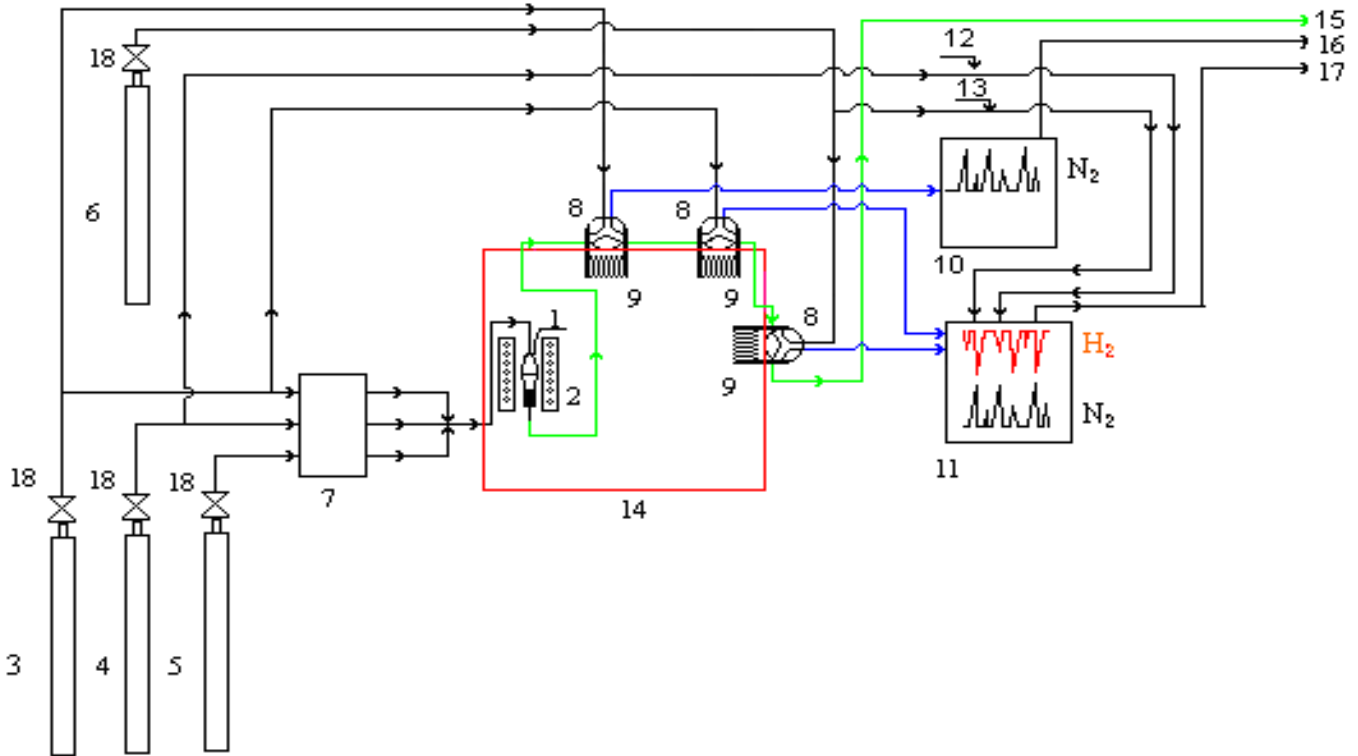
#### II.1.10. Caractérisation par réduction thermo-programmée (TPR) et réoxydation thermo-programmée (TPO)

Les analyses par réduction thermo-programmée ont été réalisées en utilisant un mélange de 5% d'hydrogène dans de l'azote. La quantité d'eau formée a été analysée à l'aide d'un spectromètre de masse (Prolabo, Thermo VG Scientific). La vitesse de chauffage choisie a été de 10°C.min<sup>-1</sup> avec un débit total de mélange gazeux de 30mL.min<sup>-1</sup>. Les analyses TPR ont été arrêtées à 550°C et le solide refroidit sous azote jusqu'à 100°C. Les analyses TPO ont été réalisées sur les solides réduits au cours des TPR. Le solide n'a pas été exposé sous air pour éviter sa réoxydation partielle. Pour les analyses TPO un mélange de 10 % d'oxygène dans l'azote a été utilisé. La vitesse de chauffage était de 10°C.min<sup>-1</sup>.

### II.2. Tests catalytiques

### II.2.1. Test catalytique pour la déshydrogénation oxydante du propane

Le montage de test catalytique utilisé pour la déshydrogénation oxydante du propane a été mis au point à l'institut de Recherche sur la catalyse de Sofia. Le schéma de ce test catalytique est présenté sur la Figure II.1.



1- Réacteur, 2- Four, 3- N<sub>2</sub>, 4- Air, 5- C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 6- H<sub>2</sub>, 7- débitmètres massiques type Matheson, 8- vannes 6 voies, 9- boucles d'échantillonnage, 10- GC équipé d'un détecteur TCD, 11- GC équipé de deux détecteurs- TCD et FID, 12- Ligne d'air vers le détecteur FID, 13- Ligne de H<sub>2</sub> vers le détecteur FID, 14- Boîte chaude, 15- Event de réacteur, 16,17- Events des deux GC, 18- Vanne d'arrêt.

Figure II.1. Schéma du test catalytique utilisé pour la réaction d'ODH du propane.

Des débitmètres massiques Matheson ont été utilisés pour réguler les débits de gaz. La température dans la boîte chaude a été maintenue à 100°C pour éviter la condensation de l'eau dans les lignes à la sortie du réacteur. Trois détecteurs (2 TCD et 1 FID) ont été utilisés pour analyser les produits de la réaction. Les produits ont été séparés à l'aide de trois colonnes remplies : Porapak Q pour la séparation de l'eau et de CO<sub>2</sub>, Tamis 5Å pour séparer N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO et  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiée pour séparer les hydrocarbures. Un réacteur droit en quartz a été utilisé pour les tests. Un thermocouple placé dans un doigt de gant permettait la mesure de la température au cœur du lit catalytique.

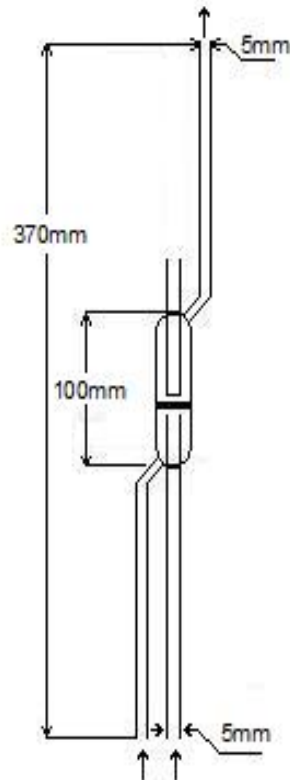


Figure II.2. Schéma du réacteur utilisé pour le test d'ODH du propane.

### II.2.2. Test catalytique pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane

Le montage de test catalytique utilisé pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane a été mis au point à IRCELYON. Son schéma de principe est présenté sur la Figure II.3.

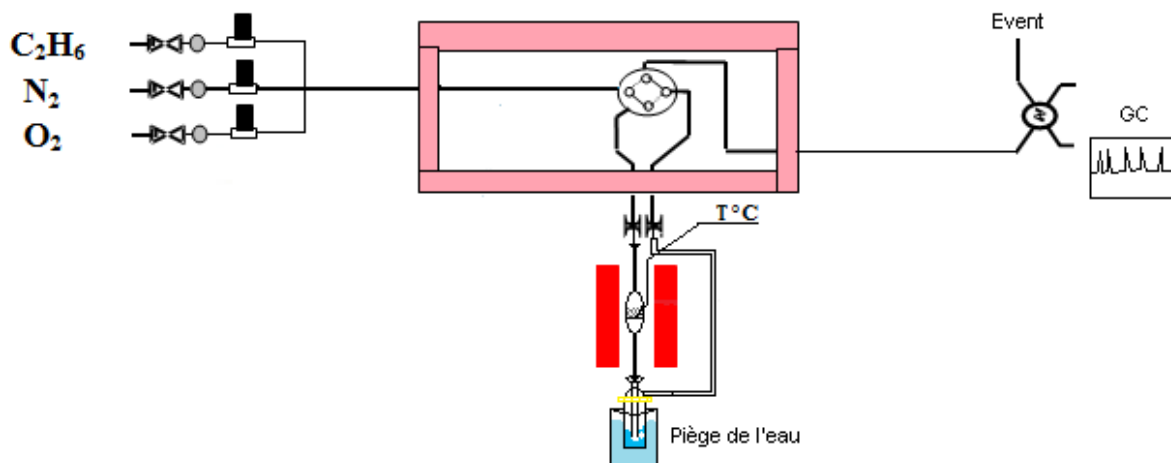


Figure II.3. Schéma de test catalytique utilisé pour la réaction d'ODH de l'éthane.



Le montage comprend des régulateurs de débits massiques de type Brooks, un réacteur droit à lit fixe en pyrex situé dans un four programmable, un piège froid en sortie de réacteur permettant de condenser l'eau formée et un chromatographe en phase gaz (CP3800-Varian) équipé d'un détecteur TCD. Le gaz vecteur utilisé pour l'analyse chromatographique était He (Air Liquide). Deux colonnes (Hayesep T et un tamis moléculaire 5Å) ont permis la séparation des produits.

Les schémas du réacteur et du système de condensation sont reportés sur la Figure II.4.

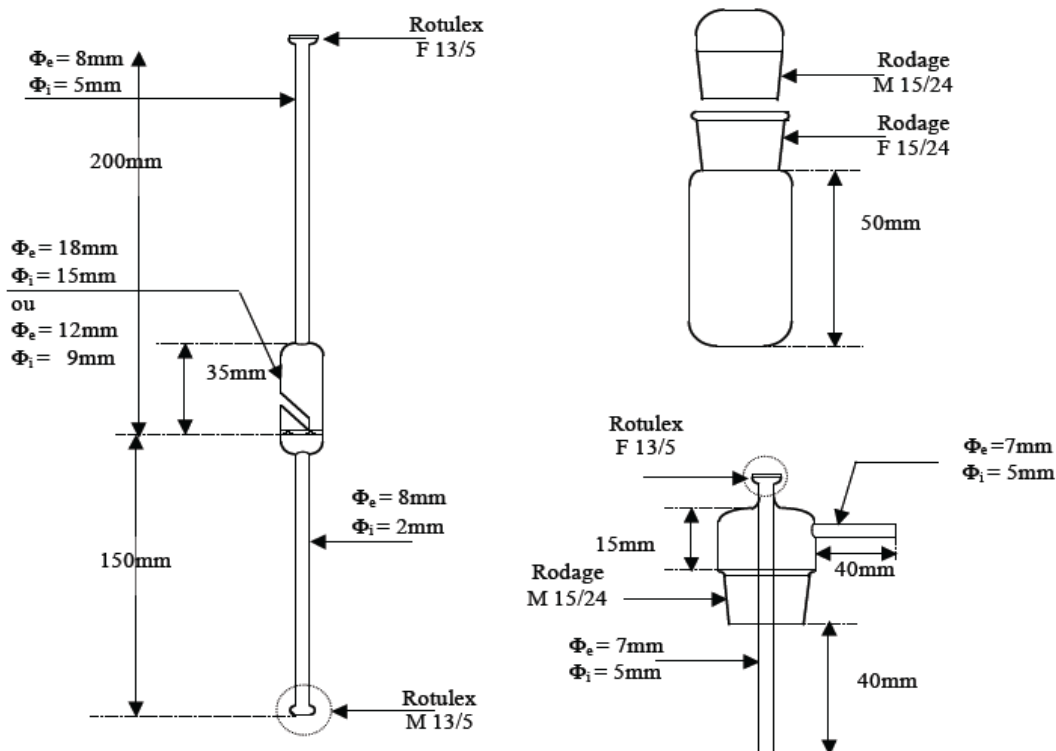


Figure II.4: Schémas du réacteur et du système de condensation.

L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés au moyen du logiciel CP-Maitre version 2.5. Un exemple d'analyse des produits obtenus au cours de la réaction est reporté sur la Figure II.5.

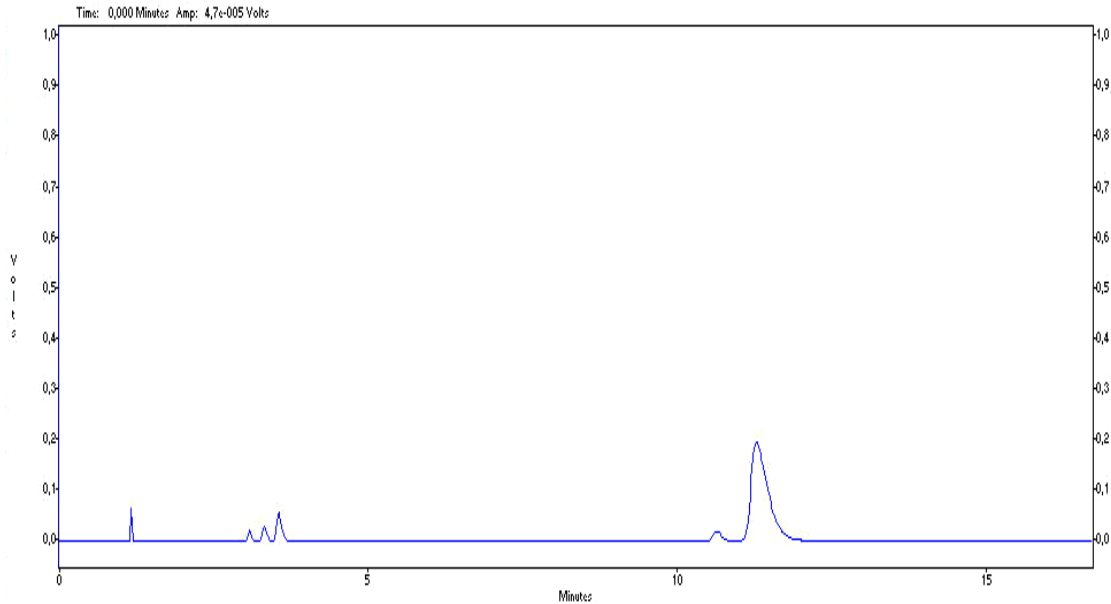


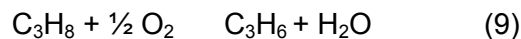
Figure II.5. Exemple d'analyse des gaz obtenu lors d'un test d'ODH de l'éthane. Les pics apparaissent dans l'ordre suivant : CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.

### II.3. Conditions de réaction

#### II.3.1. Déshydrogénation oxydante du propane

La fraction des particules de catalyseur utilisée était de 0.2–0.315 mm. Le réacteur a été rempli de particules de verre au dessus du lit catalytique pour diminuer le volume mort et l'influence des réactions en phase gaz.

Avant le test catalytique, le catalyseur était prétraité 1h sous air à 600°C. Trois analyses consécutives ont été réalisées pour chaque conditions expérimentales afin de moyennner les résultats et rejeter d'éventuelles mesures aberrantes. Une masse de 0,080g de catalyseur était chargée dans le réacteur. Le débit total de gaz variait de 30 à 90 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Le mélange de gaz choisi était C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/10/70 vol. % ce qui correspond à la stœchiométrie de la réaction :



Le mélange de propane, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> se caractérise par un large domaine d'inflammabilité (Figure II.6.)[7]. Le mélange utilisé au cours de nos tests catalytiques a été choisi en dehors de ce domaine. La température de test variait de 350 à 600°C.

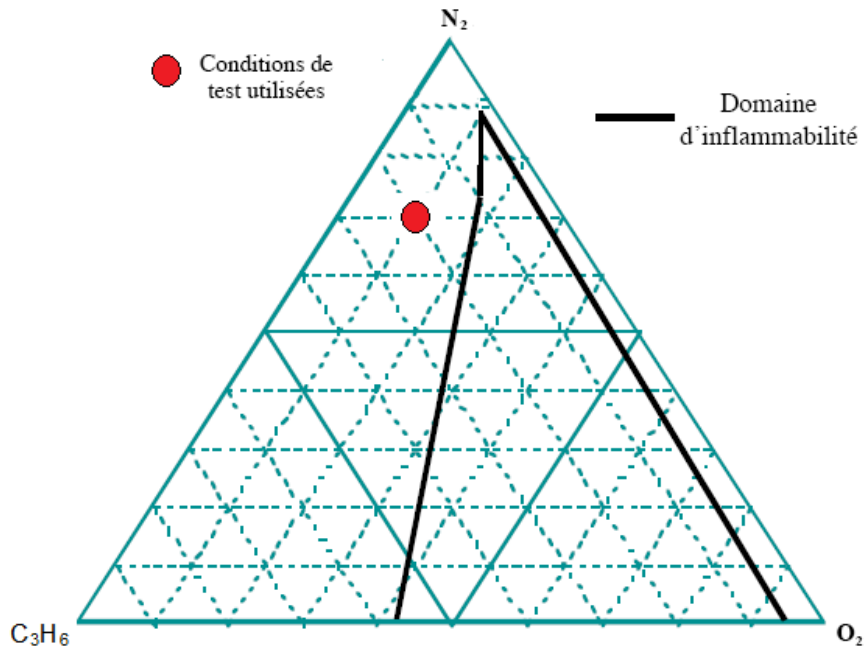


Figure II.6. Domaine d'inflammabilité du mélange  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$ .

### II.3.2. Déshydrogénation oxydante de l'éthane

Comme le propane, l'éthane possède un large domaine d'inflammabilité (Figure II.7).

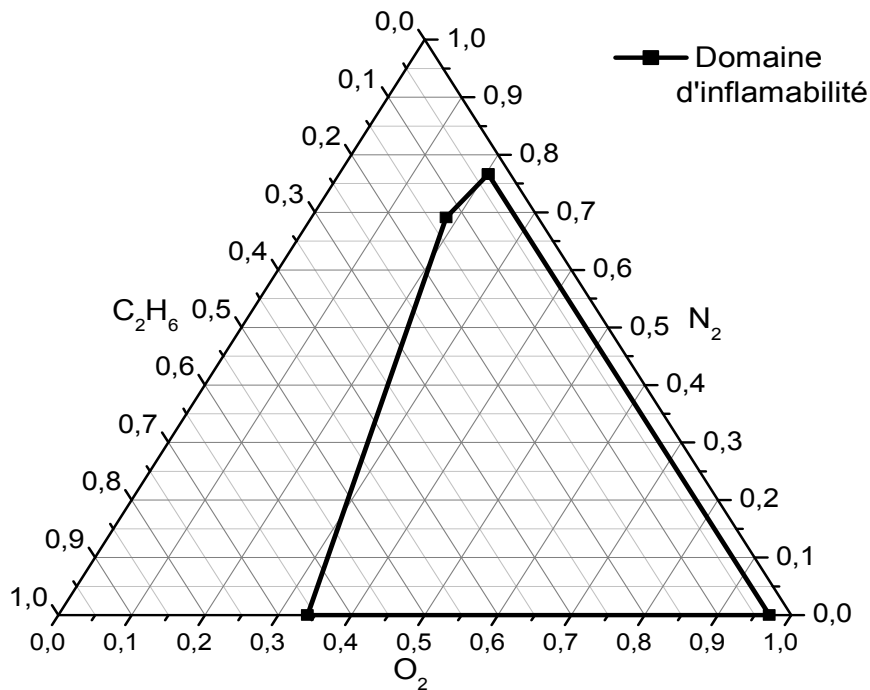


Figure II.7. Domaine d'inflammabilité du mélange  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_2H_6$ .

Les mélanges utilisés pour la réaction d'ODH de l'éthane étaient toujours situés en dehors du domaine d'inflammabilité.

### II.3.2.1. Conditions de test des catalyseurs NiNbO

Les tests catalytiques ont été réalisés avec une masse de catalyseur comprise entre 0,15 et 1 g avec un débit total allant de 30 à 150 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> Pour les études à différents temps de contact, des masses de catalyseurs de 0,1 à 1 g et des débits de 30 à 150 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> ont été utilisés. Le catalyseur était dilué par une même quantité de particules de verre pour améliorer le transfert thermique et le transfert de matière. Le mélange réactionnel utilisé était C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 9/9/82 vol. %.

## II.4. Méthodes de calcul des principales grandeurs utilisées

Les principales grandeurs calculées ont été la conversion du réactif, la sélectivité en produit obtenu, le rendement en alcène, la vitesse intrinsèque de transformation de l'alcane et l'énergie apparente d'activation de la réaction. Le rapporte W/F, proportionnelle à un temps de contact, représente la masse de catalyseur divisée par le débit total du mélange gazeux. Les quantités des produits obtenus après la réaction ont été corrigées en utilisant le facteur correctif  $f$  calculé par rapport des pressions partielles d'azote avant et après test :

$$f = \frac{P(N_2)_{initial}}{P(R)_{finale}} \quad (10)$$

La conversion a été calculée à partir de l'équation :

$$C(R) = \frac{N(R)_0 - N(R)}{N(R)_0} \cdot 100 \quad (11)$$

$C(R)$ - conversion en %,

$N(R)_0$  - le nombre de mole de réactif R dans le mélange réactionnel initial,

$N(R)$ - le nombre de moles de réactif R au cours du test à une température et un temps de contact donné.

La sélectivité en produit obtenu est calculée à l'aide de l'équation :

$$S(P) = \frac{N(P) \cdot nC(P)}{nC(R)_0 N(R)_0 - nC(R)N(R)} \cdot 100 \quad (12)$$

$S(P)$ - la sélectivité en produit donné en %,

$nC(P)$ -le nombre de carbone dans la molécule de produit P,

$nC(R), nC(R)_0$ - le nombre de carbone dans la molécule de réactif R,

$N(P)$ - nombre de mole du produit P,

$N(R)_0$ - le nombre de mole de réactif R dans le mélange réactionnel initial,

$N(R)$ - le nombre de mole de réactif R au cours du test à une température et un temps de contact donné.

Le rendement a été calculé en utilisant l'équation :

$$R(P) = \frac{C(R) \cdot S(P)}{100} \quad (13)$$

$R(P)$ - le rendement en produit P en %,

$S(P)$ - la sélectivité en produit P en %,

$C(R)$ - la conversion de R en %.

Le calcul de l'énergie d'activation a été fait à partir de l'équation d'Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (14)$$

Pour obtenir l'énergie d'activation, nous avons tracé l'évolution du logarithme népérien de la conversion en propane en fonction de l'inverse de la température. La figure II.8. montre un exemple de résultat obtenu.

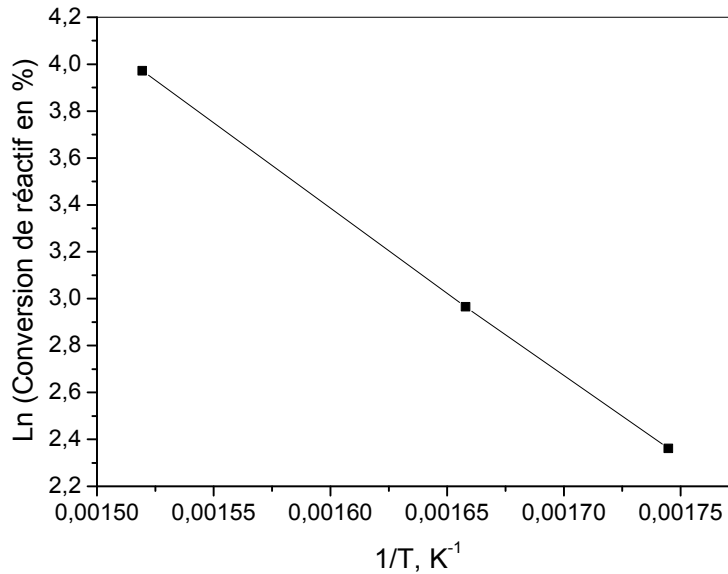


Figure II.8. Droite d'Arrhenius obtenue lors du test du catalyseur  $Ni_{0,85}Nb_{0,15}$  entre 300 et 400°C.

## II.5. Bilans de matière

Des bilans de matière ont été calculés pour chaque analyse en comparant les quantités de produits apparus et les conversions en réactifs. Pour les catalyseurs à base d'AEO, les bilans carbone (CB), oxygène (OB) et hydrogène (HB) ont été calculés d'après les équations suivantes :

$$CB = \frac{nC(R) \cdot N(R) + \sum_i nC(P)_i \cdot N(P)_i}{nC(R)_0 \cdot N(R)_0} \cdot 100 \quad (15)$$

$$OB = \frac{nO(R) \cdot N(R) + \sum_i nO(P)_i \cdot N(P)_i}{nO(R)_0 \cdot N(R)_0} \cdot 100 \quad (16)$$

$$HB = \frac{nH(R) \cdot N(R) + \sum_i nH(P)_i \cdot N(P)_i}{nH(R)_0 \cdot N(R)_0} \cdot 100 \quad (17)$$

*CB* - bilan par rapport au carbone en %,

*OB* - bilan par rapport à l'oxygène en %,

*HB* - bilan par rapport à l'hydrogène en %,

$nC(R)_0, nC(R)$  - nombre de carbone dans le réactif R,

$nC(P)$  - nombre de carbone dans le produit P,

$nO(R)_0, nO(R)$  - nombre d'oxygène dans le réactif R,

$nO(P)$  - nombre de carbone dans le produit P,

$nH(R)_0, nH(R)$  - nombre d'hydrogène dans le réactif R,

$nH(P)$  - nombre d'hydrogène dans le produit P,

$N(R)_0, N(R)$  - nombre de mole de réactif R,

$N(P)$  - nombre de mole de produit P.

Dans le cas des catalyseurs à base de NiO, le bilan carbone a été calculé d'après l'équation (14). Pour toutes les analyses, les bilans de matière étaient de  $100 \pm 3\%$ .

## II.6. Tests de réacteur vide

Des tests de réacteur vide ont été réalisés pour vérifier l'influence de la réaction en phase gaz et la conversion de réactifs dans le domaine de température choisi.

### II.6.1. Test du propane

Les conditions décrites dans le paragraphe II.3.1. ont été utilisées. Le réacteur utilisé est présenté sur la figure II.2. Les résultats obtenus présentent une conversion du propane de moins de 5% jusqu'à 600°C. A partir de 600°C, la conversion du propane augmente progressivement. La transformation du propane en absence de catalyseur est une réaction d'oxydation totale. De très faibles quantités de propylène ont été détectées parmi les produits de la réaction.

### II.6.2. Test de l'éthane

Les tests du réacteur vide ont été réalisés en appliquant les conditions décrites dans le paragraphe II.3.2. Un réacteur en quartz dont le schéma est présenté dans la Figure II.4. a été utilisé pour pouvoir monter la température à plus de 500°C.

Les tests ont montré l'absence de conversion jusqu'à 500°C. A partir de 500°C, une très faible conversion a été mesurée. Celle-ci devient très importante au-delà de 600°C.

La transformation de l'éthane à haute température (>650°C) présente une haute sélectivité en éthylène (>70%). Le reste de l'éthane converti est transformé en CO<sub>2</sub>. Au cours des différents tests catalytiques, nous n'avons jamais détecté de quantités significatives de produits oxygénés.

**Bibliographie:**

- [1]. J.I. Langford, National Bureau of Standard Special Publication 567, Proceedings of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction held at NBS, Gaithersburg, MD, June 1980, p.255.
- [2]. J.I. Langford, Progress in Crystal Growth and Characterisation 14 (1987) 185.
- [3]. S. Brunauer, P.H. Emmet et E. Teller, J. Am. Chem Soc. 60 (1938) 309.
- [4]. M.I. Pope, M.D.Judd, Differential thermal analysis: a guide to the Technique and its Application, Heydem, Londres, 1977.
- [5]. H. Scofield, J.Electron Spectro. 8(1976) 120.
- [6]. B. Imelik, J.C.Védrine, Les techniques physiques d'étude des catalyseurs, Editions Technip, 1988.
- [7]. Données Atofina.



## **Chapitre III: Les oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme**

### **III.1. Introduction**

Les oxydes dopés par différents éléments terres rares sont parmi les catalyseurs les plus actifs dans la réaction de l'ODH du propane. A titre d'exemple, on peut citer le catalyseur MgDyLiClO proposé par Leveles et al.[1].

En général, il est admis que la basicité de la surface catalytique a un effet positif sur la sélectivité dans les réactions d'ODH, les sites basiques empêchant l'adsorption et ainsi l'oxydation totale des oléfines produites. Pour cette raison, les oxydes alcalino-terreux apparaissent comme des catalyseurs potentiels dans la réaction d'ODH du propane.

Le but de notre travail, présenté dans ce chapitre, était d'étudier les propriétés physico-chimiques de solides préparés par deux méthodes différentes: sol-gel et évaporation. Trois oxydes basiques MgO, CaO et SrO dopés avec 5 mol% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été comparés. Ces oxydes de structure cubique, ont été choisis pour étudier le rôle de la basicité (Mg<Ca<Sr) dans la réaction d'ODH du propane. Le néodyme a été choisi pour augmenter la conversion. La composition, les défauts présents et la basicité des solides représentent les paramètres les plus importants pour les propriétés catalytiques des solides.

### **III.2. Synthèse des catalyseurs**

Deux méthodes de synthèse ont été utilisées: sol-gel et évaporation. Une teneur en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5mol% a été choisie pour le dopage des oxydes alcalino-terreux. L'objectif de l'étude de ces deux types de préparation était de trouver la meilleure méthode qui permet une bonne dispersion du néodyme dans les oxydes correspondants. Les précurseurs utilisés au cours de la synthèse des différents catalyseurs sont présentés dans le tableau III.1.

### Chapitre III: Les oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme

Tableau III.1. Produits utilisés lors de la synthèse des catalyseurs d'oxydes alcalino-terreux dopés par le néodyme.

Précurseur	Fournisseur et pureté
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Fluka, > 99%,
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Fluka, > 99%,
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Riedel-de Haen, 99%,
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Heraeus, 99.9%,
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Merck, 99%,
Mg [CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	Merck, 98%,
Ca [CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	Fluka, > 95%
Sr [CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	Aldrich, 97%.

#### III.2.1. Synthèse par évaporation

Les catalyseurs préparés par évaporation sont référencés sous les noms MgNd-Ev, CaNd-Ev et SrNd-Ev. Les produits de départ utilisés pour la synthèse sont des nitrates hydratés des éléments alcalino-terreux et du néodyme. Les solutions aqueuses des précurseurs correspondants ont été préparées. Le solvant (eau) a été évaporé sous agitation jusqu'à la formation d'un gel visqueux. Le solide obtenu a été séché pendant la nuit à 120°C. Les produits sont broyés et traités thermiquement sous air pendant 1h. Les températures de traitement thermique pour la décomposition des précurseurs des différents solides, déterminées à partir d'analyses thermiques et thermogravimétriques jusqu'à la décomposition des nitrates, sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Température de traitement thermique pour la décomposition des précurseurs des catalyseurs préparés par la méthode d'évaporation.

Catalyseurs	Température de traitement thermique pour la décomposition des précurseurs, °C
MgNd-Ev	650
CaNd-Ev	700
SrNd-Ev	750

### Chapitre III: Les oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme

Après le premier traitement, les solides sont broyés et calcinés à 650°C pendant 3h sous air. Les oxydes purs de magnésium, calcium et néodyme ont été également préparés par la méthode d'évaporation, décrite ci-dessus, pour comparer leurs propriétés avec celles des catalyseurs dopés. Les températures de traitement thermique correspondant à l'élimination des anions nitrates sont présentées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Température de traitement thermique des oxydes purs préparés par la méthode d'évaporation et de carbonate de strontium.

Catalyseurs	Température de traitement thermique pour la décomposition des précurseurs, °C
MgO	650
CaO	700
SrCO <sub>3</sub>	750
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650

Après le premier traitement, les solides ont été broyés et calcinés à 650°C sous air pendant 3h.

La préparation d'oxyde de strontium n'est pas possible en utilisant la même procédure que précédemment car la température de sublimation du nitrate et la température de sa décomposition sont les mêmes, 645°C. La forte basicité entraîne la formation très rapide de carbonate de strontium dont la présence a été observée dans tous les solides contenant cet élément. En tenant compte de cette observation pour la comparaison des propriétés des solides dopés et non dopés, nous avons préparé du carbonate de strontium à la place de l'oxyde. La synthèse a été faite à partir de nitrate de strontium et d'acide oxalique. Le précipité contenant l'oxalate de strontium a été séparé par évaporation du solvant (eau). Le solide obtenu a été séché et calciné sous air à 750°C pendant 1h. Un deuxième traitement à 650°C sous air pendant 3h a été ensuite réalisé.

#### III.2.2.Synthèse par méthode sol-gel

La méthode sol-gel a été choisie afin d'obtenir une surface spécifique relativement grande et une bonne homogénéité des solides.

Les catalyseurs préparés par cette méthode ont été indiqués sous les noms MgNd-SG, CaNd-SG et SrNd-SG. La préparation a été réalisée à partir des acétylacétonates des

éléments alcalino-terreux dissous dans l'éthanol. Le précurseur de l'élément dopant utilisé était le nitrate de néodyme dont la solution aqueuse a été préparée à température ambiante. La gélification des solutions a été réalisée sous reflux à température ambiante dans le cas des solides CaNd-SG et SrNd-SG et à 40°C dans le cas de MgNd-SG; le temps de gélification était de 72 à 96h pour les différentes préparations. Les gels obtenus ont été séchés à 80°C pendant 3 jours sous air. Les solides ont ensuite été traités thermiquement pendant 3h pour décomposer les précurseurs. Les températures de traitement thermique correspondant aux différents solides sont présentées dans le tableau III.4. La vitesse de chauffage au cours de la calcination a été de 1°C min<sup>-1</sup> pour éviter la formation de coke dans les solides.

Tableau III.4. Température de traitement thermique pour la décomposition des précurseurs dans les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel.

Catalyseurs	Température de traitement thermique pour la décomposition des précurseurs, °C
MgNd-SG	650
CaNd-SG	750
SrNd-SG	850

Les températures de traitement thermique utilisées ont été déterminées par analyses thermiques et thermogravimétriques jusqu'à la décomposition totale des précurseurs.

### III.3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

#### III.3.1. Caractérisation par analyses chimiques.

La composition des solides, déterminée par analyse chimique, est très proche de la composition théorique. En tenant compte de la précision de l'analyse, les quantités de dopant peuvent être considérées proches des valeurs théoriques. Les résultats de l'analyse chimique et les valeurs de la surface spécifique des catalyseurs sont présentés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Résultats de l'analyse chimique, valeurs de la surface spécifique et de la taille théorique des cristallites D' des solides à base d'oxydes alcalino-terreux dopés par le néodyme, préparés par les méthodes d'évaporation et sol-gel, et des oxydes purs.

Echantillons solides	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mol %	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , poids %	Surface spécifique m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	D' (nm)
MgNd–Ev	4,9	30,1	11	152
CaNd–Ev	4,5	22,0	2	923
SrNd–Ev	4,9	14,3	0,5	2550
MgNd–SG	5,9	34,4	60	28
CaNd–SG	6,3	28,7	13	142
SrNd–SG	4,8	14,1	1	1280
MgO	–	-	26	65
CaO	–	-	0,6	3170
SrCO <sub>3</sub>	–	-	1,2	1350
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	100	100	6	-

Il apparaît que la méthode sol-gel permet d'obtenir une surface spécifique bien plus élevée que la méthode d'évaporation tandis que la température de calcination, nécessaire pour la décomposition des précurseurs, diminue la valeur mesurée. On peut calculer la valeur approchée des tailles de particules à partir de la surface spécifique en supposant les particules sphériques et en utilisant la formule classique :

$$D' = 6.10^3 / (\rho S) \quad (1)$$

avec D' -diamètre théorique des cristallites [nm],  $\rho$  -la masse volumique [g. cm<sup>-3</sup>] et S la surface spécifique [m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>]. Avec  $\rho = 3,58$  g. cm<sup>-3</sup> pour MgO ; 3,35 g. cm<sup>-3</sup> pour CaO, 4,7 g. cm<sup>-3</sup> pour SrO et 3,7 g. cm<sup>-3</sup> pour SrCO<sub>3</sub> [2]

Les valeurs obtenues augmentent du magnésium vers le strontium en suivant la température du traitement thermique des solides. La taille des particules des solides préparés par la méthode sol-gel est généralement plus petite que celle des solides préparés par évaporation.

### III.3.2. Caractérisation par analyses de diffraction des rayons X (DRX)

### Chapitre III: Les oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme

Les analyses par diffraction de rayons X permettent de connaître la composition en phase des catalyseurs, ainsi que les paramètres caractéristiques des phases cristallines et les défauts présents.

Les diffractogrammes de rayons X des catalyseurs MgNd-Ev, CaNd-Ev, SrNd-Ev et MgNd-SG, CaNd-SG, SrNd-SG sont présentés respectivement sur les figures III.1-a et III.1-b.

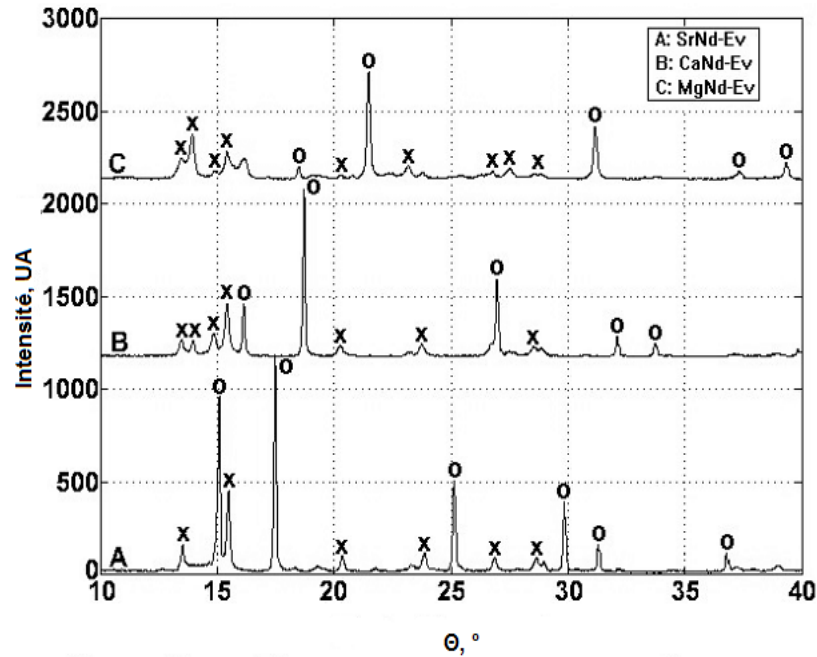


Figure III.1-a. Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs MgNd-Ev, CaNd-Ev et SrNd-Ev après calcination, x-  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , o- $\text{MeO}$  (Me=Mg,Ca,Sr)

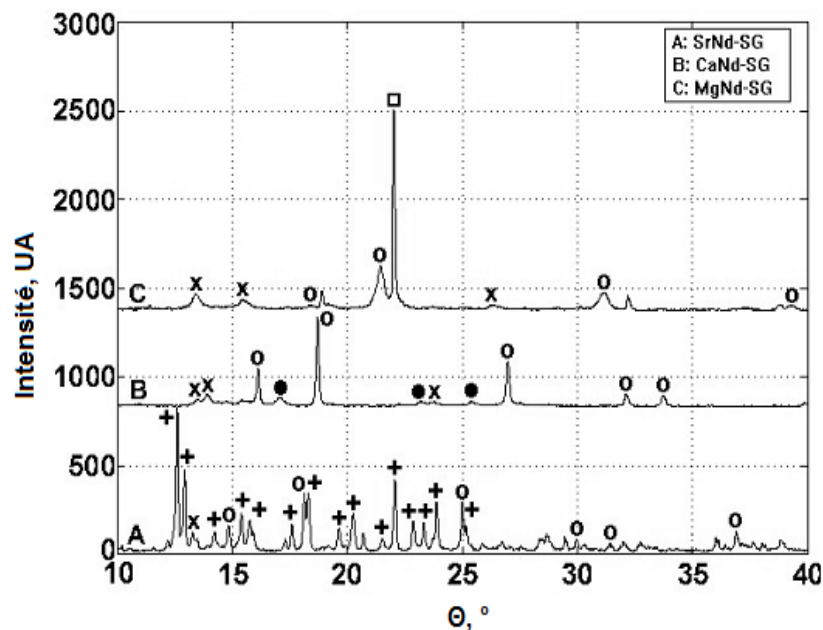


Figure III.1-b. Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs MgNd-SG, CaNd-SG et SrNd-SG après calcination, x-  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , o- $\text{MeO}$  (Me=Mg,Ca,Sr), + - $\text{Me(OH)}_2$  (Me=Mg,Ca,Sr),  $\square$  -  $\text{SrCO}_3$

La plupart des pics rapportés sont relativement larges et asymétriques ce qui peut traduire la présence d'un recouvrement de bandes. Ce recouvrement peut être lié à la présence de plusieurs phases très proches comme par exemple un oxyde alcalino-terreux pur et dopé de différentes quantités de néodyme. Un exemple de décomposition des profils obtenus par les analyses DRX est présenté sur la figure III.2.

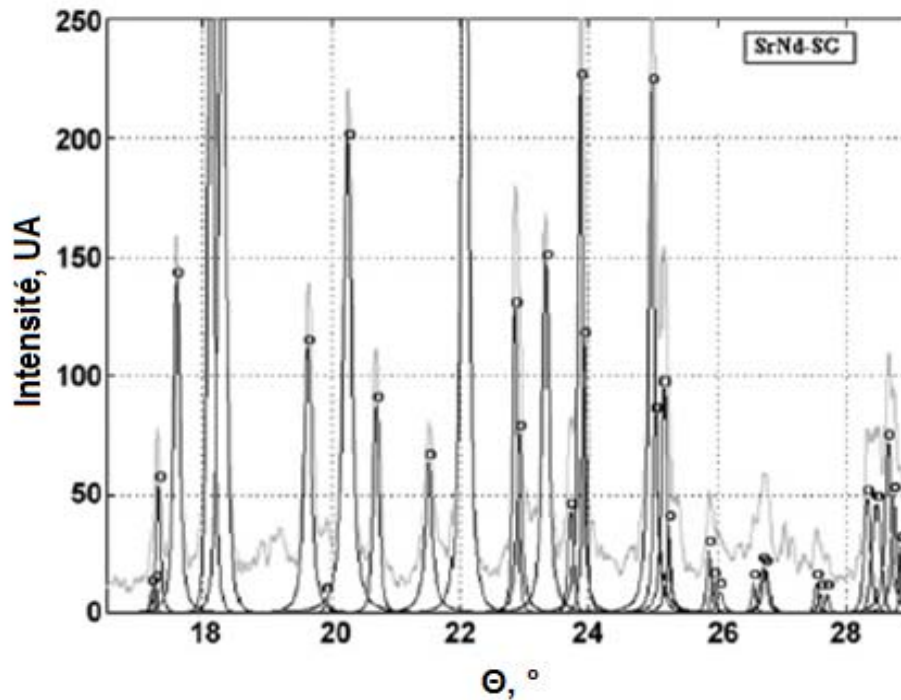


Figure III.2. Décomposition des diffractogrammes de rayons X du catalyseur SrNd-SG obtenue avec le logiciel XRAY5.0.

La formation des solutions solides dépend d'une part de la méthode de préparation et d'autre part, et d'une façon très importante, du rapport des rayons atomiques des éléments (tableau III.6).

Tableau III.6 Rayons ioniques des différents éléments en coordinance VI [3]

Élément	Rayon ionique, pm
Mg <sup>2+</sup>	72
Ca <sup>2+</sup>	100
Sr <sup>2+</sup>	116
Nd <sup>3+</sup>	99,5

La valeur très proche des rayons ioniques du néodyme et du calcium et celle inférieure du néodyme par rapport au strontium devrait favoriser la formation d'une solution solide entre les différents éléments.

Les études sur les solutions solides d'oxyde de strontium ont été rapportées par Zaharescu et al. [4]. Les auteurs rapportent que l'oxyde de strontium forme facilement des solutions solides avec des éléments d'un rayon ionique suffisamment proche. Cette affinité peut être très importante dans le cas de nos catalyseurs à base de strontium.

En utilisant la méthode analytique et la fonction symétrique de type Pearson-VII, nous avons distingué 127 pics de diffraction de rayons X dans les solides préparés par évaporation et 173 dans ceux préparés par sol-gel. Les analyses ont été réalisées en considérant la présence possible d'oxydes purs, de carbonates et d'hydroxydes, de solutions solides des oxydes alcalino-terreux avec une faible quantité de néodyme et enfin de solutions solides d'oxyde de néodyme avec une faible quantité des éléments alcalino-terreux correspondants.

Les analyses par diffraction de rayons X permettent de calculer plusieurs paramètres caractéristiques pour les phases cristallines comme le volume et la masse de la maille élémentaire, la taille des cristallites, les contraintes du réseau  $\langle S \rangle$ , et le facteur de la forme des profils  $\Delta\Phi$ . Le facteur  $\Delta\Phi$  n'est pas un paramètre réel caractérisant la structure, mais il peut être utilisé pour mesurer le désordre (anisotropie) dans le réseau cristallin.

La composition en phase des catalyseurs préparés par les méthodes d'évaporation et sol-gel et les valeurs des paramètres, calculées à partir des analyses par diffraction de rayons X, sont présentées dans les tableaux III.7. et III.8.



Tableau III.7. Composition en phase cristalline et valeurs des paramètres calculés à partir des analyses par diffraction des rayons X des catalyseurs préparés par la méthode d'évaporation.

Catalyseur	Phase cristalline	Système cristallin	Analyse quantitative DRX, % poids	Paramètres calculés à partir des analyses DRX	
				V. [ $10^{-4} \text{ nm}^3$ ]	D [nm]
MgNd-Ev	MgO phase-1	cubique	70	$748 \pm 2$	$73 \pm 13$ (152)
	MgO phase-2	cubique	16	$743 \pm 9$	$109 \pm 26$
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal	14	$760 \pm 2$	$24 \pm 15$
MgO (référence)	MgO standard	cubique	--	746.8	--
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (référence)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> standard	hexagonal	--	761.9	--
CaNd-Ev	CaO phase-1	cubique	63	$1111 \pm 3$	$89 \pm 21$ (923)
	CaO phase-2	cubique	34	$1104 \pm 2$	$114 \pm 36$
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal	3	$760 \pm 1$	$33 \pm 5$
CaO (référence)	CaO standard	cubique	--	1113.3	--
SrNd-Ev	SrO phase-1	cubique	58	$1352 \pm 1$	$64 \pm 5$ (2550)
	SrO phase-2	cubique	19	$1356 \pm 4$	$63 \pm 5$
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal	23	$756 \pm 3$	$46 \pm 7$
SrO (référence)	SrO standard	cubique	--	1373.9	--

V -volume de la maille élémentaire et D- diamètre moyen des particules, entre parenthèses les valeurs théoriques de D', calculées à partir de la surface spécifique.

Tableau III.8. Composition en phase cristalline et valeurs des paramètres calculés à partir des analyses par diffraction des rayons X des catalyseurs préparés par la méthode sol-gel.

Catalyseur	Phase	Système cristallin	Analyse quantitative DRX, % poids	Paramètres calculés à partir des analyses DRX	
				V [10 <sup>-4</sup> nm <sup>3</sup> ]	D [nm]
MgNd-SG	MgO phase-1	cubique	81	751 ± 1	29 ± 8 (28)
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> phase-1	hexagonal	10	762 ± 6	23 ± 2
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> phase-2	hexagonal	9	741 ± 7	42 ± 8
MgO (référence)	MgO standard	cubique	--	746.8	--
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (référence)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> standard	hexagonal	--	761.9	--
CaNd-SG	CaO phase-1	cubique	91	1107 ± 8	46 ± 6 (142)
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal	4	762 ± 6	39 ± 4
CaO (référence)	CaO standard	cubique	--	1113.3	--
SrNd-SG	SrO phase-1	cubique	11	1379 ± 6	58 ± 16 (1280)
	SrO phase-2	cubique	5	1329 ± 3	41 ± 9
	SrCO <sub>3</sub>	orthorhombique	62	2591 ± 6	68 ± 10
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> phase-1	hexagonal	13	759 ± 4	54 ± 8
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> phase-2	hexagonal	9	717 ± 9	61.2 ± 0.6
SrO (référence)	SrO standard	cubique	--	1373.9	--

V -volume de la maille élémentaire et D- diamètre moyen des particules entre parenthèses les valeurs théoriques de D', calculées à partir de la surface spécifique.

Les phases 1 et 2 correspondent à des oxydes possédant une même structure cristallographique mais avec des paramètres de maille différents. La quantité de phase 1 est toujours plus grande que celle de phase 2.

La présence des phases supplémentaires, qui n'ont pas été rapportées dans les tableaux III.7 et III.8, a été observée dans le solide CaNd-SG. Il s'agit de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Ca(OH)}_2$  dont la quantité totale est d'environ 5 % en poids. Les analyses par diffraction des rayons X montrent également la présence de 62 % en poids de  $\text{SrCO}_3$  dans le solide SrNd-SG. Les résultats des analyses DRX présentés dans les tableaux III.7 et III.8. montrent la présence d'une quantité limitée d'oxyde de néodyme dans tous les solides étudiés. Dans l'échantillon SrNd-SG, deux formes différentes d'oxyde de néodyme ont été observées. Il est probable que la phase 2 de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  soit une solution solide formée par l'inclusion des cations strontium dans l'oxyde de néodyme. Cette hypothèse est également confirmée par la valeur du volume de la maille élémentaire.

Il est admis que l'inclusion des cations de néodyme dans le réseau des oxydes alcalino-terreux entraîne un changement du volume de la maille élémentaire, le rayon ionique du néodyme étant différent de celui des éléments alcalino-terreux. D'une façon équivalente, l'inclusion des cations des éléments alcalino-terreux dans le réseau de l'oxyde de néodyme est accompagnée par un changement de volume de la maille élémentaire.

Pour mieux comprendre l'influence de la nature des cations participant et de la méthode de préparation sur les paramètres texturaux et structuraux des solides, nous avons comparé les résultats rapportés dans les tableaux III.7 et III.8 sur des figures. La comparaison de la taille des cristallites pour les deux phases, quand elles sont présentes dans les catalyseurs, est présentée sur les figures III.3. et III.4.

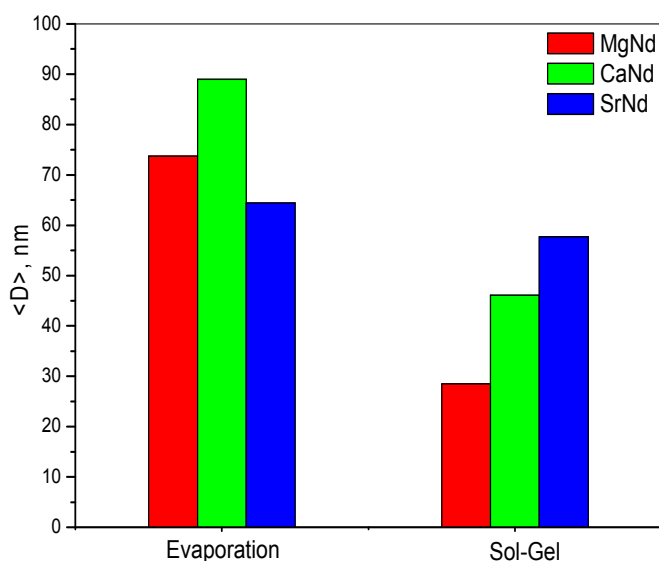


Figure III. 3. Comparaison de la taille des cristallites de la phase 1 dans les solides à base de magnésium, calcium et strontium, préparés par évaporation et sol-gel.

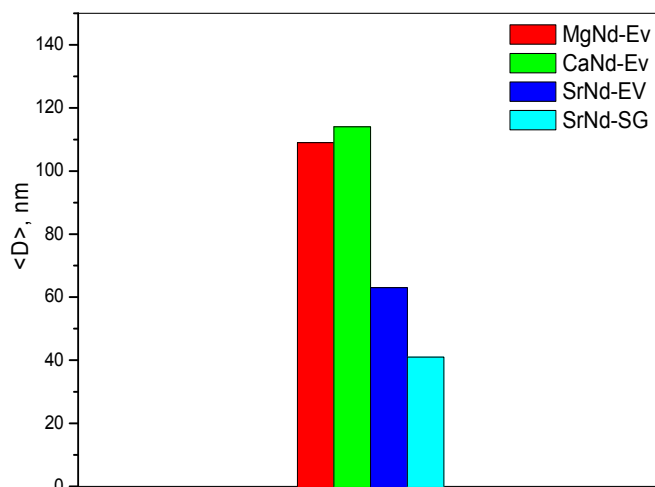


Figure III. 4. Comparaison de la taille des cristallites de la phase 2 dans les catalyseurs à base de magnésium, calcium et strontium, préparés par évaporation et à base de strontium préparé par sol-gel.

Il apparaît que les tailles des cristallites des phases 1 et 2 dans les solides MgNd, CaNd et SrNd préparés par la méthode sol-gel sont un peu plus petites que celles dans les solides préparés par évaporation. Notons, également, que ces tailles de cristallites varient peu (facteur 3 au maximum) selon les échantillons alors que les surfaces spécifiques sont très différentes allant de 60 à 0,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Les valeurs calculées à partir des surfaces spécifiques (tableaux III.5, III-7 et III-8) montrent que, si pour MgO les valeurs observées sont relativement proches des valeurs théoriques (rapport de 1 à 2), elles sont bien inférieures pour les échantillons avec Ca et encore plus avec Sr. Les faibles surfaces spécifiques pour les échantillons avec Ca et surtout avec Sr, sont reliées aux températures de calcination, correspondantes que les échantillons soient dopés avec Nd ou non et quelle que soit la méthode de préparation.

Il apparaît qu'à plus haute température de calcination, il y a création d'imperfections/ruptures de réseau/dislocations de l'oxyde alcalino-terreux. En effet, les analyses par diffraction des rayons X prennent en compte aussi les défauts locaux comme des assemblages de particules très fines et les ruptures de réseau. [5,6]. La masse de la maille élémentaire est un paramètre permettant de mettre en évidence la formation d'une solution solide. Les variations de la masse de la maille élémentaire-  $\Delta m$ , des phases 1 et 2 dans les catalyseurs préparés par les deux méthodes sont montrées dans les figures III.5 et III.6. La variation de ce paramètre est significative de la quantité de néodyme incluse dans le réseau des oxydes alcalino terreux.

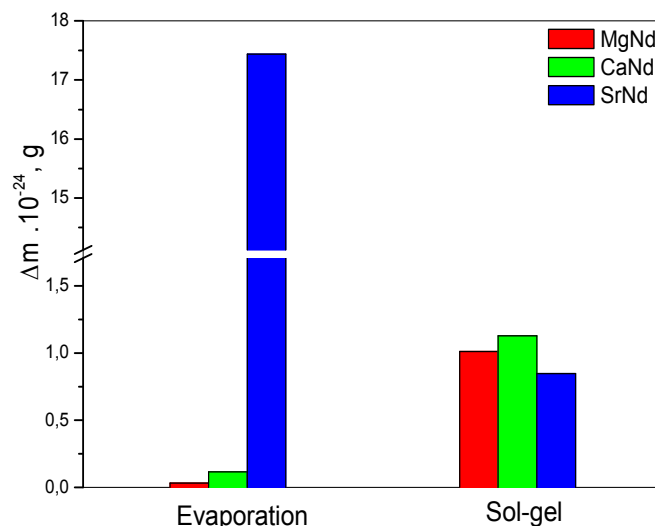


Figure III.5: Variation de la masse de la maille élémentaire dans la phase 1 des catalyseurs à base de magnésium, calcium et strontium, préparés par évaporation et sol-gel.

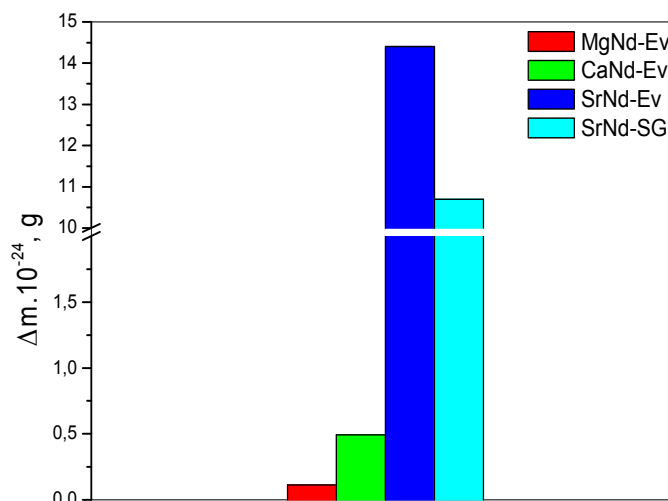


Figure III.6. Variation de la masse de la maille élémentaire dans la phase 2 des catalyseurs à base de magnésium, calcium et strontium, préparés par évaporation et sol-gel.

Lors de l'incorporation de Nd dans le réseau, le nombre des atomes dans la maille change car trois atomes  $M^{2+}$  sont remplacés par deux  $M^{3+}$  pour assurer l'équilibre des charges. La densité, la masse et le volume de la maille élémentaire changent alors. La création des lacunes cationiques dans le réseau entraîne normalement une diminution de la masse de la maille élémentaire. Dans le cas de la substitution des atomes des éléments alcalino-terreux avec ceux de néodyme, la valeur de  $\Delta m$  devrait augmenter à cause de la grande différence des masses molaires des éléments, données dans le tableau III.9.

Tableau III.9 Masse molaire des éléments composants.

Elément	Masse molaire, g
Nd	144,2
Mg	24,3
Ca	40,1
Sr	87,6

Le calcul du paramètre  $\Delta m$  permet donc de comparer les quantités de néodyme introduites dans le réseau cristallin des oxydes alcalino-terreux des phases 1 et 2 des différents catalyseurs.

Les valeurs du paramètre  $\Delta m$  suggèrent une substitution avec de néodyme plus grande dans les solides préparés par sol-gel que dans ceux préparés par évaporation sauf dans le solide SrNd–Ev où la quantité de néodyme incluse est la plus grande. Il est probable que, dans les échantillons MgNd–Ev and CaNd–Ev, le néodyme ségrége en surface où la contrainte du réseau peut facilement relaxer. Cette hypothèse est confirmée par les résultats d’XPS, montrant un enrichissement plus grand de la surface catalytique de ces solides.

La contrainte du réseau cristallin est un paramètre permettant d’étudier la présence des défauts dans les solides. L’inclusion des atomes de néodyme dans les oxydes alcalino-terreux et la formation des lacunes cationiques entraînent une déformation de la structure et l’augmentation de ces contraintes de réseau.

L’anisotropie est un paramètre caractérisant la structure de la phase cristalline. Elle peut être fortement influencée par la formation et la quantité de la solution solide, la présence de différents types de défauts (rupture de réseau, dislocation, lacunes) dans les catalyseurs ainsi que par la température de calcination. Sa valeur est caractéristique du désordre dans le réseau des solides. Les valeurs des contraintes de réseau et de l’anisotropie dans la phase 1 des différents catalyseurs sont présentées respectivement sur les figures III.7. et III.8.

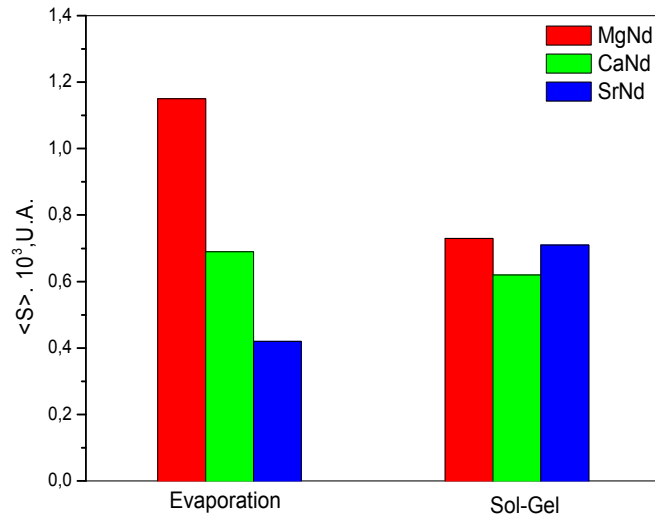


Figure III.7. Contraintes du réseau dans les catalyseurs à base de magnésium, calcium et strontium, préparés par évaporation et sol-gel.

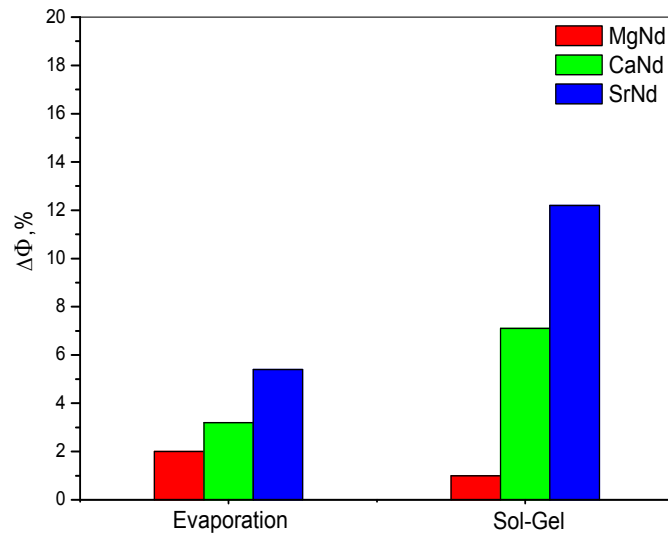


Figure III.8 Comparaison des valeurs d'anisotropie dans les catalyseurs à base de magnésium, calcium et strontium, préparés par évaporation et sol-gel.

### III.3.2.1. Les solides préparés par évaporation

Les résultats présentés dans les figures III.5 et III.6 montrent que la substitution avec du néodyme augmente de Mg vers le Ca et d'une façon beaucoup plus importante dans les solides à base de Sr. Les contraintes de réseau des différents solides diminuent (Fig. III.7), et le désordre  $\Delta\Phi$  augmente (figure. III.8) dans l'ordre MgNd–Ev < CaNd–Ev < SrNd–Ev. Ces variations peuvent être liées à la quantité d'agglomérats de charges positives ( $\text{Nd}^{3+}$ ) qui diminue et dont l'accumulation est limitée par des forces coulombiennes de répulsion. La diminution de la densité des charges locales permet la relaxation des contraintes de réseau

dues à ces forces de répulsion, la diffusion des cations  $\text{Nd}^{3+}$  s'accélère alors et le désordre augmente.

En parallèle, la taille des particules  $D$ , déterminée à partir des analyses DRX (Fig. III.3 et III.4), ne varie pas fortement, tandis que la surface spécifique diminue de 11 à  $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Cette incohérence est probablement due au fait que la mesure de la surface spécifique prend en compte la taille des cristallites tandis que les analyses DRX considèrent les phases cristallines avec les défauts locaux comme des particules très fines et des dislocations du réseau. Cette hypothèse est en accord avec la diminution simultanée des contraintes du réseau, l'augmentation de désordre et la variation des valeurs de  $\Delta m$ .

Les faibles variations de  $\Delta m$  dans le solide  $\text{MgNd-Ev}$  (Fig. III.5 et III.6) sont probablement dues à la formation d'agglomérats de type  $\text{Nd}^{3+}\text{O}_x$ , à la place d'une solution solide homogène. Ce phénomène, entraînant la diminution de la contrainte du réseau en présence des cations de rayons ioniques très différents, a été précédemment observé par Kelly et al. [7] et par Filkova et al sur les catalyseurs  $\text{MgO-Nd}_2\text{O}_3$  [8]. Cette hypothèse est en accord avec l'enrichissement de la surface en Nd, plus important dans le solide  $\text{MgNd-Ev}$  que dans les autres solides, comme nous le verrons par la suite (Etude XPS, Tableau III.11).

### III.3.2.2. Les solides préparés par sol-gel.

Les résultats présentés sur les figures III.3 et III.8 montrent que, dans les solides préparés par sol-gel, les valeurs de  $\langle D \rangle$  et  $\Delta\Phi$  augmentent dans l'ordre  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr}$ , tandis que la tendance observée pour les deux autres paramètres ( $\langle S \rangle$  et  $\Delta m$ ) n'est pas évidente. Les valeurs de  $\Delta m$  suggèrent que, comme dans le cas des solides préparés par évaporation, la substitution par du néodyme augmente de Mg vers le Sr

L'augmentation du désordre et les valeurs presque constantes des contraintes du réseau montrent que, dans les solides préparés par sol-gel, il existe une compétition entre des sources de désordre de nature différente. Néanmoins la source principale de défauts est probablement liée à la présence de lacunes cationiques. Leur nombre devrait augmenter en fonction de la quantité de néodyme incorporé soit:  $\text{MgNd-SG} < \text{CaNd-SG} < \text{SrNd-SG}$ .

Au cours de la cristallisation, les ions  $\text{Nd}^{3+}$  sont inclus dans le réseau des AEO et entraînent la formation d'une solution solide avec des lacunes cationiques. Les valeurs de  $D$  plus basses dans les solides sol-gel que dans les échantillons préparés par évaporation confirment que la densité des défauts ponctuels est plus grande et qu'elle augmente grâce à la méthode de préparation par sol-gel (Fig. III.3). De plus, les lacunes cationiques rendent



les anions oxygène voisins plus insaturés et en conséquence, plus basiques. Cette hypothèse est aussi confirmée par les analyses TPD de  $\text{CO}_2$ , montrant que l'ajout de néodyme décale la température du maximum de la bande de désorption des solides dopés vers une température plus élevée que celle des solides  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$ . Ce décalage est plus grand dans les solides préparés par sol-gel.

### III.3.3. Caractérisation par désorption thermo-programmée de $\text{CO}_2$ (TPD- $\text{CO}_2$ )

La désorption thermo-programmée de  $\text{CO}_2$  est une méthode permettant de caractériser la basicité des solides. Nous avons utilisé cette technique pour étudier l'influence du dopage avec le néodyme sur la basicité des oxydes alcalino-terreux. Les résultats des analyses TPD-  $\text{CO}_2$  des solides à base de calcium et magnésium et de l'oxyde de néodyme sont présentés respectivement sur les figures III.9 et III.10. Les catalyseurs à base de strontium n'ont montré aucune désorption jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ . Ce phénomène peut être expliqué par la forte basicité de l'oxyde de strontium et la formation très rapide de carbonate de strontium. Ce composé est stable jusqu'à une température de plus de  $1000^\circ\text{C}$  et la désorption de dioxyde de carbone est donc impossible à plus basse température [9].

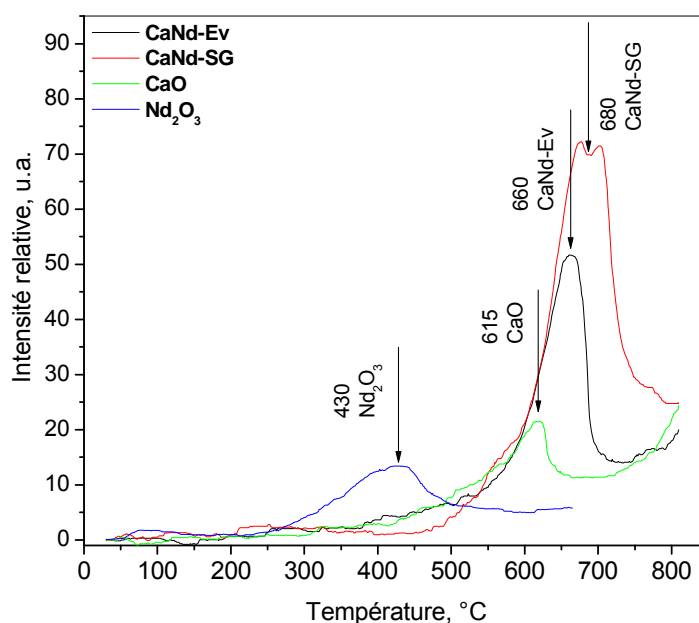


Figure III.9. Résultats d'analyses TPD-  $\text{CO}_2$  des catalyseurs à base de calcium et d'oxyde de néodyme.

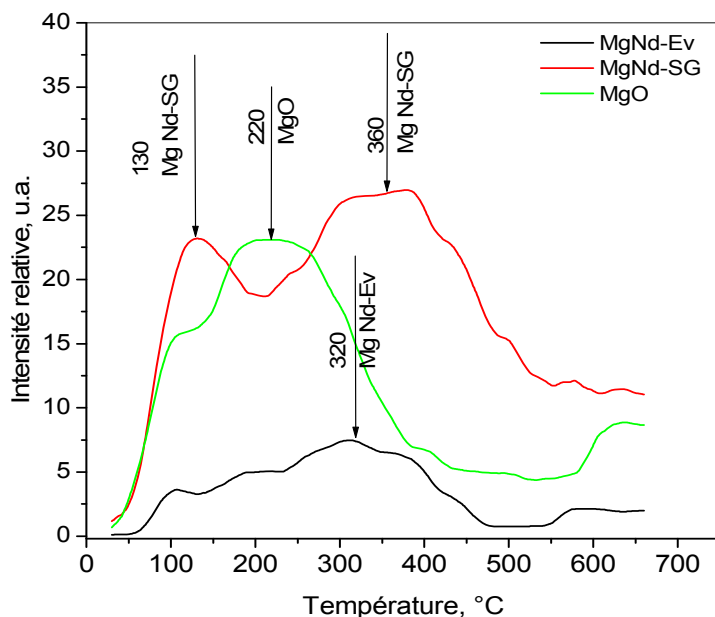


Figure III.10 Résultats d'analyses TPD- CO<sub>2</sub> des catalyseurs à base de magnésium.

Les analyses TPD -CO<sub>2</sub> peuvent être utilisées pour comparer la force des sites basiques à la surface des catalyseurs. Cette comparaison peut être faite à partir de la température du maximum de la bande de désorption de CO<sub>2</sub>. La liste de ces positions est présentée dans le Tableau III.10.

Tableau III.10 : Température du maximum (T<sub>max</sub>) de désorption de CO<sub>2</sub>.

Catalyseur	T <sub>max</sub> du pic de désorption de CO <sub>2</sub> , °C
MgNd-Ev	320
CaNd-Ev	660
SrNd-Ev	>800
MgNd-SG	360
CaNd-SG	680
SrNd-SG	>800
MgO	220
CaO	615
SrCO <sub>3</sub>	>800
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	430

Nous avons observé deux maxima de désorption de CO<sub>2</sub> sur les catalyseurs à base de magnésium et sur l'oxyde de néodyme. Le premier situé vers 100-130°C a été attribué à du CO<sub>2</sub> physiquement adsorbé. Le deuxième, dont l'intensité est plus grande, correspond à du

CO<sub>2</sub> chimiquement adsorbé. Sa position est caractéristique de la force des sites basiques du catalyseur. Les résultats des analyses de TPD-CO<sub>2</sub> des solides à base de magnésium et de calcium montrent que les solides à base de calcium sont plus basiques que ceux à base de magnésium, comme on pouvait s'y attendre et que le dopage par le néodyme entraîne un décalage du maximum de désorption de CO<sub>2</sub> vers des températures plus élevées. La comparaison de la position de T<sub>max</sub> sur les catalyseurs préparés par les deux méthodes met en évidence la basicité légèrement plus forte des solides préparés par la méthode sol-gel.

### III.3.4. Caractérisation par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Les analyses XPS ont été utilisées pour caractériser les couches supérieures de la surface des catalyseurs. Le rapport Nd/M, avant et après le test catalytique, a été é. Les niveaux Nd 3d ou Nd 4d, Ca 2p, Sr 3d et Mg 1s ont été analysés. Les rapports obtenus sont présentés dans le Tableau III.11:

Tableau III.11: Valeurs du rapport atomique Nd/M déterminées par analyse XPS et par analyse chimique.

Catalyseur	Nd/M*	
	Analyse chimique	XPS
MgNd–Ev	0.10±0.01	0.17±0.04
CaNd–Ev	0.09±0.01	0.14±0.02
SrNd–Ev	0.10±0.01	0.13±0.02
MgNd–SG	0.13±0.01	0.14±0.02
CaNd–SG	0.14±0.01	0.17±0.04
SrNd–SG	0.10±0.01	0.12±0.02

\*M=Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>

Les résultats (tableau III.11) confirment la présence de tous les éléments des oxydes correspondants en surface des solides. Les énergies de liaison (E<sub>i</sub>) trouvées pour les différents éléments sont présentées dans le tableau III.12 et montrent que les cations sont tous dans leur degré d'oxydation attendu, à savoir +2 pour Mg, Ca et Sr et +3 pour Nd.

### Chapitre III: Les oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme

Tableau III.12. Energies des liaisons obtenues sur les niveaux électroniques analysés par XPS des éléments Mg, Ca, Sr et Nd

Elément	Niveau électronique	Energie de liaison, eV	Référence
Mg <sup>+2</sup>	2p- doublet	51,3±0,1	[16]
Ca <sup>+2</sup>	2p <sub>3/2</sub>	347,3±0,1	[17,18]
Sr <sup>+2</sup>	3d- doublet	347,3±0,1	[18]
Nd <sup>+3</sup>	3d <sub>5/2</sub>	983,5±0,1	[19]
	3d <sub>3/2</sub>	978,9±0,1	[19]
	4d	122	[19]

Le niveau 3d du néodyme donne une réponse complexe et asymétrique dans le domaine 970-1020 eV correspondant aux doublets 3d<sub>5/2</sub> et 3d<sub>3/2</sub>. L'asymétrie observée est liée au recouvrement de la bande de niveau 3d par le signal O KLL Auger, observé dans le même domaine.

Le recouvrement des signaux de Nd 3d et O KLL, ne permet pas de calculer précisément les données quantitatives du néodyme en utilisant le niveau 3d. Pour avoir une bonne précision des valeurs calculées du rapport Nd/M, nous avons ainsi utilisé le niveau 4d du néodyme.

Les analyses quantitatives montrent un faible enrichissement en néodyme en surface des catalyseurs. Cet effet est plus grand dans les solides préparés par évaporation et dans les solides à base de magnésium. Cet enrichissement pourrait être lié à la formation d'agglomérats de néodyme et/ou des petites particules de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableaux III.7 et III.8.)

Les analyses des niveaux 1s d'oxygène mettent en évidence la présence de trois espèces principales en surface des catalyseurs : l'oxygène du réseau de l'oxyde (E<sub>L</sub>~529-530eV), l'oxygène des espèces hydroxyles ou carbonates (E<sub>L</sub>~532eV) et l'oxygène de l'eau adsorbée (E<sub>L</sub>~ 534 eV). Les décompositions des bandes de l'oxygène 1s des différents solides sont présentées sur les figures III.11.-III.16. Les différences observées sont difficilement exploitables dans la mesure où le degré d'hydratation n'a pas été contrôlé.

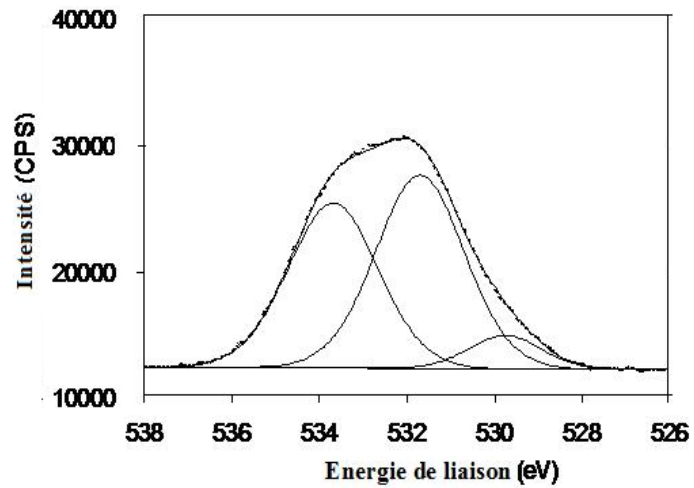


Figure III.11. Décomposition du spectre XPS du niveau 1s de l'oxygène du catalyseur MgNd-SG.

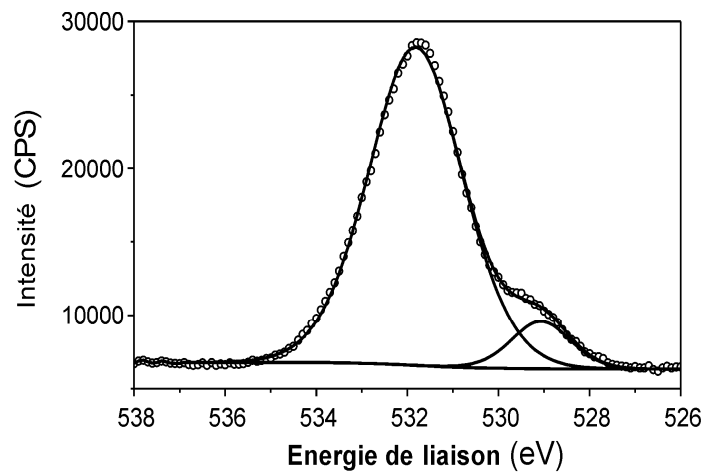


Figure III.12. Décomposition du spectre XPS du niveau 1s de l'oxygène du catalyseur CaNd-SG.

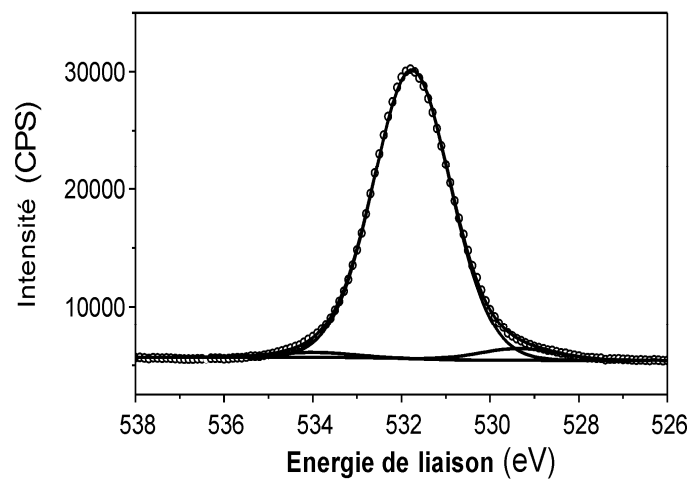


Figure III.13. Décomposition du spectre XPS du niveau 1s de l'oxygène du catalyseur SrNd-SG.

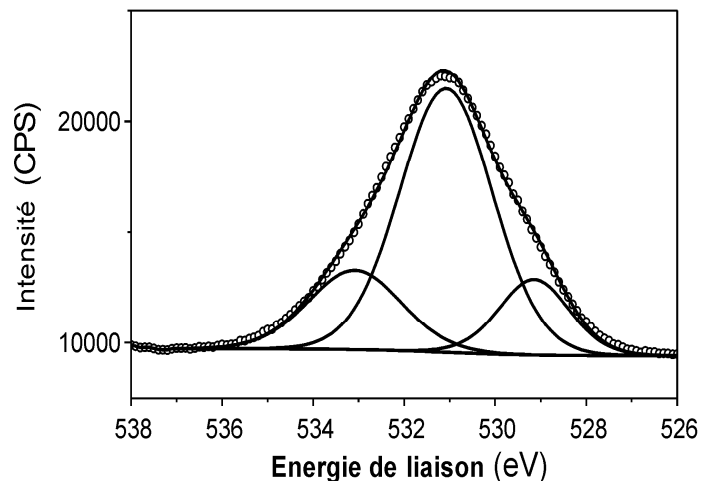


Figure III.14. Décomposition du spectre XPS du niveau 1s de l'oxygène du catalyseur MgNd-Ev.

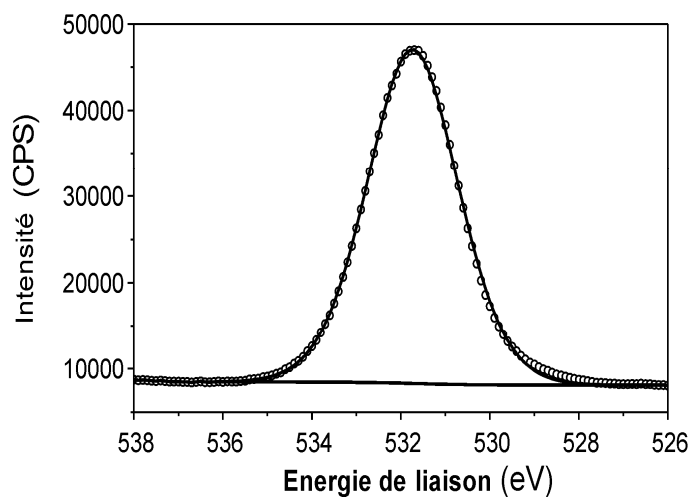


Figure III.15. Décomposition du spectre XPS du niveau 1s de l'oxygène du catalyseur CaNd-Ev.

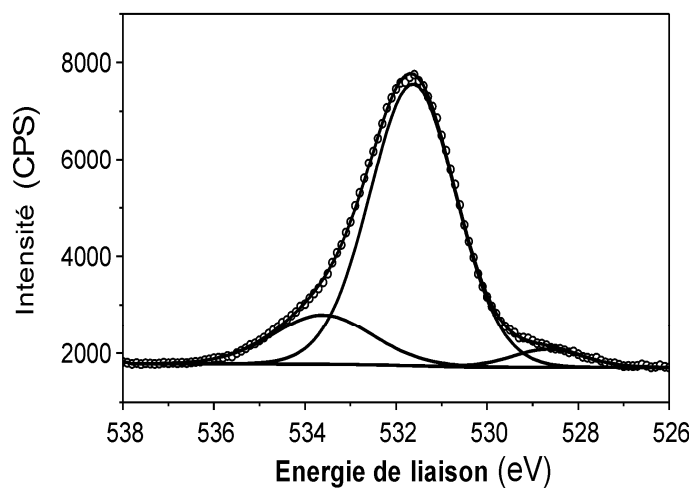


Figure III.16. Décomposition du spectre XPS du niveau 1s de l'oxygène de catalyseur SrNd-Ev.

Les analyses du niveau 1s de carbone montrent la présence de deux contributions principales: le carbone de contamination (d'hydrocarbures) et le carbone lié aux carbonates. Les énergies de liaison des deux types de carbone sont respectivement 290 et 285 eV. Les spectres XPS du niveau 1s du carbone des différents solides préparés par évaporation et la décomposition des bandes sont présentés sur les Figures III.17- III.19.

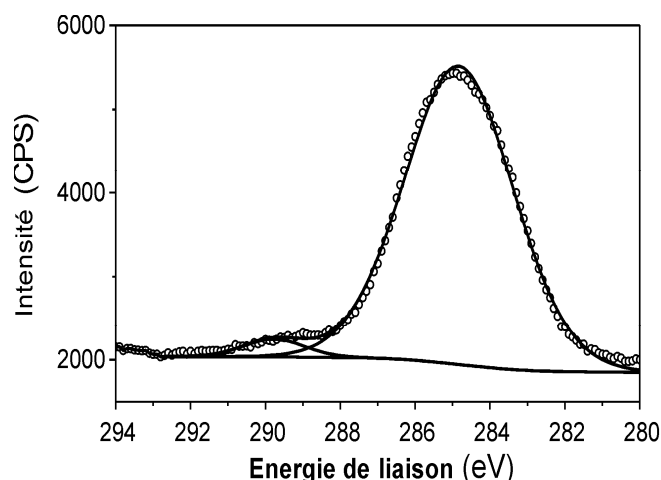


Figure III.17. Décomposition du spectre XPS du niveau 1s du carbone du catalyseur MgNd-Ev.

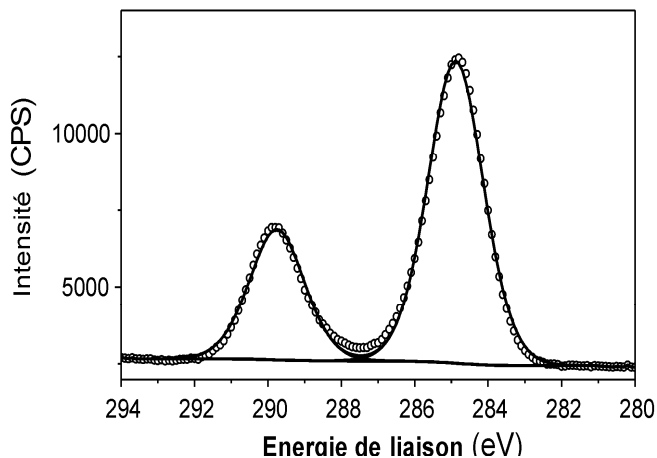


Figure III.18. Décomposition du spectre XPS du niveau 1s du carbone du catalyseur CaNd-Ev.

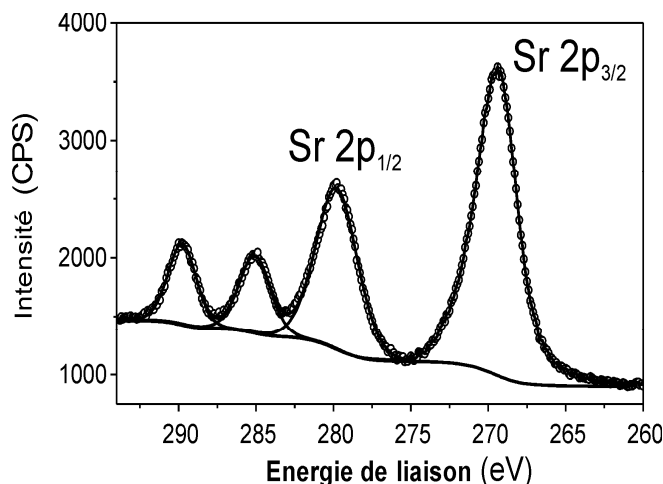


Figure III.19. Décomposition du spectre XPS du niveau 1s du carbone du catalyseur SrNd-Ev.

La différence dans l'énergie de liaison des deux espèces du carbone permet de réaliser des analyses quantitatives et de calculer le rapport du nombre de carbonates (C) sur le nombre de cations alcalino-terreux (M) dans les solides. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.13.

Tableau III.13. Rapports atomiques C (carbonate) /M\* calculés à partir des analyses XPS

Catalyseur	C (carbonate)/M*
MgNd-Ev	0.02 ± 0.01
CaNd-Ev	0.6 ± 0.1
SrNd-Ev	0.8 ± 0.1
MgNd-SG	0.05 ± 0.01
CaNd-SG	0.6 ± 0.1
SrNd-SG	0.7 ± 0.1

M\*=Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>

Les valeurs de ces rapports augmentent en suivant l'ordre de la basicité des éléments (Mg<Ca<Sr). Ainsi, la quantité la plus grande de carbonates est observée en surface de l'oxyde de strontium. Les échantillons sont donc fortement carbonatés en surface, même avant test catalytique sauf pour les échantillons au magnésium.

### III.3.5. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La caractérisation des catalyseurs préparés par les deux méthodes a été complétée par des analyses par spectroscopie infrarouge. Elle permet de détecter les différentes espèces



présentes dans les solides. Les spectres infrarouges des catalyseurs préparés par la méthode sol-gel sont présentés sur la figure III.20.

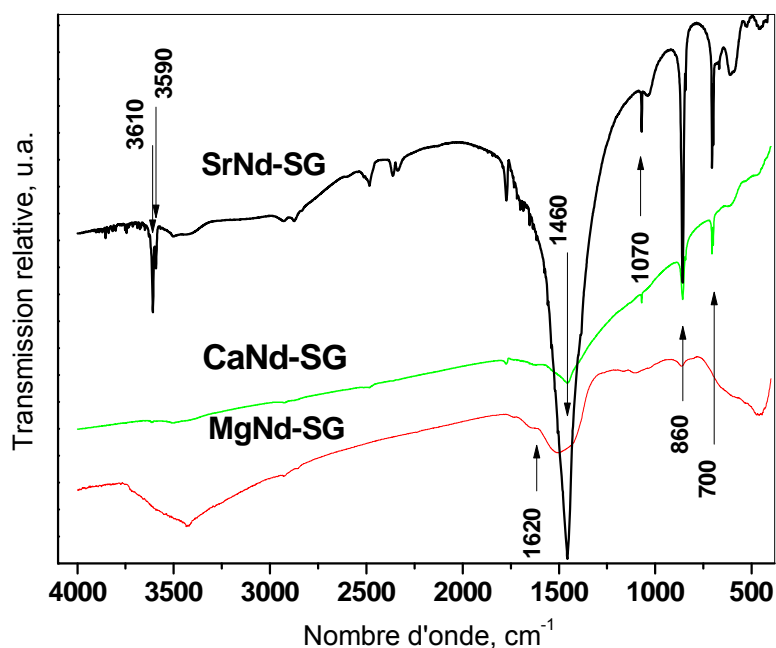


Figure III.20. Spectres infrarouges (dans du KBr) des échantillons solides à base de magnésium, calcium et strontium dopés au néodyme préparés par la méthode sol-gel et par évaporation.

Parallèlement, nous avons comparé les spectres infrarouges des solides à base de strontium, présentés sur la figure III.21.

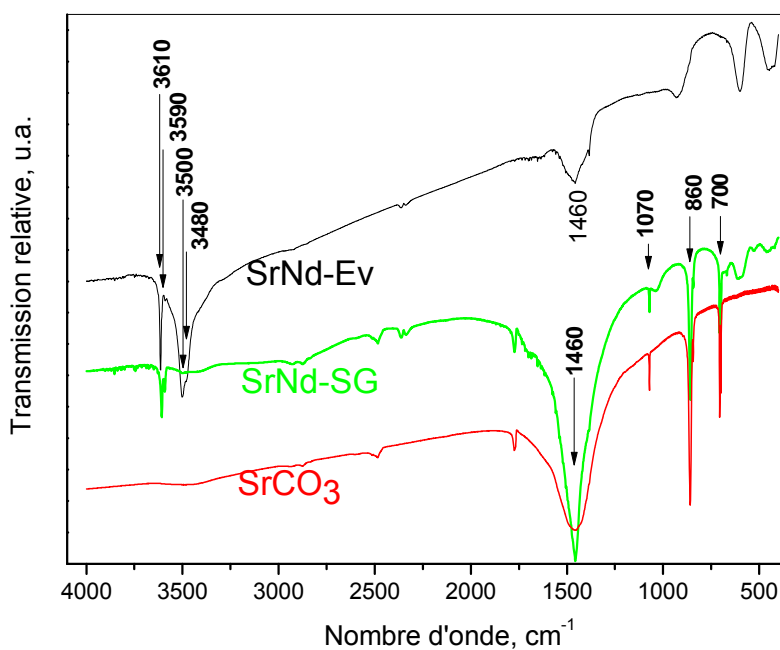


Figure III.21. Spectres infrarouges des catalyseurs à base de strontium.

Dans les catalyseurs SrNd–Ev et SrNd–SG, nous avons observé la présence des groupes hydroxyles dont les raies apparaissent respectivement à 3610, 3590, 3500 et 3480  $\text{cm}^{-1}$ . La présence de ces raies a été observée uniquement sur les solides dont la surface est partiellement déshydroxylée [10, 11]. La présence des groupes OH liés par des liaisons hydrogène a été confirmée par des bandes larges à 3700–3200  $\text{cm}^{-1}$ . Elle a été observée dans les catalyseurs MgNd–Ev et MgNd–SG ainsi que sur les oxydes purs. Sur les mêmes catalyseurs ; la bande à 1620  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration H-O-H de la molécule d'eau adsorbée [10, 11] a été observée. Le solide MgNd–SG présente un épaulement à 1620  $\text{cm}^{-1}$  également attribué à la vibration H-O-H. Les spectres infrarouges permettent de mettre en évidence une contamination par des faibles quantités d'hydrocarbures. Les bandes de faible intensité, apparaissant à 2960 et 2920  $\text{cm}^{-1}$ , sont caractéristiques des vibrations  $\nu(\text{CH}_2)$  tandis que la bande à 2860  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à la vibration  $\nu(\text{CH})$  [12].

La formation des espèces carbonates, favorisée par la basicité des solides, observée par les analyses par diffraction des rayons X et XPS (voir plus haut) a été également confirmée par spectroscopie infrarouge. La bande large de grande intensité apparaissant à 1600-1300  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux espèces carbonates a été observée [13]. La comparaison des spectres montre des carbonates en volume dans le solide SrNd–SG, dont la présence est caractérisée par la bande intense à 1460  $\text{cm}^{-1}$  et par des bandes à 1070, 860, et 700  $\text{cm}^{-1}$ . Une quantité de carbonates inférieure à celle mise en évidence dans le solide SrNd–SG a été observée dans le catalyseur CaNd–SG et MgNd-SG.

Les analyses par spectroscopie infrarouge permettent de vérifier la décomposition totale des précurseurs nitrates utilisés au cours de la synthèse. L'absence d'une bande à 1350  $\text{cm}^{-1}$ , attribuable aux anions nitrates adsorbés, est en accord avec cette conclusion [13,14].

La bande à 1770  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être attribuée à la vibration de liaison C=O dans les groupes carbonyle [13,14]. Ces groupes carbonyles peuvent être dus à des contaminations d'hydrocarbures en surface.

## **Conclusions**

Les oxydes alcalino-terreux dopés par le néodyme et préparés par les méthodes sol-gel et évaporation contiennent plusieurs phases cristallines. Nous avons mis en évidence, pour un même composé, des phases notées 1 et 2 correspondant au composé plus ou moins substitué. Les résultats des analyses DRX et les valeurs obtenues de la variation de la masse ( $\Delta m$ ) et du volume ( $V$ ) de la maille élémentaire, de l'anisotropie ( $\Delta\Phi$ ) et des contraintes du réseau ( $S$ ) montrent que la substitution des cations alcalino-terreux par des

cations néodyme dans le réseau des oxydes alcalino-terreux est faible sauf peut-être pour SrNd-Ev. Cette substitution de néodyme dans les oxydes alcalino-terreux avec formation d'une solution solide entraîne la formation de lacunes cationiques qui peuvent jouer un rôle important pour les performances catalytiques des solides étudiés.

L'ensemble des analyses réalisées (DRX et XPS) montre la formation des carbonates des éléments alcalino-terreux dans certains solides. La présence de carbonates, essentiellement en surface, est importante car ils peuvent influencer les propriétés catalytiques, comme nous le verrons au chapitre suivant.

Les mesures de la surface spécifique montrent des valeurs très basses, en particulier pour les échantillons à base de strontium, ce qui est dû au traitement thermique à haute température. Nous avons montré que des défauts locaux (ruptures de réseau/dislocations) sont formés lors de la calcination à haute température et ce de façon plus prononcée pour la préparation par évaporation que par la méthode sol-gel. Nous suggérons qu'il existe plusieurs types de défauts locaux dans les catalyseurs dopés par le néodyme, défauts qui doivent avoir une influence sur les propriétés catalytiques de ces solides. Il y aurait des lacunes cationiques créées lors de la substitution des cations alcalino-terreux divalents par les cations trivalents de néodyme. Il y aurait également les ruptures de réseau créées lors de la calcination, en particulier à haute température. La quantité de ces défauts locaux augmente dans l'ordre Mg<Ca<Sr qui est aussi l'ordre correspondant à la formation de plus de solution solide.

Nous avons montré en parallèle par TPD de CO<sub>2</sub> que la force basique des solides croît avec la formation de défauts structuraux et avec le dopage par Nd. Il apparaît que dans les catalyseurs à base de magnésium et de calcium, la méthode de préparation sol-gel conduit à des solides de force basique plus grande que la méthode par évaporation. Ce phénomène est lié à la quantité légèrement plus grande de solution solide et de défauts locaux (dislocations) dans les solides préparés par sol-gel. La formation rapide des carbonates très stables à haute température dans les catalyseurs à base de strontium dopé au néodyme ne permet pas d'évaluer l'influence de la quantité de solution solide sur la basicité. Néanmoins, la comparaison des propriétés des catalyseurs à base de calcium et strontium dopés au néodyme ( $\Delta m$ , S, V) met en évidence ce phénomène dont l'importance dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane peut être importante.

**Bibliographie:**

- [1]. L. Leveles, S. Fuchs, K. Seshan, J.A. Lercher, L. Lefferts, *Appl. Catal. A* 227 (2002) 287.
- [2]. Base de données: <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Star/compos.pl?matno=131>
- [3]. R.D. Shannon, *Acta Crystal.* A32 (1976) 751.
- [4]. M. Zaharescu, M.Bălăsoiu, M.Crisan, D.Crișan, H.Bălăsoiu, T.Tăvală, N.Brânzan, *Proc. 13th Conf. on Silicate Industry and Silicate Sci, SILICONF, Budapest, 1-5 June 1981*, p. 335.
- [5]. N. Dragan, D. Crișan, C. Lepadatu, *Rom. J. Mater.* 33 (2003) 133.
- [6]. J.I. Langford, D. Louer, E.J. Sonneveld, J.W. Wisser, *Powder Diffraction* 1(3) (1986)211.
- [7]. M.T. Kelly, G.A. Arbuckle-Keil, L.A. Johnson, E.Y. Su, L.J. Amos, J.K.M. Chun, A. B. Bocarsly, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 311.
- [8]. D. Filkova, R. Edreva-Kardjieva, N. Dragan, L. Petrov, *NATO Sci. Ser (E.G. Derouane, V. Parmon, F. Lemos, F. Ramoa Ribeiro Eds.),*, Vol. 191, Springer Dordrecht, 2005, p. 309.
- [9]. B. Savova, D. Filkova, D. Crisan, M. Crisan, M. Raileanu, N. Dragan, A. Galtayries, J.C. Védrine, *Appl. Catal. A: General* 359 (2009) 47.
- [10]. C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207.
- [11]. F. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, *Appl. Catal. A* 289, (2005) 104
- [12]. G. Busca, J. Lamotte, J.C. Lavalley, V. Lorenzelli, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5197
- [13]. C. Chaneac, E. Tronc, J.P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1905.
- [14]. A. Jitianu, M. Crisan, A.Meghea, I. Rau, M. Zaharescu, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1401.
- [15]. A. Held, J. Kowalska, K. Nowinska, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 201.
- [16]. D.W. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah, *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, 1st edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2004, ISBN: 0-471-24823-1.

## **IV. Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme.**

### **IV.1. Introduction**

Les bonnes performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane ont été rapportées récemment par Leveles et al [1]. Les synthèses et la caractérisation physico-chimique des catalyseurs à base d'oxydes de magnésium, calcium et strontium dopés au néodyme ont été présentées dans le chapitre III [2]. L'oxyde de néodyme a été choisi pour ses propriétés physico-chimiques facilitant la réaction de déshydrogénation dans la réaction de dimérisation du méthane [3-5].

Dans ce chapitre, nous présenterons les performances catalytiques des catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme dans les réactions de déshydrogénation oxydante du propane et de l'éthane. Le comportement catalytique des oxydes purs de magnésium, calcium, strontium et néodyme a également été étudié pour être comparé avec celui des solides dopés. L'influence de la méthode de préparation et de la basicité sur l'activité catalytique et sur la sélectivité sera également discutée.

### **IV.2. Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux purs, de l'oxyde de néodyme et des catalyseurs à base des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane**

Le dispositif de test catalytique et le réacteur utilisé dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane ont été décrits dans le paragraphe II.2. La taille des particules du catalyseur chargé dans le réacteur est de 0,2-0,315 mm. Tous les catalyseurs ont été pré-traités sous air pendant 1h à 650°C avant le commencement du test catalytique.

Pour éviter l'évolution de la réaction en phase gazeuse, nous avons mesuré la conversion du propane et les sélectivités du réacteur rempli de particules de quartz (0,315- 0,5 mm). Les résultats obtenus en l'absence de catalyseur montrent une conversion de moins de 5% en dessous de 600°C. La sélectivité en propylène de la réaction homogène est également très faible et le produit principal formé est le CO<sub>2</sub>.

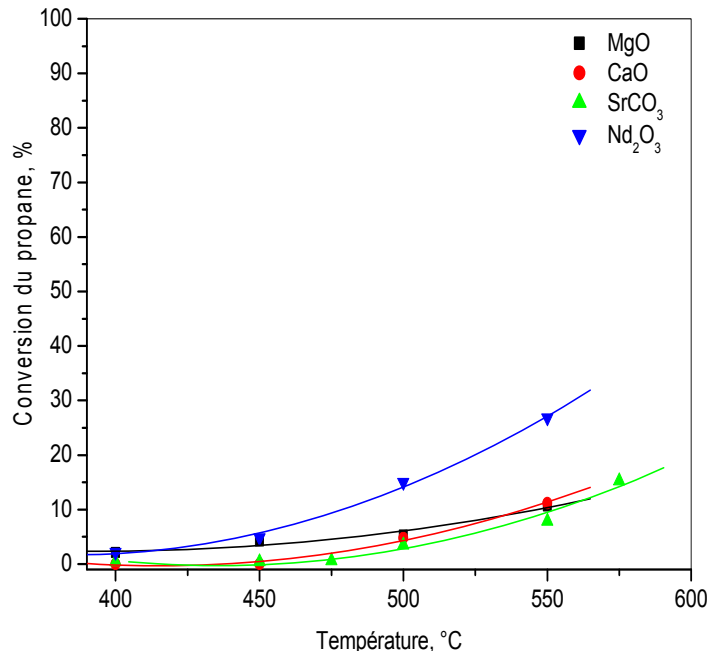
## Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme

Les tests catalytiques des différents catalyseurs étudiés montrent que les produits principaux formés au cours de la réaction sont  $C_3H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ . De faibles quantités de  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $H_2$ ,  $CO$  et d'hydrocarbures en  $C_4$  ont été également observées.

Les mesures des propriétés catalytiques en fonction de la température ont été faites en utilisant une vitesse massique du débit total égale à  $0,096 \text{ g.s.mL}^{-1}$ . La conversion et les sélectivités ont été étudiées en fonction du temps du contact en utilisant des débits totaux de gaz compris entre  $30$  et  $90 \text{ mL.min}^{-1}$ . La composition en volume du mélange réactionnel  $C_3H_8/O_2/N_2$  a été de  $20/10/70\%$ .

Pour estimer l'influence du dopage avec le néodyme sur les propriétés catalytiques des solides alcalino-terreux, nous avons testé les oxydes purs de magnésium, de calcium et de néodyme. La préparation de l'oxyde de strontium n'a été possible dans les conditions de synthèse choisies et le carbonate de strontium a été étudié à la place de l'oxyde. Dans les solides SrNd-SG, la phase majoritaire est le carbonate de strontium et pour SrNd.Ev, la surface est enrichie en carbonate (paragraphe III.3.4.). Il nous a donc paru important d'étudier également  $SrCO_3$  comme référence.

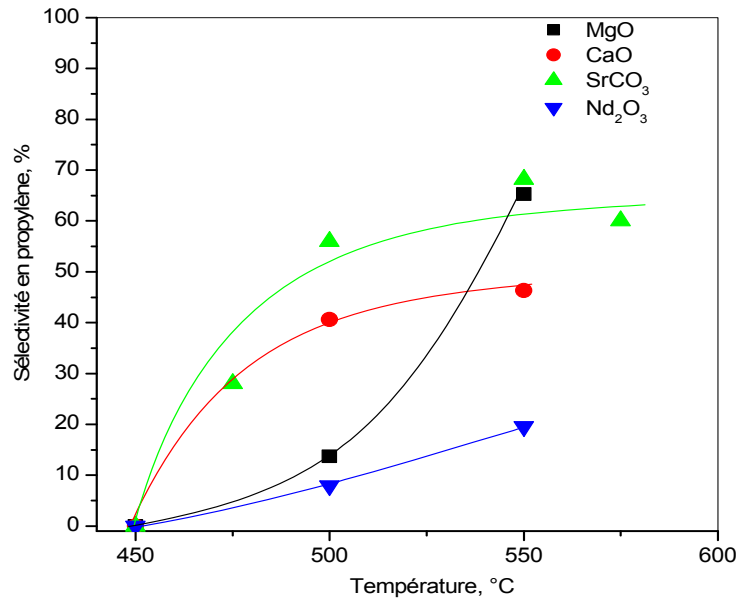
La conversion du propane en fonction de la température sur les oxydes purs et sur le carbonate de strontium est présentée sur la figure IV.1



Figures IV. 1 : Evolution de la conversion du propane en fonction de la température sur les oxydes purs de magnésium, calcium et néodyme et sur le carbonate de strontium.

Les résultats obtenus (figure IV.1) montrent que les conversions du propane sur les catalyseurs MgO, CaO et  $SrCO_3$  sont proches les unes des autres et que celle sur l'oxyde de néodyme est sensiblement plus importante, atteignant environ  $25\%$  à  $550^\circ\text{C}$ .

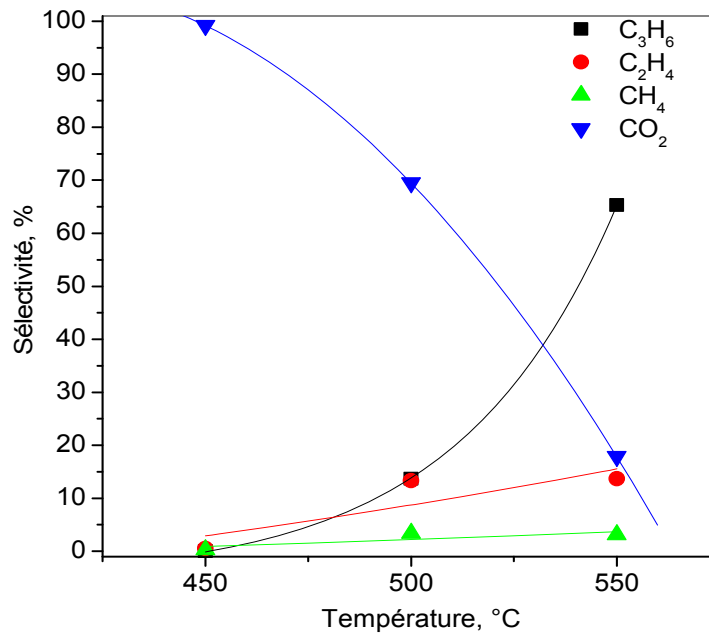
L'évolution de la sélectivité en propylène des solides non dopés en fonction de la température est présentée sur la figure IV.2.



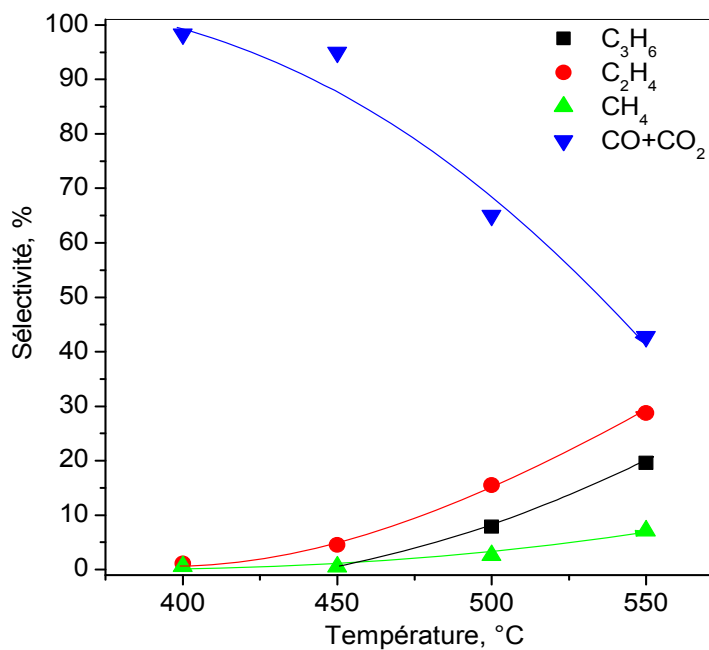
Figures IV. 2. Evolution de la sélectivité en propylène en fonction de la température sur les oxydes purs de magnésium, calcium et néodyme et sur le carbonate de strontium.

La sélectivité en propylène sur les oxydes purs de magnésium, calcium et néodyme et sur le carbonate de strontium augmente avec la température, ce qui est différent des observations habituelles sur catalyseurs réductibles pour lesquels la sélectivité décroît avec la conversion. La meilleure sélectivité a été observée sur le carbonate de strontium à 550°C. Les distributions des produits de la réaction obtenus sur l'oxyde de magnésium et sur l'oxyde de néodyme sont présentées respectivement sur les figures IV.3 et IV.4.

Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme



Figures IV.3. Distribution des produits obtenus sur l'oxyde de magnésium non dopé.



Figures IV.4. Distribution des produits obtenus sur l'oxyde de néodyme.

La distribution des produits sur l'oxyde de magnésium montre la formation importante du propylène à haute température et une chute importante de la sélectivité en CO<sub>2</sub>. L'évolution de la sélectivité en propylène et en CO<sub>2</sub> sur l'oxyde de néodyme est beaucoup moins marquée.

Les distributions des produits de la réaction sur l'oxyde de magnésium et sur l'oxyde de néodyme permettent de conclure qu'en plus de la réaction de déshydrogénation oxydante du



*Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme*

propane, une réaction de craquage a également lieu. Il est possible qu'une réaction de déshydrogénation non-oxydante puisse aussi avoir lieu.

On observe une sélectivité non négligeable en éthylène sur tous les oxydes purs et sur le carbonate de strontium, variant avec la température dans le même sens que celle en propylène. Des valeurs du rapport propylène/éthylène supérieures à 1 ont été obtenues (tableau IV.1.)

La surface spécifique et les performances catalytiques de tous les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux sont regroupées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Surface spécifique et performances catalytiques des catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux à 550°C, W/F= 0,096 g.s /mL,  $m_{cat}=0,080g$ .

Catalyseur	SSA, m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> , %	E <sub>a</sub> , kJ.mol <sup>-1</sup>	S, %		
				propylène	R	éthylène
MgO	26	10	47	64 (6,4)	4,0	16 (1,6)
CaO	0,6	11	90	48 (5,3)	1,9	26 (2,9)
SrCO <sub>3</sub>	1,2	7	103	62 (4,3)	3,7	17 (1,2)
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	27	80	20 (5,4)	0,7	28 (7,6)
MgNd-Ev	11	38	39	9 (3,4)	1,5	6 (2,3)
CaNd-Ev	2	29	40	16 (4,6)	1,0	16 (4,6)
SrNd-Ev	0,5	16	57	24 (3,8)	1,1	22 (3,5)
MgNd-SG	60	32	46	33 (10,6)	1,3	25 (8,0)
CaNd-SG	13	17	54	31 (5,3)	1,4	22 (3,7)
SrNd-SG	1	5	88	56 (2,8)	3,5	16 (0,8)

SSA- surface spécifique des catalyseurs, X<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>-conversion du propane,

E<sub>a</sub>- énergie apparente d'activation du propane, S-sélectivité, entre parenthèses les rendements en éthylène et en propylène, R = rapport propylène/éthylène.

La meilleure conversion et le meilleur rendement en propylène et éthylène ont été obtenus sur les solides à base de magnésium. La phase principale (déterminée par DRX, chapitre III) dans ce catalyseur est l'oxyde de magnésium. Notons que l'activité et les sélectivités catalytiques du solide SrNd-SG sont proches de celles de SrCO<sub>3</sub> ce qui peut être expliqué par la présence d'une quantité très grande de carbonate de strontium en surface du catalyseur SrNd-SG (paragraphe III.3.2).

L'énergie apparente d'activation de la transformation du propane, calculée pour les différents solides varie de la même façon que la basicité: Mg<Ca<Sr. Les valeurs obtenues sur les catalyseurs à base de magnésium sont assez proches les unes des autres. On notera que le

#### *Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme*

---

dopage réalisé induit une augmentation importante de la conversion (facteur 3 à 4) et que la méthode de préparation ne modifie pas de façon notable la nature des sites actifs de ces catalyseurs, mais plutôt leur nombre. Par contre, sur les solides à base de calcium et strontium, son influence est plus importante. Les catalyseurs non dopés présentent des énergies d'activation du propane beaucoup plus élevées par rapport à celles des solides dopés au néodyme. La méthode de préparation change la nature des sites actifs car l'énergie d'activation varie du simple au double. Il est également très probable que le mécanisme réactionnel sur les différents catalyseurs soit différent. Sur les catalyseurs où l'énergie apparente d'activation du propane est plus basse, l'activation est initiée plutôt à la surface du catalyseur alors que sur ceux où l'énergie apparente d'activation du propane est élevée (CaO, SrCO<sub>3</sub>) la réaction a lieu en phase gazeuse avec une faible contribution de la surface des solides.

Les résultats, présentés dans le tableau IV.1, montrent que les sélectivités en propylène et en éthylène sont meilleures sur les solides non dopés que sur les catalyseurs contenant du néodyme. Leurs valeurs sur l'oxyde de magnésium atteignent respectivement 62 % en propylène et 16 % en éthylène. Sur tous les catalyseurs dopés avec du néodyme à part le solide SrNd-SG, les sélectivités à 550°C en éthylène et en propylène ne dépassent pas 25 et 33 %.

Le rapport R de la sélectivité en éthylène sur celle en propylène ( $S_{C_3H_6}/S_{C_2H_4}$ ) a été précédemment étudié par Kondratenko et al.[11]. Les auteurs rapportent que ce rapport dépend de la densité des sites oxydants actifs à la surface du catalyseur. Une densité plus grande entraîne la diminution de la quantité d'éthylène formé donc l'accroissement du rapport R.

Le rapport R permet de comparer la densité des sites oxydants actifs à la surface des catalyseurs dopés par le néodyme et à la surface des oxydes purs des éléments alcalino-terreux. Les valeurs obtenues du rapport R sur tous les catalyseurs dopés par le néodyme, à l'exception du solide SrNd-SG, varient entre 1 et 1,5, ce qui montrent que la densité des sites oxydants actifs à la surface des catalyseurs étudiés est similaire. Le rapport R obtenu sur le solide SrNd-SG est 3,5 soit trois fois plus élevé que les autres catalyseurs. Les valeurs de R obtenues sur les oxydes purs des éléments alcalino-terreux sont majoritairement plus élevées que celles obtenues sur les catalyseurs dopés par le néodyme. Cette différence montre que la densité des sites oxydants actifs diminue après le dopage par le néodyme. Notons que pour les catalyseurs réductibles les valeurs de R sont beaucoup plus élevées, par exemple 25 pour VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. L'influence de la densité des sites oxydants sur le rapport R peut être expliquée par le mécanisme réactionnel, décrit en détail dans le

#### Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme

paragraphe IV.4. Généralement, la formation du propylène est due à la formation des radicaux propyles transformés sélectivement en propylène sur les sites oxydants. La densité plus basse de ces sites diminue la probabilité de formation de propylène. Le propylène peut être également formé en phase gazeuse si le temps de contact est très court. Le mécanisme de la formation en phase gazeuse est présenté dans le paragraphe IV.4. D'autre part, la formation de l'éthylène a lieu en phase gazeuse après le craquage des radicaux propyles. Ainsi la valeur de R peut être liée à la densité des sites oxydants.

La variation de la conversion en fonction de la température sur les différents solides préparés par évaporation et par sol-gel est présentée respectivement sur les figures IV.5 et IV.6.

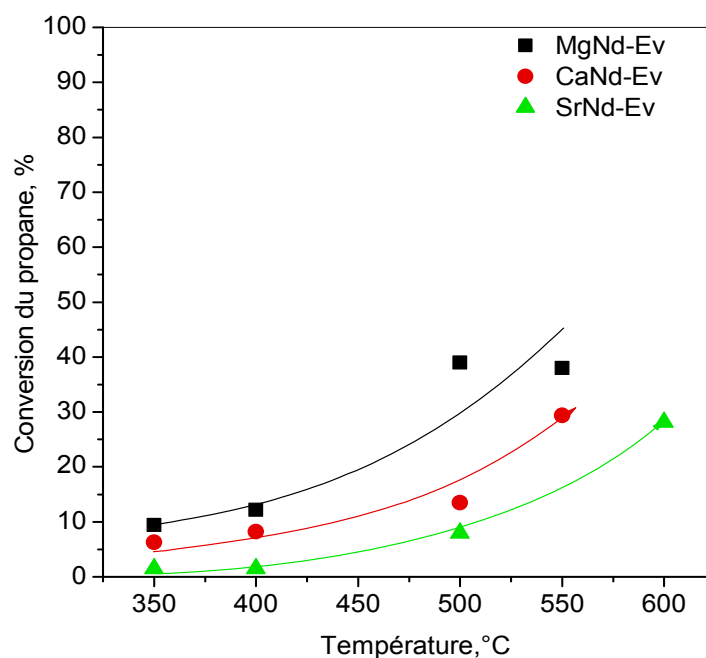


Figure IV.5. Evolution de la conversion du propane en fonction de la température sur les catalyseurs préparés par évaporation.

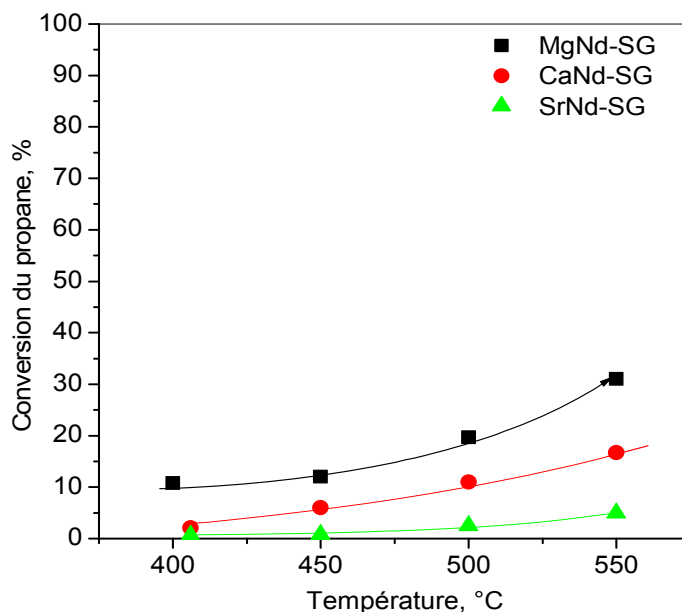


Figure IV.6. Evolution de la conversion du propane en fonction de la température sur les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel.

On observe que la conversion des catalyseurs à base de magnésium est plus élevée sur toute la plage de température étudiée que celle des autres solides. Notons également que les solides préparés par évaporation sont plus actifs que ceux préparés par la méthode sol-gel malgré une surface spécifique inférieure. Par contre leur sélectivité en propylène, éthylène et même méthane est beaucoup plus faible (Fig. IV.7 à IV.10).

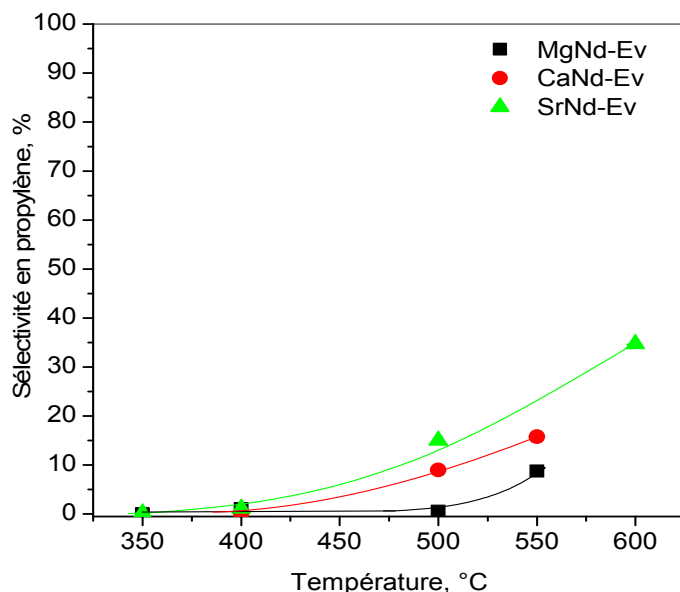


Figure IV.7. Evolution de la sélectivité en propylène en fonction de la température sur les catalyseurs préparés par évaporation  $W/F= 0,096 \text{ g.s.mL}^{-1}$

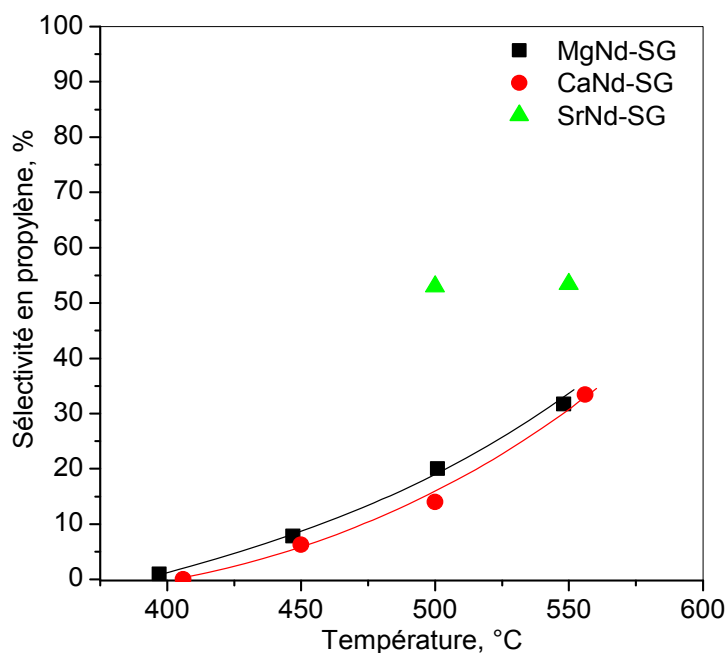


Figure IV.8. Evolution de la sélectivité en propylène en fonction de la température sur les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel, W/F= 0,096 g.s.mL<sup>-1</sup>.

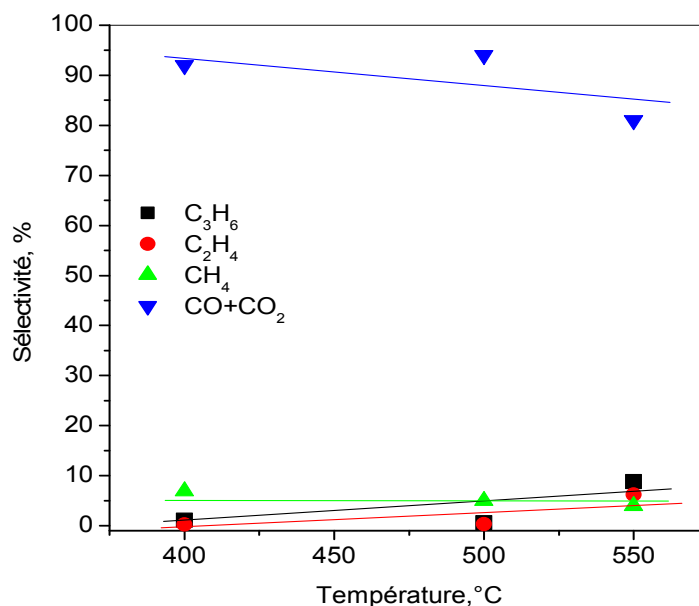
Les analyses par diffraction des rayons X présentées dans le chapitre III permettent de connaître la microstructure des solides étudiés, ce qui est important pour expliquer leurs performances catalytiques. Nous avons distingué les lacunes cationiques créées par substitution des cations alcalino-terreux par les cations Nd<sup>3+</sup> et les défauts structuraux dus à la calcination et au mode de préparation (Ev vs SG) et correspondant à des ruptures/dislocations dans le réseau cristallin. L'enrichissement de la surface en néodyme, mis en évidence par les analyses XPS (paragraphe III.3.4), permet de suggérer la présence d'agglomérats de Nd<sup>+3</sup>, probablement de l'oxyde dispersé en surface et non incorporé au réseau de l'oxyde alcalino-terreux. Cet oxyde pourrait induire une conversion accrue mais une sélectivité plus faible en oléfines en C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>.

En accord avec des propriétés physico-chimiques des éléments correspondant et comme nous l'avons confirmé à partir des analyses de TPD de CO<sub>2</sub> (paragraphe III.3.5), la basicité des catalyseurs augmente dans l'ordre Mg<Ca<Sr. La comparaison de la sélectivité en oléfines des catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme dans les mêmes conditions de réaction (temps de contact et température, figures IV.7 et IV.8) montre qu'elle augmente en suivant la basicité des solides. En même temps, elle est plus élevée pour les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel que pour les solides préparés par évaporation. L'ordre suivant a été observé MgNd-Ev < CaNd-Ev < SrNd-Ev < CaNd-SG~MgNd-SG < SrNd-SG. La sélectivité en oléfines des catalyseurs suit la basicité de la surface catalytique et les valeurs les plus hautes ont été observées pour les catalyseurs à base de

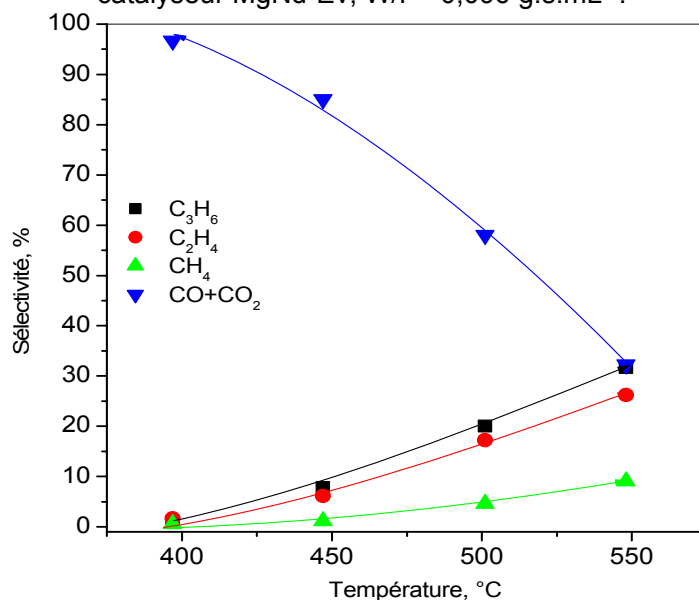
## Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme

strontium. Rappelons que la conversion diminue avec l'augmentation de la basicité des solides et l'ordre suivant a été obtenu:  $Mg > Ca > Sr$  (figures. IV.7 et IV.8).

L'étude de la distribution des produits obtenus permet de mieux comprendre les réactions qui ont lieu et leur mécanisme. Nous avons étudié la variation des sélectivités des produits obtenus en fonction de la température. Les résultats sur les solides MgNd-Ev et MgNd-SG sont présentés respectivement sur les figures IV.9. et IV.10.

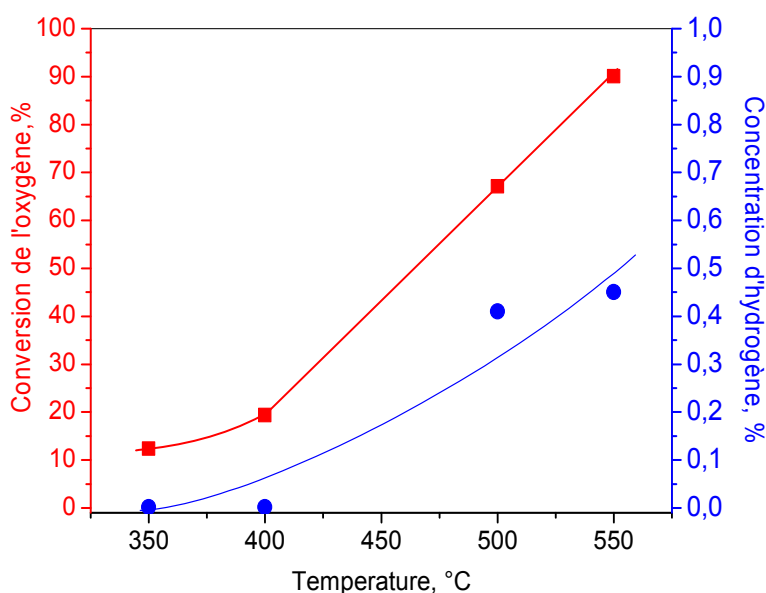


Figures IV.9. Variation des sélectivités en fonction de la température sur le catalyseur MgNd-Ev,  $W/F = 0,096 \text{ g.s.mL}^{-1}$ .



Figures IV.10. Variation des sélectivités en fonction de la température sur le catalyseur MgNd-SG,  $W/F = 0,096 \text{ g.s.mL}^{-1}$ .

Il apparaît également que l'évolution de la sélectivité en propylène sur le catalyseur MgNd-SG est similaire à celle observée sur l'oxyde de magnésium pur (figure IV.3.). D'autre part, sur le solide non dopé, la sélectivité en propylène atteint 64% à 550°C tandis que sur les catalyseurs MgNd-SG et MgNd-Ev elle est beaucoup plus basse. Cette observation permet de conclure que le dopage avec du néodyme a un effet négatif sur la sélectivité des catalyseurs, mais positif sur l'activité comme on l'a vu dans les paragraphes précédents. L'influence de la méthode de préparation est mise en évidence dans la comparaison des produits de la réaction sur les catalyseurs MgNd-SG et MgNd-Ev. La sélectivité et le rendement en propylène et en éthylène sur le solide préparé par la synthèse sol-gel est beaucoup plus élevée que celle du solide préparé par évaporation. La formation de faible quantité d'hydrogène a été observée au cours de la réaction étudiée (fig. IV.11).



IV.11. Variation de la conversion d'oxygène et de la concentration d'hydrogène en fonction de la température sur le catalyseur MgNd-Ev, W/F= 0,096 g.s.mL<sup>-1</sup>.

### IV.3. Etude de la corrélation sélectivité-conversion sur les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme

Il est connu dans la littérature que l'augmentation de la conversion dans la réaction d'ODH des alcanes légers sur des catalyseurs contenant des cations à degré d'oxydation variable entraîne la diminution de la sélectivité en oléfines [6]. Pour comprendre l'évolution de la sélectivité en fonction de la conversion sur les catalyseurs étudiés, nous avons réalisé des tests catalytiques en changeant le rapporte W/F dont la valeur est proportionnelle au temps

#### Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme

de contact. Ces études permettent d'obtenir des conversions différentes sur le solide en appliquant un régime isotherme. Au cours de ces études, le débit total a été varié de 30 à 91 mL.min<sup>-1</sup>, la masse de catalyseur a été choisie entre 30 et 110 mg. Les variations de la sélectivité en fonction de la conversion sur les solides à base de magnésium, de calcium et de strontium sont présentées sur les figures IV.12, IV.13 et IV. 14.

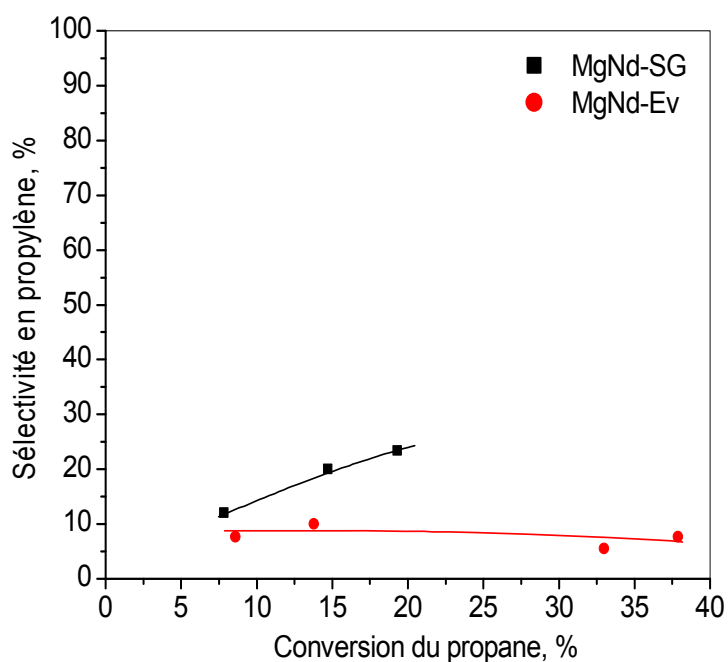


Figure IV.12. Variations de la sélectivité en propylène en fonction de la conversion sur les catalyseurs MgNd-Sg et MgNd-Ev; 500°C, W/F= 0.02-0.22 g.s /mL<sup>-1</sup>.

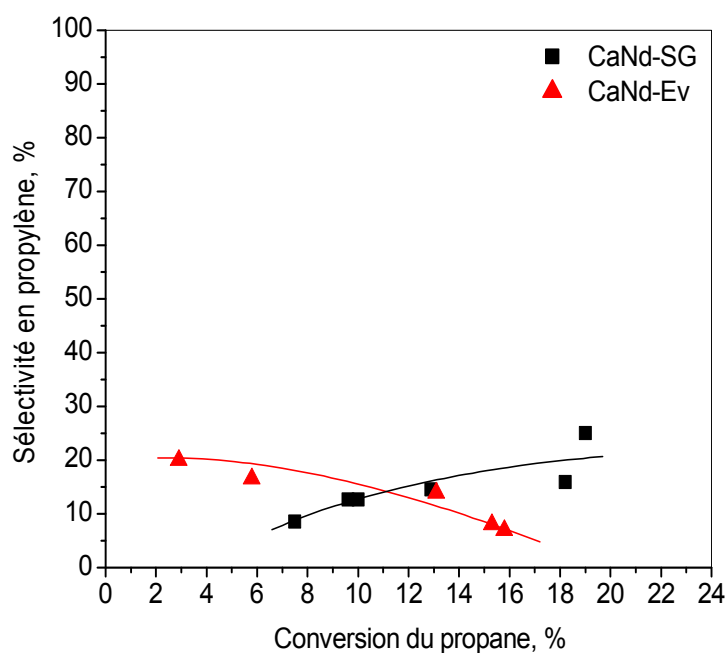


Figure IV.13. Variation de la sélectivité en propylène en fonction de la conversion sur les catalyseurs CaNd-SG et CaNd-Ev , 500°C, W/F= 0.02-0.22 g.s mL<sup>-1</sup>.



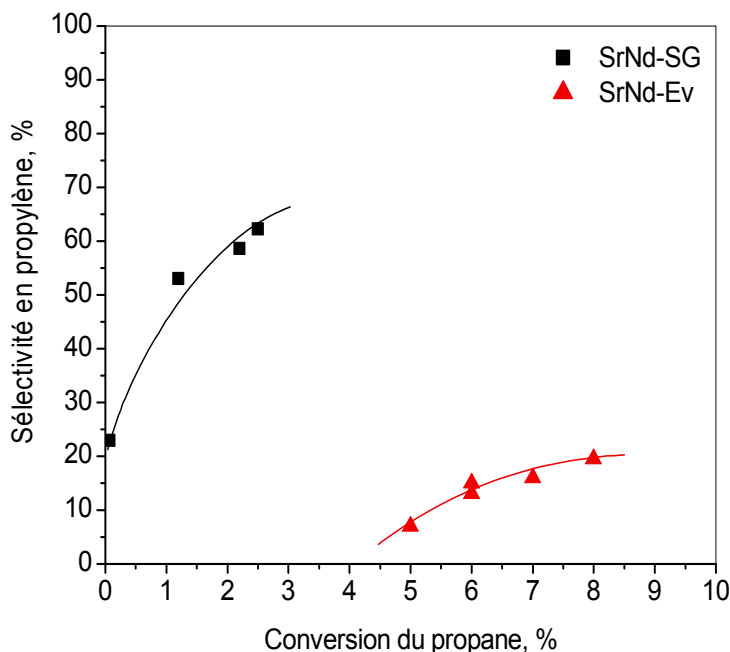


Figure IV.14. Sélectivité en fonction de la conversion sur les catalyseurs SrNd-SG et SrNd-Ev; 500°C, W/F= 0.02-0.22 g.s.mL<sup>-1</sup>

Nous avons observé une augmentation de la sélectivité avec la conversion sur tous les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel et le catalyseur SrNd-Ev. Pour les autres catalyseurs MgNd-Ev et CaNd-Ev, il y a légère décroissance sans atteindre celle connue en ODH pour les catalyseurs redox.

L'augmentation de la sélectivité en fonction de la conversion dans la réaction d'ODH du propane a été déjà observée sur les catalyseurs Mg-V/Mo [7] et sur les oxydes mixtes de Nd et V [8]. Dans ces études, l'augmentation simultanée de la conversion et de la sélectivité a été réalisée en augmentant la température de la réaction. Sur les catalyseurs Li-MgO étudiés par Trionfetti et al [9], la sélectivité ne change pas en augmentant la conversion. Le même phénomène a été observé par Lemonidou et al. [10] sur les catalyseurs NiNbO.

Dans la réaction d'ODH des alcanes légers sur des catalyseurs contenant des éléments à degré d'oxydation variable, l'augmentation de la conversion entraîne une diminution rapide de la sélectivité. Le meilleur rendement obtenu en propylène est de 15% [6] et même 25% (cf VOx/MC, 550°C) [11] ce qui est bien supérieur à nos résultats ce qui est bien supérieur à nos résultats. Les oléfines formées étant beaucoup plus réactives que les alcanes participent beaucoup plus facilement dans les réactions secondaires donnant du CO<sub>x</sub>. D'autre part, la contribution des réactions secondaires augmente en appliquant des temps du contact plus grands, qui sont nécessaires pour obtenir des conversions suffisamment élevées.

La basicité des catalyseurs est très importante dans la réaction d'ODH du propane car elle peut limiter les réactions secondaires. L'adsorption des oléfines en surface du catalyseur, réalisée par l'intermédiaire d'une double liaison, dépend des propriétés acido-basiques du solide. Les catalyseurs basiques facilitent la désorption des oléfines formées au cours de la réaction et diminuent la probabilité de réactions secondaires et l'oxydation totale est limitée. Du point de vue de la cinétique, la formation du propylène peut être considérée comme une réaction réalisée en deux étapes: la formation des radicaux propyles et la transformation de ces radicaux en produits de la réaction. La variation simultanée opposée de la sélectivité en propylène et en CO<sub>x</sub> montre qu'en augmentant le temps de contact sur les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel et sur SrNd-Ev, les radicaux propyles se transforment préférentiellement en propylène. Notons également que la quantité d'éthylène formée est importante (tableau IV.1) ce qui est le signe d'une réaction radicalaire comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe.

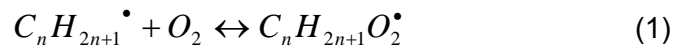
#### **IV.4. Mécanisme de la réaction d'ODH du propane sur les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés avec le néodyme.**

Les mécanismes réactionnels observés sur les catalyseurs à base de métaux non réductibles sont différents de ceux observés sur les catalyseurs à base des métaux de transition réductibles (vanadium, molybdène, etc.). Le mécanisme réactionnel d'oxydo-réduction sur les catalyseurs à base des métaux de transition a été proposé par Mars et Van Krevelen. Il conduit très souvent à la formation de produits oxygénés.

Des produits oxygénés en quantité importante ne peuvent pas être formés sur les catalyseurs à base des métaux non réductibles. Les propriétés de ces catalyseurs ne permettent pas l'introduction de l'oxygène dans la molécule d'hydrocarbure. Par contre, ils pourront être actifs pour l'abstraction d'hydrogène et la formation des radicaux correspondant. Les radicaux formés peuvent ensuite être transformés en phase gazeuse ou sur le catalyseur par le même type de sites catalytiques [12,13]. Il est connu que dans la réaction d'oxydation du propane l'activation du propane et la formation des radicaux peuvent être réalisées à la surface du catalyseur mais aussi en phase gazeuse (pyrolyse). Ce phénomène a été mis en évidence en utilisant des températures de test de plus de 450°C [14-16]. Dans le cas des catalyseurs à base des oxydes alcalino-terreux, la réaction d'ODH pourrait donc être initiée en surface des solides et la transformation des radicaux formés aurait lieu en phase gazeuse. Le mécanisme de la réaction de déshydrogénation oxydante

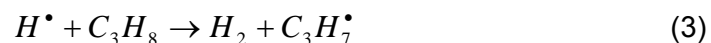
#### Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme

du propane sur les catalyseurs à base d'oxydes non réductibles (LiMgO) a été étudié par Trionfetti et al.[17]. Ces auteurs proposent le même type de réaction avec la formation des radicaux sur le solide et leur transformation en surface du catalyseur ou dans la phase gazeuse. En présence d'oxygène, les radicaux réagiraient avec l'oxygène pour former les espèces péroxo  $C_nH_{2n+1}O_2^\bullet$



Ces espèces qui sont stables à température relativement basse donneraient la formation des produits oxygénés et des  $CO_x$ . A haute température, l'équilibre (1) peut être déplacé à gauche [13]. De cette manière, la contribution relative des réactions donnant des oléfines (par abstraction d'un atome d'hydrogène de  $C_nH_{2n+1}^\bullet$  avec la participation de l'oxygène ou par la décomposition des espèces formées) augmente. Il est peu probable que la réaction d'oxydation totale à haute température en phase gazeuse soit réalisée après la formation des espèces alkyldéperoxydes [18]. L'augmentation de la sélectivité avec la température sur les catalyseurs à base des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme pourrait être expliquée par la contribution importante de la réaction homogène. En fait, très peu d'études proposent une oxydation d'alcane légers (méthane, éthane) à haute température uniquement en surface du catalyseur [19, 20].

La présence d'une faible quantité d'hydrogène dans les produits de la réaction sur les catalyseurs étudiés a été rapportée (figure IV.11). La formation d'hydrogène par la réaction de déshydrogénation non oxydante du propane a été étudiée sur les catalyseurs à base de magnésium dopé de lithium par Leveles et al. [21]. Les auteurs rapportent que la formation d'hydrogène est réalisée par des réactions consécutives en phase gazeuse (2) et (3) :



La formation d'hydrogène au cours de la déshydrogénation des alcanes  $C_2-C_4$  en présence d'oxygène a également été étudiée par Sinev et al. [22]. Les catalyseurs considérés dans cette étude sont des oxydes de vanadium et d'antimoine supportés sur alumine. Les auteurs rapportent l'occurrence de la réaction homogène entraînant la formation simultanée d'hydrogène et d'oléfines. Sur les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme en considérant la présence d'oxygène, l'hydrogène pourrait être formé par des

*Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme*

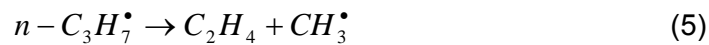
---

réactions radicalaires en phase gazeuse, qui donneraient également la formation des oléfines.

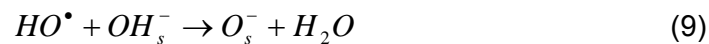
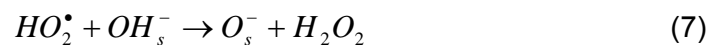
Le modèle proposé par Leveles et al. [21]. et Trionfetti et al. [17] considère que la molécule du propane peut être activée par les espèces oxygène électrophiles  $O^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$ . Ces espèces sont les sites oxydants actifs dont la densité conditionne le rapport R des sélectivités en éthylène et en propylène. Ils aident à couper la liaison C-H ce qui représente l'étape limitant dans la réaction. Après l'abstraction de l'atome d'hydrogène des radicaux iso ou n-propyle sont formés et commencent à réagir en phase gazeuse. Il a été observé que les radicaux isopropyles entraînent la formation préférentielle des oléfines après la coupure de la liaison C-H en position  $\beta$  :



D'autre part, les radicaux n-propyles donnent la formation de l'éthane et de radicaux méthyles après la coupure de la liaison C-C en position  $\beta$  :

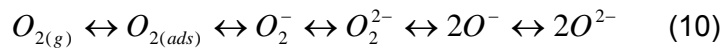


La régénération des catalyseurs à base de métaux non réductibles pourrait être réalisée suivant un mécanisme de type Eley-Rideal. Ce mécanisme implique que les sites actifs puissent être régénérés sans consommation d'oxygène du réseau et grâce à la présence d'oxygène en phase gazeuse [21,23] :



Les espèces oxygènes en surface du catalyseur sont à l'origine de l'activation de la molécule d'hydrocarbures dans la réaction d'ODH du propane. Ces espèces peuvent être des espèces électrophiles de type,  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$  ou  $O^-$ . Les espèces oxygènes représentent les sites actifs oxydants à la surface du catalyseur. Elles peuvent être formées à partir de l'oxygène en phase gazeuse après son adsorption sur les lacunes présentes à la surface du solide. Un

équilibre entre l'oxygène en phase gazeuse et l'oxygène du réseau cristallin peut être établi en conditions réactionnelles [24,25] :



Les études de Gleaves et al. [25] sur les catalyseurs à base de lanthane rapportent que l'oxygène de surface ne peut pas réagir avec le méthane en absence d'oxygène en phase gazeuse. Cet effet confirme l'hypothèse que les sites actifs peuvent être régénérés par l'oxygène en phase gazeuse.

En se basant sur les résultats obtenus sur les catalyseurs alcalino-terreux dopés au néodyme et en considérant les études rapportées dans la littérature, nous proposons l'hypothèse que la réaction d'ODH du propane est initiée en surface du catalyseur. La première étape de la réaction est la coupure de la liaison C-H et la formation de radicaux. Ces radicaux une fois formés sur le catalyseur, désorbent en phase gazeuse et participent à des réactions consécutives et parallèles entraînant la formation des produits finaux observés.

#### **IV.5. Etude des performances catalytiques des catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane**

L'étude bibliographique réalisée (chapitre I) montre que les catalyseurs utilisés dans les réactions de déshydrogénation oxydante du propane et de l'éthane sont différents. La mise au point d'un catalyseur actif dans les deux réactions n'a jamais été obtenue.

Les meilleurs catalyseurs rapportés dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane sont les oxydes MoV(Sb)TeNbO [26] et NiNbO [10]. Les solides à base des oxydes non réductibles sont beaucoup moins performants dans cette réaction. Il était intéressant de vérifier si les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme pouvaient convertir sélectivement l'éthane en éthylène.

Les catalyseurs MgNd–Ev et SrNd–SG, qui présentent respectivement les meilleures conversions et sélectivités dans la réaction d'ODH du propane, ont été choisis pour être testés dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane.

Un mélange réactionnel C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 20/10/70 % en volume et un débit total du gaz de 50 mL.min<sup>-1</sup> ont été utilisés. Des masses de 80 mg de catalyseur MgNd–Ev et 160 mg de SrNd–SG ont été chargées pour les tests catalytiques. Le temps de contact pour le test du catalyseur SrNd–SG a été augmenté d'un facteur deux car l'activité observée dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane sur ce solide était très basse et pouvait

compromettre la précision des analyses. L'évolution de la conversion de l'éthane en fonction de la température sur les solides étudiés est présentée sur la figure IV.15.

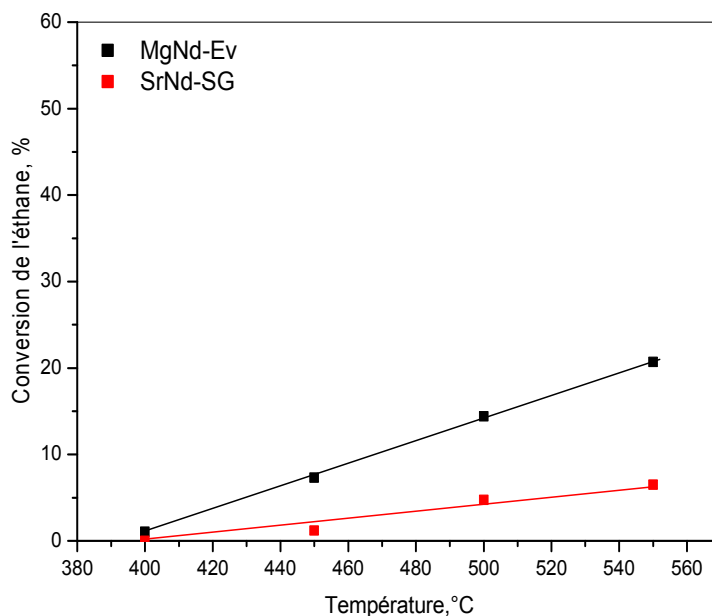


Figure IV.15. Evolution de la conversion de l'éthane en fonction de la température sur les catalyseurs MgNd-Ev et SrNd-SG.

Les résultats obtenus montrent que la conversion sur le catalyseur SrNd-SG ne dépasse pas 5% à 550°C tandis que sur le catalyseur MgNd-Ev, elle atteint 20%. Dans les deux cas, la conversion augmente avec la température.

La température maximale de test dans la réaction d'ODH de l'éthane a été de 550°C car à partir de cette valeur, la réaction en phase gaz devient importante et les propriétés catalytiques de solides ne peuvent pas être étudiées. La sélectivité en éthylène obtenue sur les catalyseurs étudiés était de moins de 1% et le produit principal formé est le CO<sub>2</sub>.

Les tests catalytiques réalisés montrent que les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme ne sont ni actifs ni sélectifs dans la réaction d'ODH de l'éthane. Pour cette raison, leur étude détaillée n'a pas été entreprise.

## Conclusions

Notre travail a permis de montrer que les oxydes alcalino-terreux de Mg, Ca et Sr, dopés ou non par du néodyme sont actifs et sélectifs pour la réaction d'ODH du propane [27]. Pour tous ces solides, nous avons observé que l'on obtient à la fois du propylène et de l'éthylène en quantités variables mais importantes ainsi que du méthane, De plus, la sélectivité en

#### *Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme*

---

oléfines croit ou ne décroît que légèrement avec la conversion à 500°C. Ces résultats nous ont permis de suggérer un mécanisme de type radicalaire avec la formation de radicaux à la surface du catalyseur, comme cela est connu pour les solides contenant des éléments non réductibles. Nous avons montré que le dopage avec le néodyme des oxydes alcalino-terreux permet d'augmenter la conversion du propane mais malheureusement diminue fortement la sélectivité en oléfines. Cet effet peut être lié d'une part à la formation de solution solide mais également à la présence d'agglomérats d'oxyde de néodyme. Les résultats des tests catalytiques des oxydes purs montrent que l'activité de l'oxyde de néodyme est la plus élevée mais sa sélectivité en propylène est faible.

L'augmentation de la sélectivité avec la conversion observée sur les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés ou non par du néodyme est un phénomène qui n'est pas fréquent en catalyse d'oxydation sélective hétérogène et est en fait typique de réactions radicalaires [12,13]. La basicité des catalyseurs permettant la désorption rapide des oléfines, diminue leur oxydation totale et apparaît comme un facteur positif. En se basant sur les rendements du tableau IV.1, on peut dire que les meilleurs catalyseurs pour la formation du propylène sont dans l'ordre Mg>Ca>Sr avec les composés -SG qui sont supérieurs aux composés -Ev. Reprenant les conclusions du chapitre III de caractérisation des solides, on peut suggérer que la basicité est un facteur important mais non déterminant et que les défauts locaux, pourtant créateurs de sites basiques (lacunes) ont un effet mineur. Il est possible que la présence de carbonates en surface, essentiellement pour les échantillons Ca et Sr conduise à des catalyseurs moins performants par rapport aux mêmes oxydes non carbonatés.

Le mécanisme réactionnel suggéré impliquerait l'activation de l'alcane des sites oxydants actifs ( $O_2^-$  ou  $O^-$ ) avec la formation de radicaux propylés. Ces radicaux pourraient être déshydrogénés à la surface du solide sur le même type de site oxydant ou désorber de la surface et réagir avec l'oxygène  $O_2$  dans la phase gazeuse pour conduire dans les deux cas au propène. La réalisation simultanée des réactions homogènes et hétérogènes expliquerait la formation des produits finaux observés au cours des analyses. Les réactions de craquage et probablement de déshydrogénation pure ont également lieu. La contribution de la déshydrogénation pure est difficile à évaluer car les deux réactions ont lieu en parallèles. Suivant les propositions de Kondratenko et al. [11] et en prenant en compte la baisse du rapport R (propylène/éthylène,) on peut penser que la densité des sites oxydants actifs diminue après le dopage par le néodyme. La régénération de la surface catalytique pourrait se faire soit suivant un mécanisme de type Eley-Rideal avec réaction d'une molécule d'oxygène de la phase gaz soit par formation d'hydrogène.

## *Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme*

---

Nous avons montré également que les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme ne sont ni actifs ni sélective dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane. Par contre, les propriétés catalytiques dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane peuvent être intéressantes à cause de l'augmentation simultanée de la conversion et de la sélectivité avec la température.

### **Bibliographie:**

- [1]. L. Leveles, S. Fuchs, K. Seshan, J.A. Lercher, L. Lefferts, *Appl. Catal. A* 227 (2002) 287.
- [2]. B. Savova, D. Filkova, D. Crisan, M. Crisan, M. Raileanu, N. Dragan, A. Galtayries, J. C. Védrine, *Appl. Catal. A*: 359 (2009) 47.
- [3]. M. Yu. Sinev, V. Yu. Bychkov, Yu. P. Tulenin, O. V. Kalashnikova, B. V. Rozentuller, P. A. Shiryaev, *Catal. Today* 13 (1992) 585.
- [4]. D. Filkova, M. Sinev, Yu. Tyulenin, L. Petrov, *Catal. Letters*, 13 (1992) 323.
- [5]. D. Filkova, G. Gayko, D. Wolf, L. Petrov, M. Baerns, *Appl. Catal. A* 159 (1997) 33
- [6]. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113.
- [7]. J.D.Plesse, B.B. Bardin, H.-S.Kim, D.Ko, M.T. Smith, R.R. Hammond, P.C. Stair, K.R. Poepelmeier, *J.Catal.* 223 (2004) 419.
- [8]. M. Sarzi-Amade, S. Morselli, P. Moggi, A.Maione, P. Ruiz, M. Devillers, *Appl. Catal. A*. 284 (2005) 11.
- [9]. C.Trionfetti, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *Top. Catal.* 39 (2006) 191.
- [10]. E. Heracleous, A.A. Lemonidou *J. Catal.* 237 (2006) 162.
- [11]. Y.M. Liu, W.L. Feng, T.C. Li, H.Y. He, W.L. Dai, W. Huang, Y. Cao, K.N. Fan, *J.Catal.* 239 (2006) 125.
- [12]. E.V. Kondratenko, M.Yu. Sinev, *Appl. Catalysis A*, 325 (2007) 353.
- [13]. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today*, 51 (1999) 561.
- [14]. J. Nilsson, A. Landa-Cánovas, S. Hansen, A. Andersson, *Catal. Today* 33 (1997) 97.
- [15]. R. Burch, E.M. Crabb, *Appl. Catal.* 100 (1993) 111.
- [16]. K.T. Nguyen, H. H Kung, *J. Catal.* 122 (1990) 415.
- [17]. C. Trionfetti, S. Crapanzano, I.V. Babich, K. Seshan , L. Lefferts, *Catal. Today* 145 (2009) 19
- [18]. J.H. Lundsford , *Proceedings of the 10th ICC*, L. Guzzi, F. Solymoshi, P.Teteniy (Eds.), Budapest, Hungary, 19-24 July 1992, p.103



*Chapitre IV: Performances catalytiques des oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme*

---

- [19]. A. Ekstrom, in : E.E. Wolf (Ed.) Methane Conversion by Oxidative Processes, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York, 1992, p.99
- [20]. P.F. Nelson, N.W.Cant, J.Phys.Chem. 94(1990) 3756.
- [21]. L. Leveles, K. Seshan, J.A. Lercher, L. Lefferts, J. Catal. 218 (2003) 296.
- [22]. M.Yu. Sinev, Z.T. Fattakhova, Yu.P. Tulenin, P.S. Stennikov, V.P. Vislovskii, Catal.Today 81 (2003) 107.
- [23]. M.Y. Sinev, V.Y. Bychkov, Kinet. Katal. 34 (1993) 309
- [24]. Z. Kalenik and E.E. Wolf, Catal. Lett. 9 (1991) 441.
- [25]. J.T Gleaves, J.R. Erbner, T.C. Kuechler, Catal. Rev. Sci. Eng., 30 (1988) 49.
- [26]. E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, P.H. Kasai J Catal 52 (1978) 116.
- [27]. B. Savova, D. Filkova, D. Crişan, M. Crişan, M. Raileanu, N. Dragan, L. Petrov, J.C. Védrine, Appl. Catal. A. 359 (2009) 55.

## V. Les catalyseurs à base d'oxyde de nickel dopés par Nb, Co, Zr ou Ti.

### V.1. Introduction

Etant donné les faibles performances catalytiques des catalyseurs à base d'oxydes alcalino terreux dopés au néodyme, nous avons orienté nos recherches vers un autre système catalytique à base d'oxyde de nickel dopé. L'étude faite est présentée dans les trois chapitres suivants. Dans ce chapitre, nous avons présenté notre travail sur les catalyseurs à base d'oxyde de nickel dopés avec d'autres éléments. La majeure partie de l'étude porte sur l'ajout d'oxyde de niobium mais l'ajout d'oxydes d'autres éléments (Ti, Co, Zr) a également été abordée. Le but de l'étude a été de caractériser la phase active, de comprendre l'origine des propriétés catalytiques et d'étudier leur stabilité en conditions réactionnelles. Les résultats obtenus nous ont amené à étudier plus en profondeur des catalyseurs à base d'oxyde de nickel pur et à base d'oxyde de niobium supporté sur oxyde de nickel dans le chapitre suivant et à étudier la désactivation des catalyseurs dans un troisième chapitre.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'oxyde de nickel est un composé permettant l'activation des alcanes en dessous de 400°C [1]. L'oxyde de nickel supporté sur différents supports et/ou dopé avec différents éléments présente à la fois une bonne activité et une bonne sélectivité [2-6]. Les propriétés catalytiques de l'oxyde de nickel sont essentiellement liées à ses propriétés électroniques et à la présence d'espèces O<sup>-</sup>. Ces espèces oxygènes sont connues dans la littérature pour leur activité dans les réactions d'oxydation ménagée des alcanes [7].

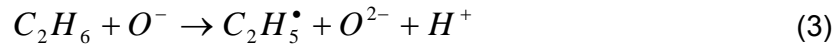
Un mécanisme de fonctionnement de ces sites a été proposé pour différents catalyseurs autres que l'oxyde de nickel. [8,9]. Ainsi, dans un semi-conducteur de type p comme NiO, il existe un équilibre électrochimique entre les espèces Ni<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup> tel que :



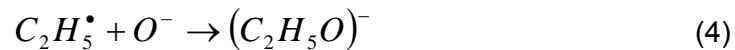
D'un point de vue chimique un trou positif h<sup>+</sup> correspond à une lacune électronique dans la bande de valence des anions O<sup>2-</sup>. Cette vacance peut être comblée par un saut d'un électron d'un anion voisin :



On peut considérer que les espèces  $O^-$  sont les espèces chimiques correspondant aux trous qui ne sont que virtuels. La première étape dans l'oxydation d'une molécule d'alcane correspond à la cassure d'une première liaison C-H généralement difficile à faire. Une espèce oxydante comme un  $O^-$  permet cette réaction :



Le radical formé peut ensuite perdre un second hydrogène selon une réaction du même type ou former sur le solide une espèce adsorbée de type alcoxyde qui sera ensuite déshydrogénée :



Si les espèces  $O^-$  peuvent activer des molécules d'alcane peu réactives, elles peuvent aussi oxyder encore plus facilement les produits de la réaction conduisant à la formation de CO et CO<sub>2</sub>. Il apparaît donc important d'optimiser le nombre de ces espèces à la surface du catalyseur de façon à avoir suffisamment de sites d'activation des molécules d'alcane et avoir une activité catalytique intéressante mais pas trop pour éviter une oxydation secondaire des produits de réaction et avoir ainsi, une sélectivité elle aussi intéressante.

Le nombre des espèces  $O^-$  qui détermine l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base d'oxyde de nickel peut être fortement influencé par un dopage comme l'ont montré Lemonidou et al. [1] avec des catalyseurs NiNbO.

## V.2. Synthèse des catalyseurs

La synthèse par évaporation à sec d'une solution aqueuse contenant les précurseurs métalliques a été utilisée. La préparation a été décrite en détail dans la littérature pour les catalyseurs NiNbO [1]. Les catalyseurs bi et tri-métalliques suivants ont été préparés en utilisant cette méthode : NiNbO, NiNbZrO, NiZrO, NiNbCoO, NiTiO et NiNbTiO. Les métaux ont été choisis en fonction de leurs rayons cationiques qui sont très proches de celui de Ni<sup>2+</sup> (tableau V.1).

Tableau V.1. Rayons cationiques des éléments utilisés en environnement octaédrique [10].

Élément	Rayon cationique, (nm)
Ni <sup>2+</sup>	0,0690
Nb <sup>5+</sup>	0,0640
Zr <sup>4+</sup>	0,0720
Ti <sup>4+</sup>	0,0605
Co <sup>2+</sup>	0,0745

Les produits de départ pour les synthèses réalisées sont présentés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Produits utilisés dans la synthèse des différents catalyseurs.

Produit	Fournisseur, référence et pureté
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich ; ref : 72252; 98,5%
(NH <sub>4</sub> )NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich; ref : 525839; 99,99%
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich; ref: 24349-3 ; ≥99%
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	Fluka; ref: 44707036 ; ≥99%
Ti[OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sub>4</sub>	Sigma Aldrich; ref: 24411-2 ; ≥98%
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Prolabo; ref : 20560,294; ≥99%
Nb[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>5</sub>	Alfa Aeser; ref: 36570; ≥98%

Pour la préparation des composés contenant Nb<sup>5+</sup>, Zr<sup>4+</sup> ou Co<sup>2+</sup>, les quantités des précurseurs correspondant à la composition théorique sont mises en solution dans de l'eau distillée. La concentration des cations dans la solution au début de la synthèse est de 0,44 mol.L<sup>-1</sup>. La solution obtenue est traitée à 70°C sous agitation pendant 1h. Après ce traitement, le solvant (eau) est évaporé sous pression réduite à la même température et le solide obtenu est séché à 120°C pendant la nuit. Une calcination à 450°C sous un débit d'air de 50 mL.min<sup>-1</sup> pendant 5h est réalisée pour décomposer les précurseurs et former les phases oxydes.

Pour la préparation des catalyseurs contenant du titane, la synthèse a été modifiée. La quantité désirée de Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub> (3,12g) est pesée sous argon. 25mL d'eau distillée sont ajoutés pour hydrolyser le précurseur. Le précipité obtenu est ensuite lavé avec de l'éthanol plusieurs fois et le solide séparé de la solution de lavage par centrifugation. Après le lavage, le solide est placé dans un bécher et 30mL d'eau oxygénée (30% dans H<sub>2</sub>O) sont ajoutés. La température de synthèse est de 40°C. La formation d'une suspension jaune suivie par

l'apparition progressive d'un gel visqueux est observée. Le gel obtenu est dilué dans 70mL d'eau et transféré dans un ballon de 250mL et la quantité nécessaire de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (13g) est alors ajoutée. Les dernières étapes de synthèse consistent en l'évaporation sous pression réduite, le séchage à 120°C et la calcination sous un débit d'air de 50 mL.min<sup>-1</sup> pendant 5h.

Pour le catalyseur NiNbTiO,  $\text{Nb}[\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3]_5$  a été utilisé comme précurseur de niobium à la place de l'oxalato-niobate d'ammonium. Ainsi,  $\text{Nb}[\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3]_5$  a été ajouté en même temps que  $\text{Ti}[\text{OC}_4\text{H}_9\text{O}]_4$ .

Des oxydes de nickel et de niobium purs ont également été préparés comme références. L'oxyde de niobium a été préparé par décomposition du précurseur standard  $(\text{NH}_4)\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Pour l'oxyde de nickel, deux méthodes différentes de préparation ont été utilisées. La première consiste en la décomposition de nitrate de nickel par calcination à 450°C sous air pendant 5h. La seconde suit la méthode de préparation décrite pour les catalyseurs NiNbO, NiNbZrO et NiNbCoO mais nous avons utilisé de l'acide oxalique à la place du deuxième élément. Plusieurs rapports  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ni}$  ont été utilisés pour étudier l'influence de la quantité d'acide oxalique ajoutée au cours de la synthèse. Il est important de rappeler que la méthode standard de préparation des catalyseurs NiNbO utilise l'oxalato-niobate d'ammonium comme précurseur et que des quantités importantes d'ions oxalates sont présents dans le milieu réactionnel.

Les catalyseurs préparés selon les méthodes décrites seront nommés à partir des cations qu'ils contiennent sous une forme générique pour caractériser une famille de solides (NiNbO) ou sous une forme particulière en indiquant la composition cationique ( $\text{Ni}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ ).

### **V.3. Caractérisations physico-chimiques et propriétés catalytiques**

#### V.3.1. Les catalyseurs NiNbO

##### V.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) et mesures de surface spécifique.

Plusieurs compositions différentes de catalyseurs NiNbO ont été préparées et étudiées. Les diffractogrammes des catalyseurs contenant moins de 19% montrent la présence de NiO cubique ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ; JCPDS 004-0835) ou rhomboédrique ( $\text{R}\bar{3}\text{c}$ ; JCPDS 044-1159). En augmentant la quantité de niobium de 0 à 19%, nous avons observé l'apparition progressive

*Chapitre V: Les catalyseurs à base d'oxyde de nickel dopés par Nb, Co, Zr ou Ti*

d'une bande large sur la plage 25-35° (2θ) correspondant à une phase amorphe. A partir de 15%, l'apparition de la phase orthorhombique NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Pcan; JCPDS 032-0694) a été observée. Les diffractogrammes obtenus et la liste des pics correspondant aux différentes phases sont présentés respectivement sur la figure V.1 et dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Positions des bandes des phases présentes dans les catalyseurs NiNbO.

Phase cristalline	2θ, (°)	familles de plans correspondant	Phase cristalline	2θ, (°)	familles de plans correspondant
NiO	37,3	1 0 1	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	30,4	1 3 1
	43,3	0 1 2		35,7	0 0 2
	62,9	1 1 0		38,5	0 6 0
	75,5	1 1 3		41,3	2 3 1
	79,4	2 0 2		53,5	0 6 2
			54,0	2 6 1	

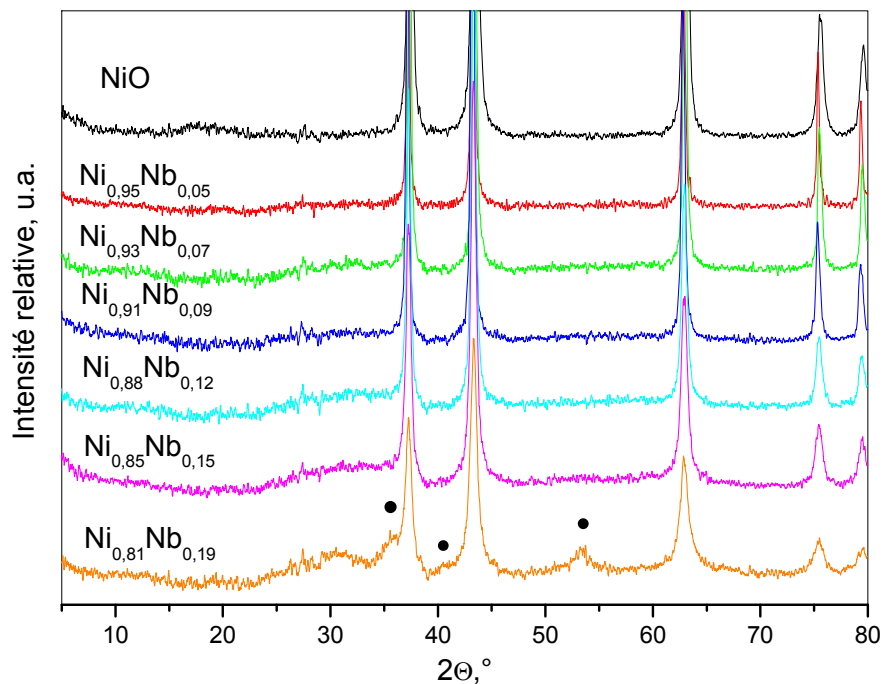


Figure V.1. Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs NiNbO de différentes compositions. La position des raies correspondant à la phase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> est repérée par des points noirs.

Les données des analyses DRX permettent de calculer plusieurs paramètres caractéristiques d'une phase cristalline comme la taille moyenne des cristallites et le paramètre de maille. L'équation de Scherrer a été utilisée pour le calcul de la taille moyenne des cristallites.

*Chapitre V: Les catalyseurs à base d'oxyde de nickel dopés par Nb, Co, Zr ou Ti*

Les surfaces spécifiques théoriques ont été déterminées à partir des tailles de cristallites, en considérant des particules sphériques. L'équation suivante a été appliquée:

$$S_s = 6/d_c \cdot \rho \quad (5)$$

avec  $S_s$  : la surface spécifique théorique,  $d_c$  : la taille des cristallites (le diamètre) dont les valeurs sont reportées dans le tableau V.4,  $\rho$  : la densité de NiO.

La valeur de  $\rho$  a été calculée à partir du paramètre de maille dont les valeurs sont présentées dans le tableau V.4. La formule suivante a été utilisée :

$$\rho = 3 M_m / P_m^3 \cdot N_A \quad (6)$$

avec  $M_m$  : la masse molaire de NiO,  $P_m$  : le paramètre de maille et  $N_A$  : le nombre d'Avogadro-  $6,22 \cdot 10^{23}$ .

Les valeurs calculées du paramètre de maille, de la taille des cristallites et de la surface spécifique pour la phase NiO dans les catalyseurs NiNbO sont présentées dans le tableau V.4. L'écart-type sur les valeurs calculées du paramètre de maille est inférieur ou égal à 0,0002 nm.

Tableau V.4 : Taille moyenne des cristallites, paramètre de maille de la phase NiO et surface spécifique des catalyseurs NiNbO.

Catalyseur	Paramètre de maille, (nm)	Taille de cristallite, (nm)	Surf. spéc. théorique de NiO ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Surf. spéc. mesurée ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
NiO	0,4180	28	43	12
Ni <sub>0,97</sub> Nb <sub>0,03</sub>	0,4179	23	54	26
Ni <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub>	0,4179	27	45	30
Ni <sub>0,93</sub> Nb <sub>0,07</sub>	0,4179	22	55	44
Ni <sub>0,92</sub> Nb <sub>0,08</sub>	0,4178	25	49	51
Ni <sub>0,91</sub> Nb <sub>0,09</sub>	0,4179	24	51	52
Ni <sub>0,87</sub> Nb <sub>0,13</sub>	0,4179	17	71	82
Ni <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub>	0,4178	16	77	81
Ni <sub>0,81</sub> Nb <sub>0,19</sub>	0,4178	13	94	44
Ni <sub>0,71</sub> Nb <sub>0,29</sub>	0,4178	13	94	n.d.*

\* n.d. : non déterminé.

Le paramètre de maille de la phase NiO calculé pour les différents catalyseurs ne change pas avec la composition en niobium et reste égal au paramètre de maille de l'oxyde de nickel pur. Ainsi, l'analyse DRX ne montre pas la formation d'une solution solide d'oxyde de nickel contenant du niobium. Par contre, l'ajout de niobium a un effet sur la croissance des particules d'oxyde de nickel car la taille des cristallites diminue avec la teneur en niobium. Ainsi, les cristallites les plus fines ont été observées pour les teneurs en niobium de plus de 15%. La surface spécifique étant directement liée à la taille de cristallites, elle change aussi et les valeurs les plus élevées ont été obtenues pour les teneurs en niobium de 13-15%. Les différences entre les valeurs mesurées et calculées de la surface spécifique doivent être principalement liées à la formation d'agglomérats de particules de NiO comme le montre la microscopie électronique à transmission. En présence de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , au delà de 15% de niobium, la surface spécifique des catalyseurs commence à diminuer. Cet effet peut être expliqué par la réaction entre l'oxyde de nickel et l'oxyde de niobium et la formation de particules de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

### V.3.1.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les catalyseurs NiNbO ont été caractérisés par spectroscopie Raman pour étudier les phases présentes à la surface ainsi que l'homogénéité des catalyseurs. Leurs spectres sont présentés sur la figure V.2.

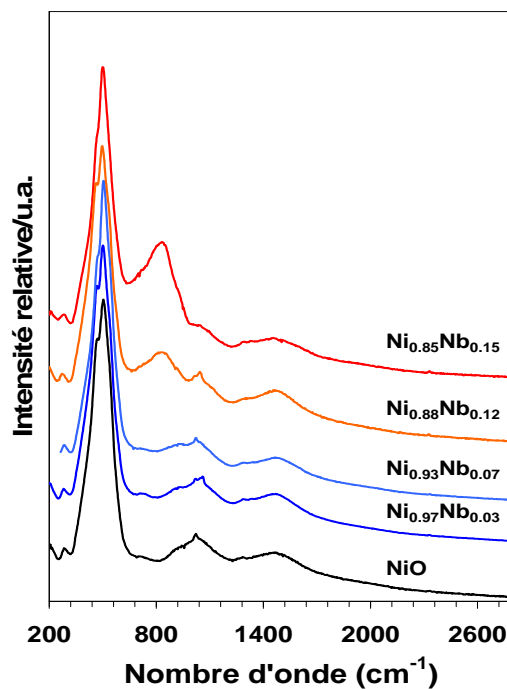


Figure V.2 : Spectres Raman des catalyseurs NiNbO.



L'oxyde de nickel stœchiométrique de structure cubique ne possède pas de bandes de premier ordre actives en spectroscopie Raman. Toutefois, le spectre Raman de l'oxyde de nickel présenté sur la figure V.2 contient des bandes de premier ordre à 462 et 505  $\text{cm}^{-1}$  qui ont été attribuées respectivement à des modes optiques transverses (TO) et optiques longitudinaux (LO) [11,12]. L'observation de telles bandes peut provenir, d'une part, d'une légère déformation rhomboédrique de la maille cristalline (structure  $R\bar{3}c$ ) observée lorsque l'oxyde de nickel est antiferromagnétique [12]. Elle peut également provenir de la non-stœchiométrie de NiO; la présence de défauts  $\text{O}^-$  (ou  $\text{Ni}^{3+}$ ) induisant des ruptures de parité [12,13]. En outre, il a été montré par Cornilsen et al. [11] que l'intensité de la bande LO à 505  $\text{cm}^{-1}$  est très sensible à la non-stœchiométrie.

Les bandes observées à 710 et 930  $\text{cm}^{-1}$  sont des bandes de deuxième ordre de modes TO et des combinaisons de modes LO+TO de NiO. A 1090  $\text{cm}^{-1}$ , on observe une bande de deuxième ordre de modes LO. Les études rapportées dans la littérature [12,13] ont montré qu'elle n'est pas sensible à la stœchiométrie et peut ainsi être utilisée comme étalon interne. Par ailleurs, la bande à 1480  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à une combinaison de deux magnons (mode 2M) [12,13]. Son intensité augmente fortement à basse température. Enfin, la bande fine et peu intense vers 1060  $\text{cm}^{-1}$  est due au mode  $\nu_1$  de  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . La présence de carbonates à la surface des solides a été confirmée par spectroscopies IR et XPS.

Lorsque la teneur en Nb augmente, les raies de premier et second ordre de NiO restent présentes. A partir de 7% en Nb, on observe une raie supplémentaire à 840  $\text{cm}^{-1}$  dont l'intensité augmente avec la teneur en Nb. Cette raie ne peut être attribuée ni à une forme cristalline de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [14] ni à des espèces Nb supportées [15]. Compte tenu des résultats de microscopie électronique, nous avons attribué la bande à 840  $\text{cm}^{-1}$  à une phase amorphe riche en oxyde de niobium. Si l'on considère la relation empirique établie par Hardcastle et al. [16], une vibration  $\nu(\text{Nb-O})$  à 840  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une longueur de liaisons de 0,182 nm. Il est intéressant de noter que cette longueur correspond aux liaisons Nb-O les plus courtes de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

La présence de deux phases dans les catalyseurs NiNbO amène la question de leurs répartitions respectives. Des cartographies des échantillons ont été réalisées par microscopie Raman pour répondre à cette question. Les images de la répartition spatiale de l'intensité relative de la bande à 840  $\text{cm}^{-1}$  pour les échantillons NiO,  $\text{Ni}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$  et  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  sont présentées sur les figures V.3-a, V.3-b et V.3-c respectivement. Une couleur rouge foncée traduit une intensité très faible de cette bande et une couleur blanche une intensité élevée. Les images montrent une hétérogénéité des catalyseurs, à l'échelle du micron, pour des teneurs supérieures à 7% en Nb.

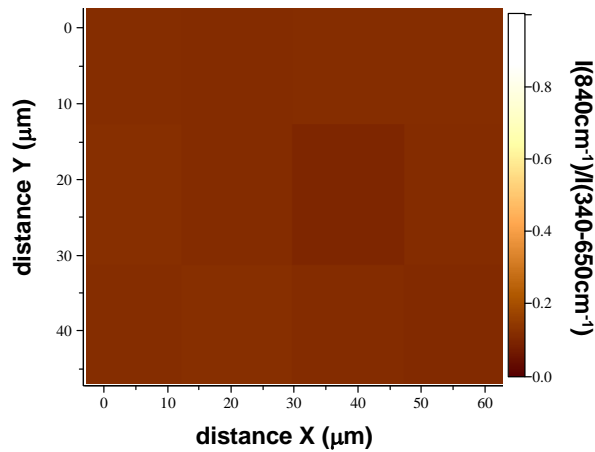


Figure V.3-a : Image Raman montrant la répartition spatiale de l'intensité relative à 840cm<sup>-1</sup> dans l'échantillon NiO.

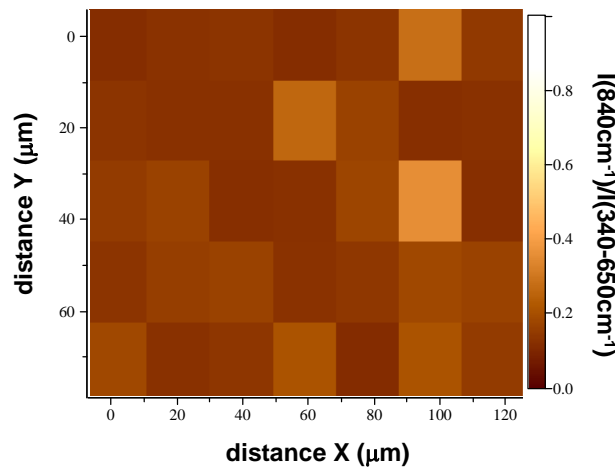


Figure V.3-b : Image Raman montrant la répartition spatiale de l'intensité relative à 840cm<sup>-1</sup> dans l'échantillon Ni<sub>0,97</sub>Nb<sub>0,03</sub>.

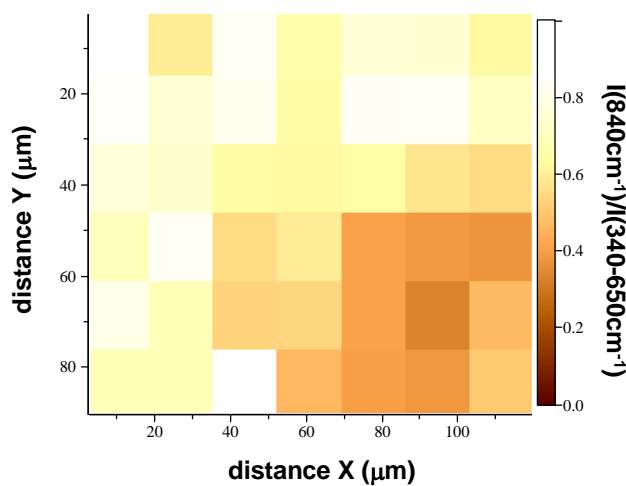


Figure V. 3-c : Image Raman montrant la répartition spatiale de l'intensité relative à 840cm<sup>-1</sup> dans l'échantillon Ni<sub>0,93</sub>Nb<sub>0,07</sub>.

V.3.1.3. Caractérisation par spectroscopie photo-électronique de rayons X (XPS).

Les analyses par spectroscopie photo-électronique donnent la possibilité de connaître, au moins pour les composés monophasés, la composition de la surface catalytiquement active en déterminant la quantité et l'état des éléments présents dans les premiers nanomètres des particules de solide.

Pour calculer le rapport Nb/(Ni+Nb) de surface, nous avons choisi d'analyser le niveau électronique 3d du niobium et 3s du nickel. Les rapports Nb/(Ni+Nb) déterminés par XPS et par analyses chimiques sont très proches et, en tenant compte de l'imprécision des mesures quantitatives en XPS, les compositions du volume et de la surface des catalyseurs peuvent être considérées comme les mêmes (tableau V.5).

Tableau V.5: Rapports atomiques Nb/(Ni+Nb) déterminés par XPS et par analyses chimiques.

Catalyseur	Nb/(Ni+Nb) XPS	Nb/(Ni+Nb) analyse chimique
Ni <sub>0,97</sub> Nb <sub>0,03</sub>	0,03	0,03
Ni <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub>	0,03	0,05
Ni <sub>0,93</sub> Nb <sub>0,07</sub>	0,06	0,07
Ni <sub>0,92</sub> Nb <sub>0,08</sub>	0,08	0,08
Ni <sub>0,91</sub> Nb <sub>0,09</sub>	0,07	0,09
Ni <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub>	0,11	0,15

D'autre part, sachant que les sites actifs sur les catalyseurs à base d'oxyde de nickel sont des espèces oxygène, nous nous sommes intéressés à l'analyse de ces espèces en surface. Les spectres caractéristiques du niveau 1s de l'oxygène ont été enregistrés pour les catalyseurs et pour des phases de référence comme NiO, NiOOH et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les différents types d'oxygène présents dans les catalyseurs NiNbO sont très difficiles à distinguer les uns des autres. Ces espèces peuvent être des oxygènes de type O<sup>2-</sup> liés respectivement à Ni<sup>2+</sup> (528,8 eV) et à Ni<sup>3+</sup> (530,6 eV), [17-20] ou à Nb (530,0eV), ainsi que les espèces (OH)<sup>-</sup> (531,4 eV), (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> (531,4 eV)[18] et O<sup>-</sup> (532,0 eV) [19,20,23].

La complexité du signal de l'oxygène et la présence de plusieurs formes différentes rend l'évaluation quantitative presque impossible. Des exemples de décompositions possibles du signal de l'oxygène O<sub>1s</sub> pour des catalyseurs Ni<sub>0,85</sub>Nb<sub>0,15</sub> et Ni<sub>0,93</sub>Nb<sub>0,07</sub> sont présentés sur les figure V. 4-a et V.4-b.

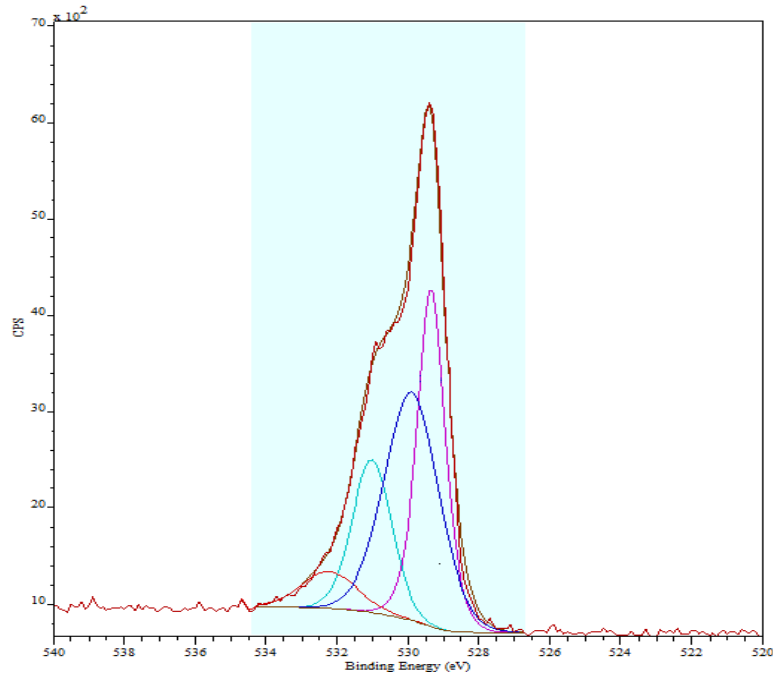


Figure V.4-a : Décomposition du signal O<sub>1s</sub> en contributions élémentaires dans le catalyseur Ni<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>.

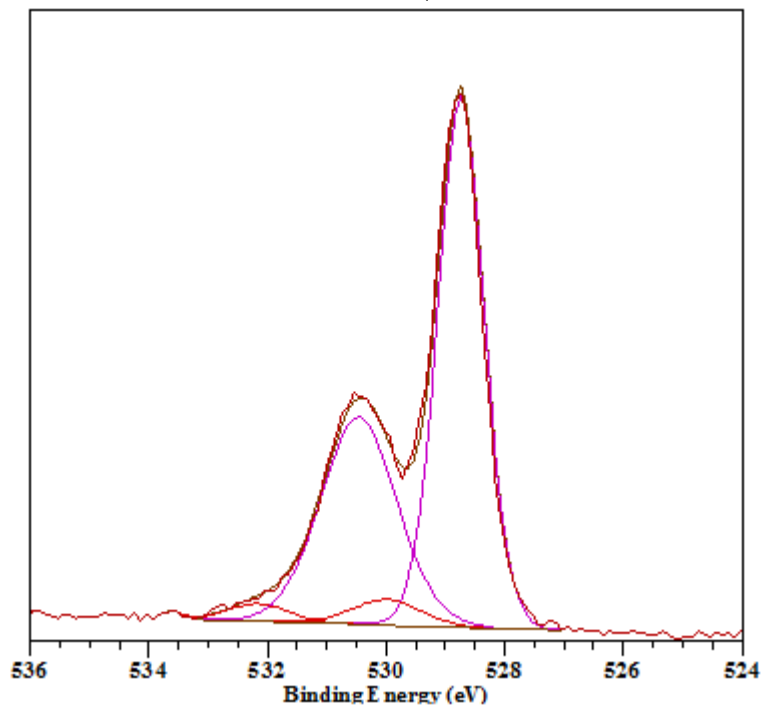


Figure V.4-b : Décomposition du signal O<sub>1s</sub> en contributions élémentaires dans le catalyseur Ni<sub>0.93</sub>Nb<sub>0.07</sub>.

Les quantités des différentes espèces oxygène, calculées à partir des analyses XPS sont présentées dans le tableau V.6.

Tableau V.6. Quantités relatives des espèces oxygène calculées à partir des analyses XPS.

Catalyseur	Attributions	Proportion relative (%)	Energie de liaison (eV)
Ni <sub>0,93</sub> Nb <sub>0,07</sub>	O <sup>2-</sup> (Ni <sup>2+</sup> )	60	529,8
	O <sup>2-</sup> (Nb)	4	530,0
	O <sup>2-</sup> (Ni <sup>3+</sup> ) ou OH <sup>-</sup> ou (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	33	530,6
	O <sup>-</sup> (NiO)	3	532,2
Ni <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub>	O <sup>2-</sup> (Ni <sup>2+</sup> )	45	529,3
	O <sup>2-</sup> (Nb)	30	530,0
	O <sup>2-</sup> (Ni <sup>3+</sup> ) ou OH <sup>-</sup> ou (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	18	531,0
	O <sup>-</sup> (NiO)	6	531,9

Des corrections de la position des bandes ont été réalisées avant la décomposition en utilisant la raie du carbone située à 284,6eV comme référence. L'exactitude des résultats obtenus est fortement compromise par les valeurs très proches de l'énergie de liaison des espèces oxygènes et l'existence de plusieurs décompositions possibles. Une très faible variation dans l'énergie de liaison fait changer significativement les quantités calculées. D'autre part, la bande caractéristique des espèces O<sup>2-</sup> (Nb) est difficile à localiser car elle est située entre deux autres bien distinctes. Dans le cas du catalyseur Ni<sub>0,93</sub>Nb<sub>0,07</sub>, elle est complètement masquée, mais son existence est déterminante pour les quantités calculées. Comme les calculs des espèces oxygène à partir des analyses XPS ne sont pas suffisamment précis, le rapport Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> ne peut pas être déterminé par ces analyses. Le résultat le plus important est l'observation systématique d'un signal correspondant à des espèces O<sup>-</sup>.

Le signal de Ni<sub>2p</sub> est aussi très difficile à analyser. La présence de Ni<sup>2+</sup> (854,5, 856,3 et 861,7eV) et Ni<sup>3+</sup> (855,8 et 861,4eV) [17, 20, 22] dont la position des bandes est presque identique ne permet pas de déterminer les quantités respectives des deux cations de façon précise même si la présence des deux types de cation ne peut pas être mise en doute.

#### V.3.1.4. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) et analyses EDX.

Nous avons réalisé une étude par microscopie électronique à transmission du catalyseur Ni<sub>0,85</sub>Nb<sub>0,15</sub> afin de caractériser la composition, la morphologie et la taille des particules des

catalyseurs. Les analyses réalisées ont montré la présence de deux phases différentes NiO cristallisé et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe, que confirme la spectroscopie Raman. L'absence de solution solide déduite des analyses DRX a été également confirmée par les analyses EDX. Les diffractogrammes électroniques ont confirmé la présence de NiO cristallisé mais n'ont pas permis de trancher entre une structure de type cubique (JCPDS 004-0835) et rhomboédrique (JCPDS 044-1159). Nous avons observé la présence de particules de NiO dont la taille est d'environ 15 à 20 nm, ce qui est en accord avec les valeurs calculées à partir des données de diffraction de rayons X (tableau V.4.) et des particules très fines de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe-figures V.5-a et V.5-b. Ces dernières forment la plupart du temps des agglomérats avec des particules d'oxyde de nickel.

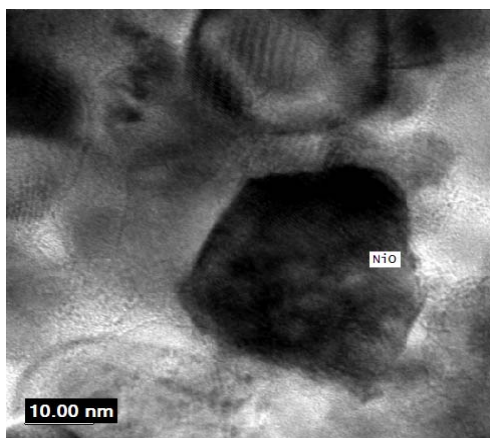


Figure V.5-a : Image MET d'une particule de NiO.

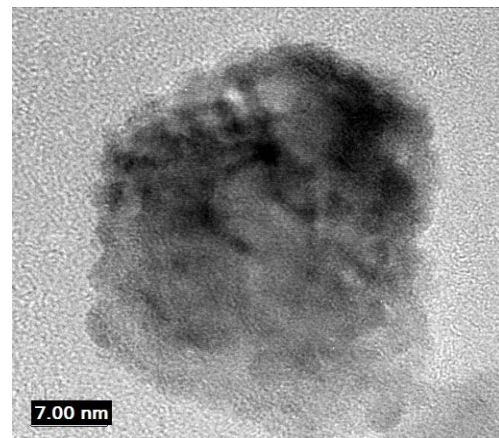


Figure V.5-b: Image MET d'un agglomérat de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe.

Aucune formation de phase amorphe en surface ou sur les bords des particules de NiO n'a été observée (figure V.6).

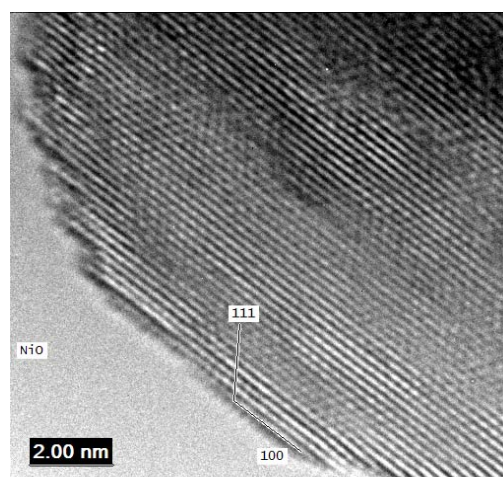


Figure V. 6. Image en haute résolution du bord d'une particule de NiO.

V.3.1.5. Caractérisation par thermo-désorption d'oxygène.

Considérant les espèces  $O^-$  comme sites actifs dans les catalyseurs à base d'oxyde de nickel, il était intéressant d'étudier leur présence et leur quantité relative dans les solides. La désorption thermo-programmée (TPD) d'oxygène est une méthode de choix pour faire cette étude. Lemonidou et al.[1] rapporte une différence très importante dans la quantité et la température de désorption de l'oxygène entre l'oxyde de nickel pur et le catalyseur contenant 15% de niobium. De plus, il est connu dans la littérature [24] que l'oxygène après adsorption à la surface du catalyseur, peut être réduit progressivement (figure V.7).

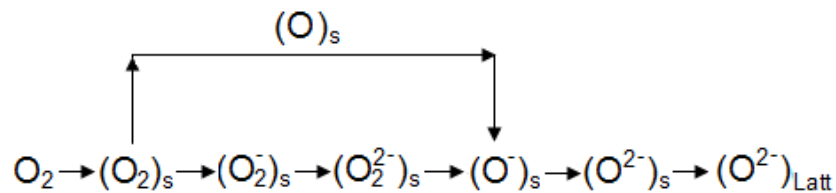


Figure V.7. Les différents types d'espèces oxygènes présentes à la surface de catalyseurs d'oxydation [24].

Ces espèces oxygènes ont des coordinences et des énergies de liaison différentes. Cinq espèces principales, actives dans les réactions d'oxydation ont été proposées dans la littérature [24,25]. Ces espèces sont des anions  $O^{2-}$  terminaux  $M=O$  [25,26] ou pontants  $M-O-M$  [24], les anions peroxy  $(O_2)^{2-}$  et superoxy  $(O_2^-)$ , et l'oxygène radicalaire  $O^-$  [27,28].

Les espèces oxygène à la surface de l'oxyde de nickel ont été étudiées par plusieurs auteurs [27-29]. En utilisant la désorption thermo-programmée d'oxygène, Iwamoto et al [29,30] ont mis en évidence quatre types principaux d'oxygène, nommés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ . Ils apparaissent respectivement à 30, 320-360, 420-450°C et à partir de 520°C. Les auteurs ont attribué ces quatre formes aux espèces suivantes :  $\alpha$ -  $O_2$ ,  $\beta$ - $O_2^-$ ,  $\gamma$ - $O^-$  et  $\delta$ - $O^-$ . Les études rapportées montrent que les espèces  $\alpha$  et  $\beta$  sont différentes mais seraient adsorbées compétitivement sur le même type de site d'adsorption. D'autre part, les espèces  $\gamma$  et  $\delta$  correspondraient à des espèces  $O^-$  adsorbées sur des sites différents.

Pour étudier les espèces oxygène sur nos catalyseurs, nous avons réalisé des analyses par désorption thermo-programmée sur plusieurs compositions différentes de catalyseur NiNbO. Avant les analyses, les catalyseurs ont été prétraités sous oxygène à 450°C pendant 30min et refroidis sous flux d'azote jusqu'à 100°C. Les courbes de désorption d'oxygène normées par unité de masse de catalyseur et par unité de surface sont présentées respectivement sur les figures V.8 et V.9.

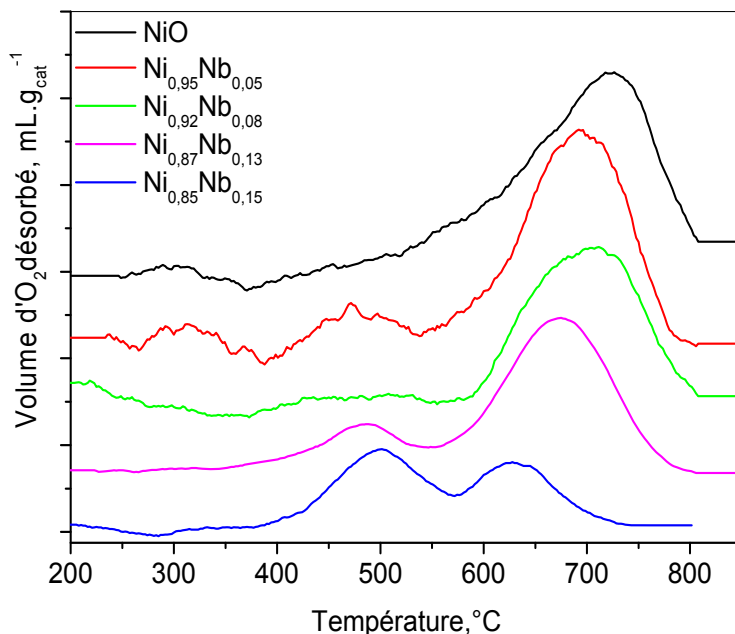


Figure V.8. Courbes de désorption d'oxygène en fonction de la température des catalyseurs NiNbO (les volumes d'O<sub>2</sub> désorbés sont normés par unité de masse).

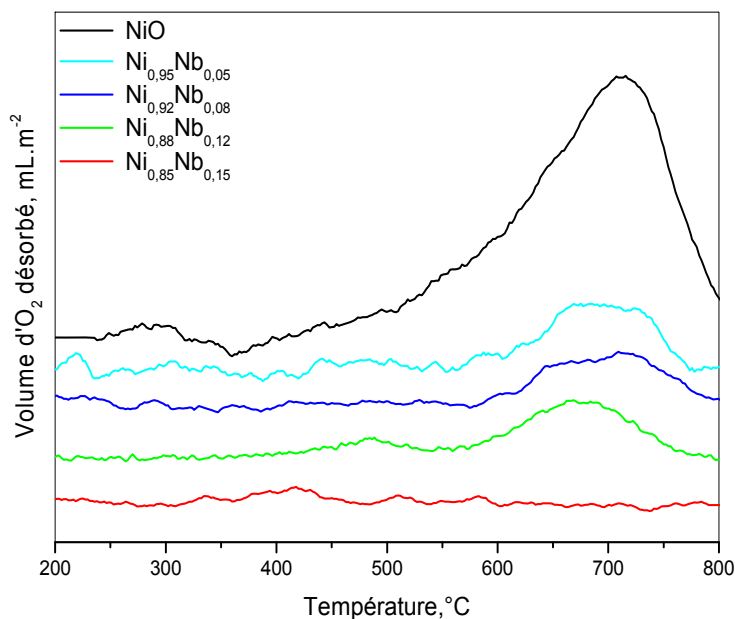


Figure V.9. Courbes de désorption d'oxygène en fonction de la température des catalyseurs NiNbO (les volumes d'O<sub>2</sub> désorbés sont normés par unité de surface).

Les analyses TPD d'oxygène des solides NiO et Ni<sub>0,95</sub>Nb<sub>0,05</sub> montrent la présence des espèces β, γ et δ. Dans les autres analyses, nous n'avons observé que les espèces γ et δ désorbées respectivement entre 430 et 550°C et au-delà de 550°C. On constate que la température de désorption des différentes espèces dépend de la quantité de Nb ajoutée. Les températures de désorption des espèces γ et δ sont respectivement plus élevée et plus basse pour les solides qui contiennent le plus de Nb (Fig. V.8). Le maximum du pic de



désorption pour les solides NiNbO diminue de 710 à 630°C. Cet effet ne peut pas être attribué avec certitude à un effet direct du niobium car la taille des cristallites de NiO diminue lorsque la teneur en Nb augmente, ce qui peut influencer aussi fortement la température de désorption des espèces oxygène. Il semblerait qu'il existe une cinquième espèce oxygène  $\varepsilon$  désorbant à haute température (720°C) surtout visible sur les catalyseurs  $Ni_{0,95}Nb_{0,05}$  et  $Ni_{0,92}Nb_{0,08}$  (Fig. V.9) et qui pourrait correspondre à des  $O^-$  liés à des défauts de structure.

La quantité d'oxygène désorbée par unité de masse et par unité de surface a été calculée pour chaque catalyseur NiNbO. Les résultats obtenus en fonction de la quantité relative de niobium dans les catalyseurs sont présentés respectivement sur les figures V.10. et V.11.

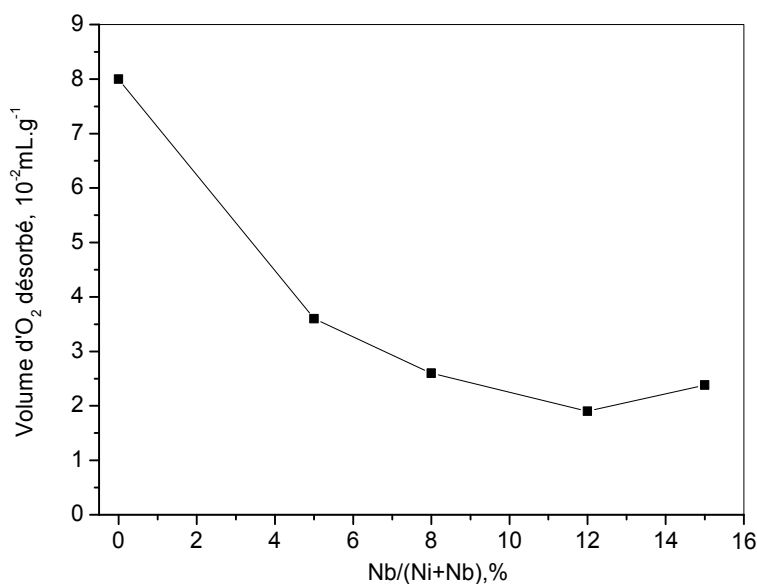


Figure V.10. Variation de la quantité d'oxygène désorbée par unité de masse de catalyseur en fonction de la teneur en niobium dans les solides NiNbO.

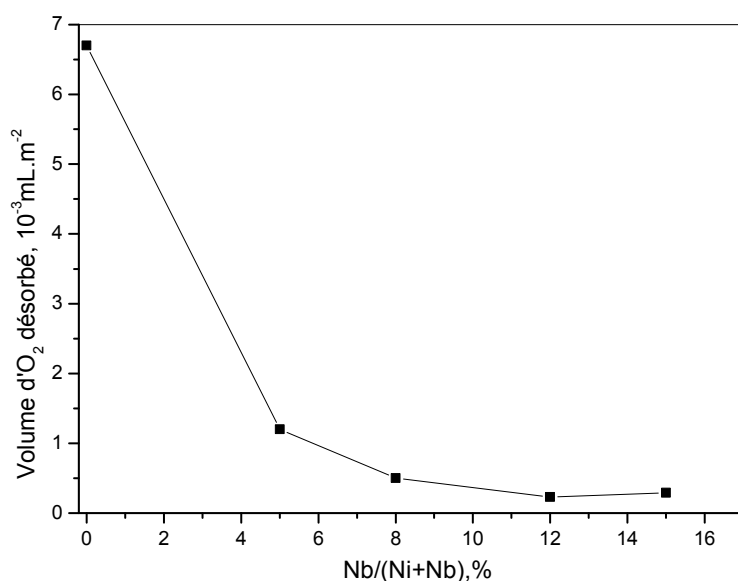


Figure V.11. Variation de la quantité d'oxygène désorbée par unité de surface de catalyseur en fonction de la teneur en niobium dans les solides NiNbO.

Les courbes montrent que la quantité d'oxygène désorbée par unité de masse et par unité de surface des catalyseurs NiNbO diminue lorsque la quantité relative de niobium augmente puis tend à devenir constante. On a donc un effet du niobium sur le nombre d'espèces oxygène à la surface de l'oxyde de nickel pour les premiers pourcents de niobium ajoutés (0-6%) puis pratiquement plus d'effet à part une diminution de la taille des particules de NiO.

#### V.3.1.6. Caractérisation par réduction thermo-programmée (TPR) et oxydation thermo-programmée (TPO) des catalyseurs NiNbO.

Les catalyseurs NiNbO ont été étudiés par analyses TPR et TPO. Pour tous les solides l'analyse TPR a été arrêtée à 550°C, le catalyseur a été refroidi jusqu'à 100°C sous azote. L'analyse TPO a été ensuite réalisée sans que le catalyseur soit exposé à l'air.

Les analyses TPR des catalyseurs NiNbO rapportées par Lemonidou et al.[6] montrent que la température de réduction des différents catalyseurs se situe entre 300 et 400°C. Les résultats obtenus pour les catalyseurs  $\text{Ni}_{0,985}\text{Nb}_{0,015}$  et  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  confirment ces résultats (figure V.12). La quantité de l'eau formée au cours de l'analyse a été suivie par spectrométrie de masse.

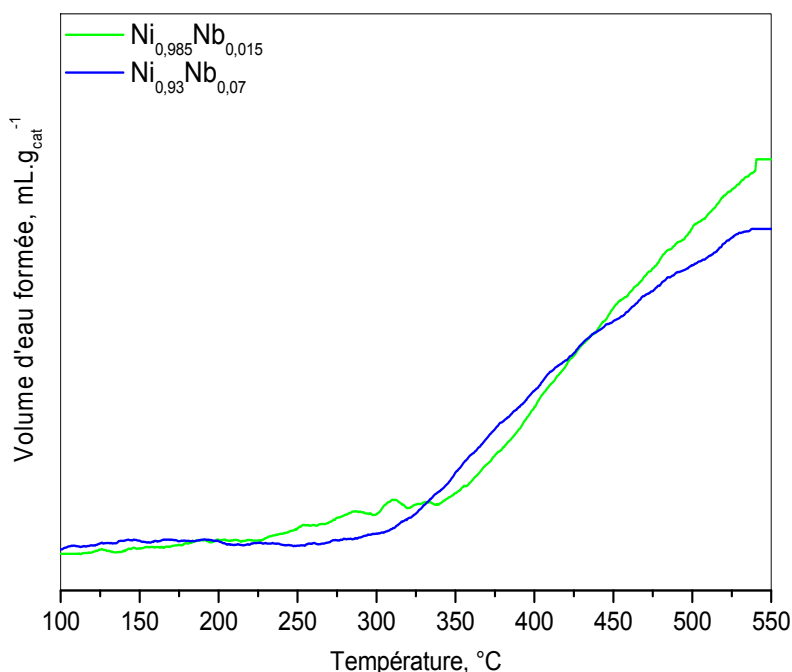


Figure V.12. Courbes de TPR des catalyseurs  $\text{Ni}_{0,985}\text{Nb}_{0,015}$  et  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$ .

Les températures de réduction des catalyseurs étudiés sont très proches les unes des autres. Les degrés de réduction des différents solides sont également similaires car les quantités d'eau formées sont très comparables.

Les analyses TPO des catalyseurs sont présentées sur la figure V.13.

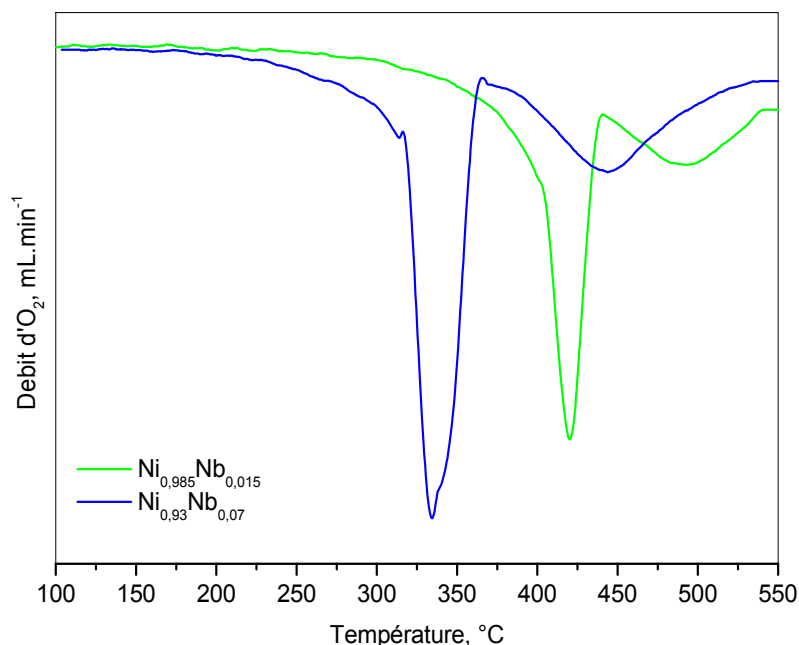


Figure V.13. Courbes d'oxydation thermo-programmée des catalyseurs  $\text{Ni}_{0,985}\text{Nb}_{0,015}$  et  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$ .

Deux maximums de consommation d'oxygène sont observés au cours des analyses des solides. Le premier maximum est beaucoup plus intense que le second. Dans les solides après TPR jusqu'à  $550^{\circ}\text{C}$ , nous avons observé la présence de  $\text{Ni}^0$ . Le premier pic dans les analyses TPO a été attribué à la consommation d'oxygène liée à une réaction de réoxydation de l'oxyde de nickel partiellement réduit et le deuxième pic de consommation d'oxygène, ayant lieu à température plus élevée devrait correspondre à la réoxydation des particules de nickel métallique formées.

Pour les catalyseurs  $\text{NiNbO}$ , le maximum de consommation d'oxygène est observé à une température plus élevée lorsque la quantité de niobium diminue. De plus, la quantité d'oxygène consommée semble diminuer lorsque la quantité de niobium diminue.

V.3.1.5. Etude des performances catalytiques des catalyseurs  $\text{NiNbO}$  dans la réaction de déshydrogénation oxydante (ODH) de l'éthane.

## Chapitre V: Les catalyseurs à base d'oxyde de nickel dopés par Nb, Co, Zr ou Ti

Le dispositif de test catalytique et le réacteur utilisé dans la réaction d'ODH de l'éthane ont été décrits dans le paragraphe II.2.2. Les conditions utilisées pour l'étude de l'évolution des performances catalytiques en fonction de la température sont identiques pour tous les catalyseurs NiNbO. Nous avons choisi une vitesse massique de débit total de 0,54 g.s.mL<sup>-1</sup> et une composition du mélange réactionnel en C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 9/9/82%.

Les valeurs de conversion et sélectivité, obtenues à 350°C sur les différents catalyseurs NiNbO ainsi que les énergies apparentes d'activation et les vitesses intrinsèques de transformation de l'éthane sont présentées dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Evolution de la conversion, la sélectivité et le rendement en éthylène, la surface spécifique, l'énergie apparente d'activation (E<sub>a</sub>) et la vitesse intrinsèque de transformation de l'éthane (v<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub>) à 350°C en fonction de la composition des catalyseurs NiNbO.

Catalyseur	X, %	S, %	R, %	BET, m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , kJ.mol <sup>-1</sup>	v <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> , mol. m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>
NiO	12	31	3,7	12	78	5,1.10 <sup>-8</sup>
Ni <sub>0,985</sub> Nb <sub>0,015</sub>	22	33	7,3	13	80	4,7.10 <sup>-8</sup>
Ni <sub>0,97</sub> Nb <sub>0,03</sub>	22	68	15	26	71	4,2.10 <sup>-8</sup>
Ni <sub>0,93</sub> Nb <sub>0,07</sub>	22	75	16,5	44	64	2,5.10 <sup>-8</sup>
Ni <sub>0,88</sub> Nb <sub>0,12</sub>	26	78	20,3	44	64	2,3.10 <sup>-8</sup>
Ni <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub>	33	78	25,7	81	60	2,1.10 <sup>-8</sup>
Ni <sub>0,81</sub> Nb <sub>0,19</sub>	23	76	20,3	44	59	2,6.10 <sup>-8</sup>
Ni <sub>0,71</sub> Nb <sub>0,29</sub>	22	69	15,2	50	62	2,2.10 <sup>-8</sup>

Les résultats de test catalytique confirment ceux rapportés dans la littérature par Lemonidou et al. [1]. Nous avons observé une variation importante de la conversion en fonction de la quantité de niobium. L'augmentation de la surface spécifique avec l'ajout de niobium entraîne une augmentation de la conversion dont les valeurs maximales ont été observées sur les catalyseurs contenant 12-15 % de niobium. A partir de 15% de niobium, la valeur de la conversion commence à diminuer probablement en raison de l'apparition de la phase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Les seuls produits de la réaction sont l'éthylène et le dioxyde de carbone. La sélectivité en éthylène change dès l'ajout d'une faible quantité de niobium et atteint un maximum de 78% à 12-15 % de niobium. A partir de 15 %, la sélectivité commence également à diminuer, vraisemblablement pour les mêmes raisons. L'énergie apparente d'activation de transformation de l'éthane diminue avec la quantité de niobium et à partir d'une composition comprise entre 3 et 7 %, reste constante à une valeur de l'ordre de 60 kJ.mol<sup>-1</sup>. La variation simultanée de la conversion et de la surface spécifique ne permet pas de comparer l'activité des catalyseurs. Pour cette raison, nous avons calculé la vitesse

intrinsèque de transformation de l'éthane ( $v_{C_2H_6}$ ). Les valeurs de  $v_{C_2H_6}$  montrent une diminution de l'activité des catalyseurs avec l'augmentation de la quantité de niobium jusqu'à une valeur comprise entre 3 et 7%. A partir de cette valeur, l'activité intrinsèque des catalyseurs reste constante. Ces résultats s'expliquent par une modification de la nature des sites catalytiques jusque vers 3-7% de niobium, puis par une simple modification de la texture de la phase active à plus haute teneur en niobium.

La sélectivité en éthylène et l'activité catalytique obtenues sur les solides  $Ni_{0,81}Nb_{0,19}$  et  $Ni_{0,71}Nb_{0,29}$  sont influencées également par la présence d'autres phases ( $NiNb_2O_6$  ou  $Nb_2O_5$ ) en quantités importantes.

#### V.3.1.6. Etude de la corrélation sélectivité-conversion sur les catalyseurs NiNbO

Dans la littérature, il existe de nombreuses publications rapportant la diminution de la sélectivité avec l'augmentation de la conversion dans la réaction d'ODH des alcanes légers. Cette corrélation met en évidence le problème principal pour la mise au point d'un catalyseur actif et en même temps sélectif pour oxyder des alcanes légers [2].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la sélectivité en fonction de la conversion sur les catalyseurs NiNbO. Les bonnes performances catalytiques de ces solides les rendent très intéressants pour une étude détaillée de leurs propriétés catalytiques. Des tests à différents temps de contact ont été réalisés sur les catalyseurs  $Ni_{0,93}Nb_{0,07}$  et  $Ni_{0,97}Nb_{0,03}$  à une température de 350°C pour étudier l'évolution de la sélectivité en fonction de la conversion. Le mélange réactionnel utilisé était le même que précédemment. Pour faire varier la conversion, nous avons changé le débit total de gaz (30-150 mL.min<sup>-1</sup>) et la masse de catalyseur (0,15-0,74g). Les résultats obtenus pour les catalyseurs  $Ni_{0,93}Nb_{0,07}$  et  $Ni_{0,97}Nb_{0,03}$  sont présentés sur la figure V.14.

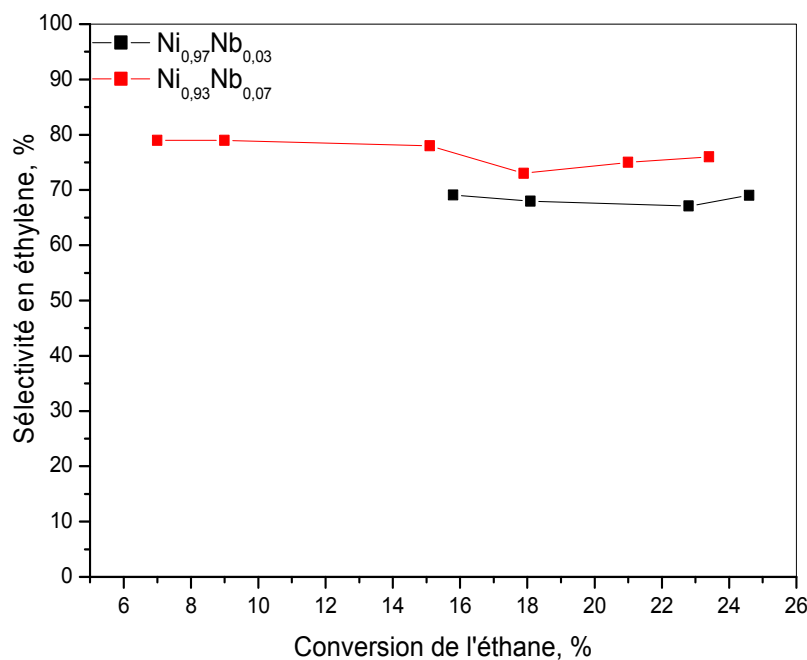


Figure V.14. Evolution de la sélectivité en fonction de la conversion sur les catalyseurs Ni<sub>0,93</sub>Nb<sub>0,07</sub> et Ni<sub>0,97</sub>Nb<sub>0,03</sub> à 350°C.

L'augmentation de la conversion de 7 à 23% sur le catalyseur Ni<sub>0,93</sub>Nb<sub>0,07</sub> n'a pas influencé la sélectivité qui a gardé une valeur constante. La stabilité de la sélectivité en fonction de la conversion, observée également sur le catalyseur Ni<sub>0,97</sub>Nb<sub>0,03</sub>, est une propriété très importante pour les solides NiNbO. Elle permet d'augmenter la conversion sans effet négatif sur la sélectivité, ce qui permet d'augmenter le rendement en éthylène. La stabilité de la sélectivité en fonction de la conversion est très rarement observée dans la réaction d'ODH des alcanes légers. Elle a été déjà rapportée par Lemonidou et al [1]. pour les catalyseurs NiNbO. Ces auteurs expliquent cette stabilité par une très grande différence de réactivité de l'éthane sur les catalyseurs étudiés, par rapport à l'éthylène dans les domaines de température et de conversion étudiés.

### V.3.2. Les catalyseurs contenant du Zr, Co ou Ti

Les bonnes performances catalytiques de NiO dopé par le niobium rapportées dans la littérature et confirmées dans la première partie de cette étude nous ont amené à étudier l'effet d'autres éléments [1]. Dans cette deuxième partie de l'étude, nous avons essayé de trouver des éléments permettant d'améliorer les performances catalytiques de NiO. Notre choix s'est porté sur Zr, Co et Ti car les rayons ioniques de ces éléments sont proches de celui de Ni<sup>2+</sup> [10] et ainsi, la formation de solutions solides est possible. Le dopage simultané

par Nb et Zr ou Nb et Ti a également été étudié pour voir l'influence de la présence de plusieurs éléments sur le comportement catalytique.

### V.3.2.1. Les catalyseurs contenant du zirconium

Les catalyseurs suivants ont été étudiés :  $\text{Ni}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}$ ,  $\text{Ni}_{0,73}\text{Nb}_{0,12}\text{Zr}_{0,15}$ ,  $\text{Ni}_{0,84}\text{Nb}_{0,12}\text{Zr}_{0,05}$ ,  $\text{Ni}_{0,83}\text{Nb}_{0,05}\text{Zr}_{0,12}$ ,  $\text{Ni}_{0,83}\text{Nb}_{0,08}\text{Zr}_{0,09}$  et  $\text{Ni}_{0,9}\text{Nb}_{0,05}\text{Zr}_{0,05}$ . Les analyses par diffraction de rayons X de ces catalyseurs ont révélé la présence de la phase cristalline NiO cubique (Fm $\bar{3}m$  ; JCPDS 004-0835) ou rhomboédrique (R $\bar{3}c$  ; JCPDS 044-1159) et d'une phase amorphe dans tous les échantillons (Figure V.15).

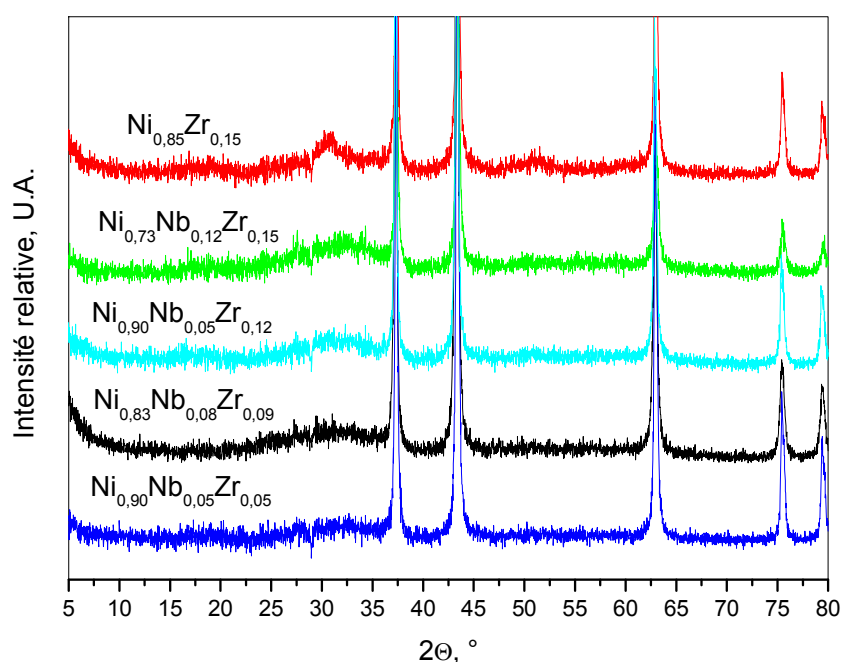


Figure V.15. Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs contenant du zirconium.

La présence de  $\text{ZrO}_2$  de structure tétragonale (JCPDS : 27-0997) a également été observée à partir de 10% de zirconium. Le paramètre de maille et la taille des cristallites calculés ainsi que la surface spécifique mesurée pour les différents catalyseurs sont présentés dans le tableau V.7: L'écart type sur les valeurs calculées du paramètre de maille est inférieur ou égal à 0.0002 nm.

Chapitre V: Les catalyseurs à base d'oxyde de nickel dopés par Nb, Co, Zr ou Ti

Tableau V.7 : Paramètre de maille, taille de cristallites et surface spécifique des catalyseurs contenant du zirconium.

Catalyseur	Paramètre de maille, (nm)	Taille de cristallites, (nm)	Surface spécifique, (m <sup>2</sup> /g)
Ni <sub>0,85</sub> Zr <sub>0,15</sub>	0,4180	25	57
Ni <sub>0,90</sub> Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,05</sub>	0,4179	27	44
Ni <sub>0,83</sub> Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,12</sub>	0,4179	23	n.d.
Ni <sub>0,83</sub> Nb <sub>0,08</sub> Zr <sub>0,09</sub>	0,4178	22	86
Ni <sub>0,83</sub> Nb <sub>0,12</sub> Zr <sub>0,05</sub>	0,4179	19	95
Ni <sub>0,73</sub> Nb <sub>0,12</sub> Zr <sub>0,15</sub>	0,4179	20	109

n.d. : non déterminé.

Les paramètres de maille déterminés à partir des analyses DRX sont identiques à celui de NiO pur ce qui indique à priori l'absence de solution solide. Ainsi, il semble que le zirconium soit présent comme le niobium sous la forme d'une phase amorphe. Cette dernière commence à cristalliser à une teneur en zirconium de l'ordre de 10 %. La surface spécifique augmente fortement avec la quantité de niobium comme dans les catalyseurs sans zirconium. La présence de zirconium augmente également la surface spécifique mais d'une manière beaucoup moins significative que le niobium. Les résultats de tests catalytiques obtenus dans la réaction d'ODH de l'éthane sur les catalyseurs contenant du zirconium sont présentés dans le tableau V. 8.

Tableau V.8 : Résultats de tests catalytiques : conversion X, sélectivité en éthylène S, rendement R et énergie apparente d'activation Ea dans la réaction d'ODH de l'éthane à 350°C sur les catalyseurs contenant du zirconium.

Catalyseur	X, %	S, %	R, %	Ea, kJ.mol <sup>-1</sup>
Ni <sub>0,85</sub> Zr <sub>0,15</sub>	24	55	13,2	69
Ni <sub>0,90</sub> Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,05</sub>	19	72	13,7	78
Ni <sub>0,83</sub> Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,12</sub>	10	70	7	69
Ni <sub>0,83</sub> Nb <sub>0,08</sub> Zr <sub>0,09</sub>	30	68	20,4	75
Ni <sub>0,83</sub> Nb <sub>0,12</sub> Zr <sub>0,05</sub>	25	80	20	55
Ni <sub>0,73</sub> Nb <sub>0,12</sub> Zr <sub>0,15</sub>	24	81	19,4	74
Ni <sub>0,88</sub> Nb <sub>0,12</sub>	26	78	20,3	64
Ni <sub>0,97</sub> Nb <sub>0,03</sub>	22	68	15	71
Ni <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub>	33	78	25,7	60



Les catalyseurs  $\text{Ni}_{0,83}\text{Nb}_{0,12}\text{Zr}_{0,05}$  et  $\text{Ni}_{0,83}\text{Nb}_{0,12}\text{Zr}_{0,15}$  ont montré des valeurs de conversion et de sélectivité égales à celles obtenues sur  $\text{Ni}_{0,88}\text{Nb}_{0,12}$ . En faisant cette comparaison, il faut rappeler que la quantité de niobium dans ces solides est proche de la quantité trouvée comme optimale dans les catalyseurs  $\text{NiNbO}$  (15% de niobium). D'autre part, les propriétés catalytiques des solides  $\text{Ni}_{0,90}\text{Nb}_{0,05}\text{Zr}_{0,05}$ ,  $\text{Ni}_{0,83}\text{Nb}_{0,05}\text{Zr}_{0,12}$  et  $\text{Ni}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$  montrent que l'ajout de zirconium a un effet négatif sur la conversion. La sélectivité ne dépend pas de la quantité de zirconium et sa valeur est la même pour les trois catalyseurs comparés. La différence dans l'effet du zirconium et du niobium au cours du dopage est nettement visible dans la comparaison des propriétés catalytiques des solides  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  et  $\text{Ni}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}$ . La conversion sur le catalyseur contenant du niobium est de 33 % tandis qu'en présence de zirconium, elle n'atteint que 24 %. Néanmoins avec 24 %, on observe toujours un effet positif par rapport à l'oxyde de nickel pur sur lequel la conversion n'est que de 12 %. La sélectivité obtenue sur le catalyseur dopé au zirconium est plus basse que celle du solide contenant du niobium mais toujours supérieure à celle obtenue sur l'oxyde pur. Le zirconium ne formant pas de solution solide avec le nickel, on peut penser qu'il agit selon le même principe que le niobium, en isolant les sites actifs en surface de  $\text{NiO}$ .

En conclusion, il apparaît que le zirconium a un effet bénéfique sur la sélectivité et la conversion similaire à celui du niobium mais moins important. Lorsque le zirconium est ajouté conjointement au niobium, il n'apporte pas d'effet positif supplémentaire.

#### V.3.2.2. Les catalyseurs contenant du Cobalt

$\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  ont un même degré d'oxydation et des rayons ioniques similaires [10]. Cette similitude est favorable à la formation d'une solution solide  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$  et une telle solution solide a été mise en évidence sur toute la plage de composition du mélange d'oxydes [24]. Afin d'étudier l'influence du cobalt sur les performances catalytiques des catalyseurs  $\text{NiNbO}$ , nous avons préparé les catalyseurs suivants :  $\text{Ni}_{0,73}\text{Nb}_{0,16}\text{Co}_{0,11}$ ,  $\text{Ni}_{0,81}\text{Nb}_{0,07}\text{Co}_{0,12}$ ,  $\text{Ni}_{0,86}\text{Nb}_{0,09}\text{Co}_{0,05}$ ,  $\text{Ni}_{0,83}\text{Nb}_{0,13}\text{Co}_{0,04}$ ,  $\text{Ni}_{0,87}\text{Nb}_{0,06}\text{Co}_{0,07}$  et  $\text{Ni}_{0,86}\text{Nb}_{0,04}\text{Co}_{0,10}$ . La présence d'une phase isomorphe de  $\text{NiO}$  (JCPDS 47-1049) a été observée pour tous les solides :  $\text{Ni}_{0,87}\text{Nb}_{0,06}\text{Co}_{0,07}$ ,  $\text{Ni}_{0,86}\text{Nb}_{0,04}\text{Co}_{0,10}$  et  $\text{Ni}_{0,81}\text{Nb}_{0,07}\text{Co}_{0,12}$  contiennent également une phase de type spinelle  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (JCPDS 20-0781). La formation de cette dernière phase est vraisemblablement liée soit à une hétérogénéité du solide précurseur, précipité lors de la synthèse, soit à un effet spécifique du niobium sur la formation de la solution solide; un rapport  $\text{Co/Nb}$  élevé semblant favoriser la formation de cette phase. Les diffractogrammes de rayons X des catalyseurs sont présentés sur la Figure V. 16.

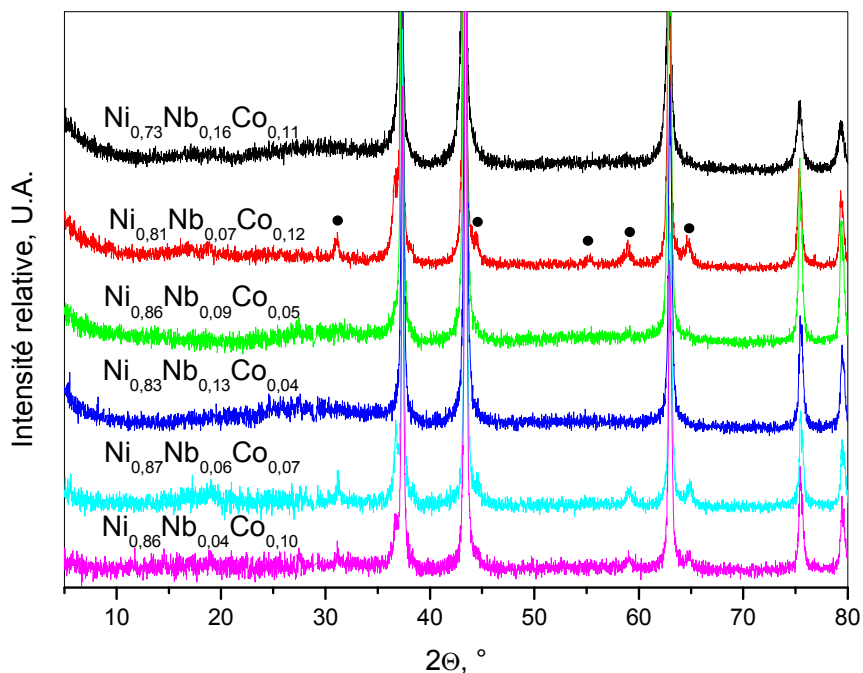


Figure V.16. Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs contenant du Co. La position des raies correspondant à la phase  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  est repérée par des ronds noirs.

Nous avons calculé la taille des cristallites pour étudier sa variation en fonction des teneurs en cobalt et niobium. La taille des cristallites dépend essentiellement de la quantité de niobium tandis que la quantité de cobalt ne l'influence pas de manière significative.

Les surfaces spécifiques mesurées et les tailles des cristallites pour les différents catalyseurs sont présentées dans le tableau V.9. La variation de la surface spécifique suit celle de la taille des cristallites de  $\text{NiO}$ . Par contre, la présence de la phase  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  dans les catalyseurs fait diminuer la surface spécifique comme le faisait la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dans les catalyseurs  $\text{NiNbO}$ .

Tableau V.9 : Surface spécifique et taille des cristallites des catalyseurs contenant du cobalt.

Catalyseur	Surface spécifique, ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taille des cristallites, (nm)
$\text{Ni}_{0,73}\text{Nb}_{0,16}\text{Co}_{0,11}$	74	16
$\text{Ni}_{0,81}\text{Nb}_{0,07}\text{Co}_{0,12}$	38	26
$\text{Ni}_{0,86}\text{Nb}_{0,09}\text{Co}_{0,05}$	44	33
$\text{Ni}_{0,83}\text{Nb}_{0,13}\text{Co}_{0,04}$	63	30
$\text{Ni}_{0,87}\text{Nb}_{0,06}\text{Co}_{0,07}$	36	37
$\text{Ni}_{0,86}\text{Nb}_{0,04}\text{Co}_{0,10}$	24	38

Nous avons étudié les propriétés catalytiques des catalyseurs contenant du cobalt pour les comparer avec celles des catalyseurs NiNbO (tableau V.10).

Tableau V.10. Résultats des tests catalytiques : conversion X, sélectivité S, rendement R, énergie d'activation Ea et vitesse intrinsèque de transformation de l'éthane  $V_{C_2H_6}$  dans la réaction d'ODH de l'éthane à 350°C sur les catalyseurs contenant du cobalt.

Catalyseur	X, %	S, %	R, %	Ea, kJ.mol <sup>-1</sup>
Ni <sub>0,73</sub> Nb <sub>0,16</sub> Co <sub>0,11</sub>	36	38	13,7	80
Ni <sub>0,81</sub> Nb <sub>0,07</sub> Co <sub>0,12</sub>	45	35	15,8	70
Ni <sub>0,86</sub> Nb <sub>0,09</sub> Co <sub>0,05</sub>	33	63	20,8	73
Ni <sub>0,83</sub> Nb <sub>0,13</sub> Co <sub>0,04</sub>	30	68	20,4	64
Ni <sub>0,87</sub> Nb <sub>0,06</sub> Co <sub>0,07</sub>	25	56	14	62
Ni <sub>0,86</sub> Nb <sub>0,04</sub> Co <sub>0,10</sub>	25	40	10	59
Ni <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub>	33	78	25,7	60

La comparaison des propriétés catalytiques des différents solides est assez difficile à faire car les rapports Ni/Co et (Ni+Co)/Nb varient simultanément. Néanmoins, on peut constater que le catalyseur le plus sélectif contenant du cobalt est le solide Ni<sub>0,83</sub>Nb<sub>0,13</sub>Co<sub>0,04</sub> qui contient la quantité la plus faible de Co et le plus de Nb alors que le plus actif est celui contenant le plus de cobalt Ni<sub>0,81</sub>Nb<sub>0,07</sub>Co<sub>0,12</sub>. La comparaison des sélectivités des catalyseurs Ni<sub>0,81</sub>Nb<sub>0,07</sub>Co<sub>0,12</sub> et Ni<sub>0,87</sub>Nb<sub>0,06</sub>Co<sub>0,07</sub> dont les quantités en Nb sont très proches montre que le cobalt a une influence néfaste sur la sélectivité. En conclusion, le cobalt qui se substitue au nickel a un effet légèrement positif sur la conversion mais très négatif sur la sélectivité en éthylène.

### V.3.2.3. Les catalyseurs contenant du titane

L'étude de l'oxyde de nickel dopé par le titane a déjà été rapportée par Wu et al. [31]. Les auteurs ont observé une forte interaction entre NiO et TiO<sub>2</sub> résultant en une forte amélioration des propriétés catalytiques. Nous avons préparé les catalyseurs Ni<sub>0,92</sub>Ti<sub>0,08</sub> et Ni<sub>0,785</sub>Nb<sub>0,14</sub>Ti<sub>0,075</sub> pour comparer l'influence du titane sur le comportement catalytique de l'oxyde de nickel et du catalyseur NiNbO. Leurs diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la Figure V.17.

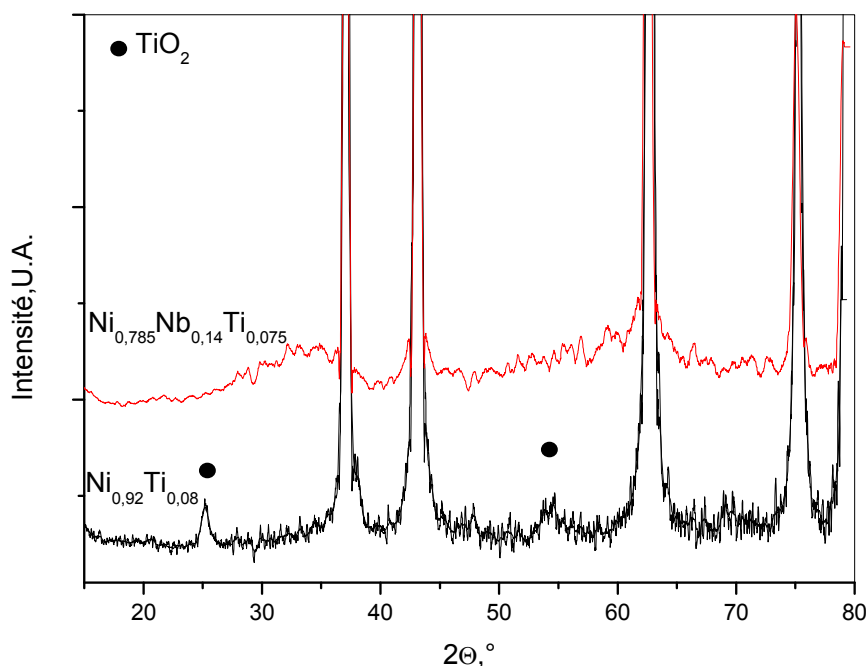


Figure V.17. Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs contenant du titane. La position des raies correspondant à la phase  $\text{TiO}_2$  (type rutile) est repérée par des ronds noirs.

Les analyses DRX du catalyseur  $\text{Ni}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}$  mettent en évidence la présence des phases cristallisées  $\text{NiO}$ , de structure  $\text{Fm}3\text{m}$  (JCPDS 004-0835) et  $\text{TiO}_2$  rutile. Dans le cas du catalyseur  $\text{Ni}_{0,785}\text{Nb}_{0,14}\text{Ti}_{0,075}$ , les résultats d'analyse DRX montrent la formation d'une phase amorphe. Aucune formation de  $\text{TiO}_2$  cristallisé n'est observée et l'on peut penser qu'une solution solide  $\text{TiNbO}$  amorphe se forme. Les surfaces spécifiques mesurées des solides  $\text{Ni}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}$  et de  $\text{Ni}_{0,785}\text{Nb}_{0,14}\text{Ti}_{0,075}$  sont supérieures à celles des solides équivalent sans titane, ce qui semble montré que le titane a un effet comparable à celui du niobium quand il est ajouté seul ou en plus du niobium (tableau V.11).

Tableau V.11: Surfaces spécifiques des catalyseurs contenant du titane.

Catalyseur	Surface spécifique, ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\text{Ni}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}$	27
$\text{Ni}_{0,785}\text{Nb}_{0,14}\text{Ti}_{0,075}$	91

Les propriétés catalytiques des catalyseurs  $\text{Ni}_{0,785}\text{Nb}_{0,14}\text{Ti}_{0,075}$  et  $\text{Ni}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}$  sont présentées dans le Tableau V.12.

Tableau V.12 : Résultats de test catalytiques : conversion X, sélectivité en éthylène S, rendement R et énergie d'activation Ea dans la réaction d'ODH de l'éthane à 350°C sur les catalyseurs  $\text{Ni}_{0,78}\text{Nb}_{0,14}\text{Ti}_{0,08}$  et  $\text{Ni}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}$ .

Catalyseur	X, %	S, %	R, %	Ea, kJ.mol <sup>-1</sup>
NiO	12	31	3,7	78
$\text{Ni}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}$	26	63	16,4	74
$\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$	22	75	16,5	64
$\text{Ni}_{0,78}\text{Nb}_{0,14}\text{Ti}_{0,08}$	23	73	16,8	74
$\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$	33	78	25,7	60

L'ajout de titane à l'oxyde de nickel améliore la sélectivité de manière similaire au niobium mais de façon légèrement moins forte. La présence conjointe de Nb et Ti diminue l'activité catalytique mais ne permet pas d'améliorer la sélectivité par rapport aux catalyseurs NiNbO. En conclusion, les catalyseurs contenant du titane ne présentent pas d'intérêt à cause de leur composition poly-phasique et de leurs propriétés catalytiques inférieures à celles des catalyseurs NiNbO.

### V.3.3. Etude de la stabilité au cours de temps en conditions réactionnelles des catalyseurs NiNbO et NiNbZrO

La mise au point d'un catalyseur actif et sélectif nécessite aussi l'étude approfondie de sa stabilité en conditions réactionnelles. Nous avons réalisé des tests de stabilité des meilleurs catalyseurs de notre travail.

La stabilité des catalyseurs NiNbO à 350°C a été précédemment étudiée par Lemonidou et al. [1]. Aucun changement des propriétés catalytiques n'avait été signalé au cours des 24 premières heures de test catalytique par ces auteurs. Le but de notre étude a été de vérifier la stabilité des catalyseurs à 380°C. A cette température, le rendement en éthylène est assez élevé pour justifier un développement industriel ce qui n'est pas le cas à 350°C. Pour le test de stabilité, nous avons choisi dans un premier temps le meilleur catalyseur:  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$ . Le test a été réalisé dans les conditions décrites dans le paragraphe II.3.2. La conversion d'oxygène n'a pas dépassé 70% ce qui permet d'éviter la réduction trop profonde de NiO. Le prétraitement standard à 450°C sous  $\text{O}_2$  pendant 30 min a été également réalisé. Les variations de la conversion, de la sélectivité et du rendement observées sont présentées sur la Figure V.18.

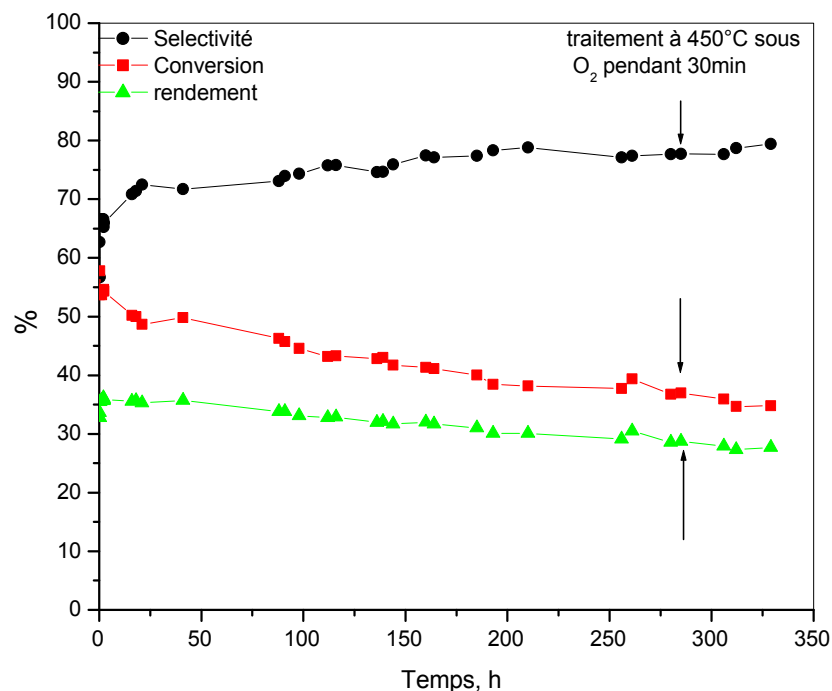


Figure V. 18: Variation de la conversion, de la sélectivité et du rendement en éthylène, en fonction du temps en conditions réactionnelles sur le catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$ , ( $T=380^\circ\text{C}$ ,  $W/F$   $0,54\text{g.s.ml}^{-1}$ ). La flèche repère le traitement à  $450^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$  effectué pour régénérer le catalyseur.

La figure V. 18. met en évidence une désactivation lente mais continue avec une perte de 17 % de conversion au bout de 290 h. La courbe de variation de la sélectivité montre une légère augmentation dans les premières 200 h après lesquelles la valeur se stabilise à 78 %. La courbe du rendement suit la conversion et l'augmentation de la sélectivité ne contre-balance pas la perte d'activité. La désactivation pouvant être liée à la formation de coke à la surface du catalyseur ou à la réduction réversible de ce dernier, nous avons essayé de régénérer le catalyseur par un traitement sous oxygène à  $450^\circ\text{C}$  pendant 30 min. Aucun changement des propriétés catalytiques n'a été observé, la sélectivité et la conversion ont gardé leurs valeurs avant traitement sous oxygène et la désactivation s'est poursuivie.

Pour vérifier si la désactivation observée dépendait de la teneur en niobium, nous avons réalisé un test de stabilité avec un autre catalyseur,  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$ , dans les mêmes conditions opérationnelles. Comme précédemment, la conversion d' $\text{O}_2$  n'a pas dépassé 70 %. Les courbes de variation de la conversion, de la sélectivité et du rendement en éthylène en fonction du temps sont présentées sur la Figure V.19.

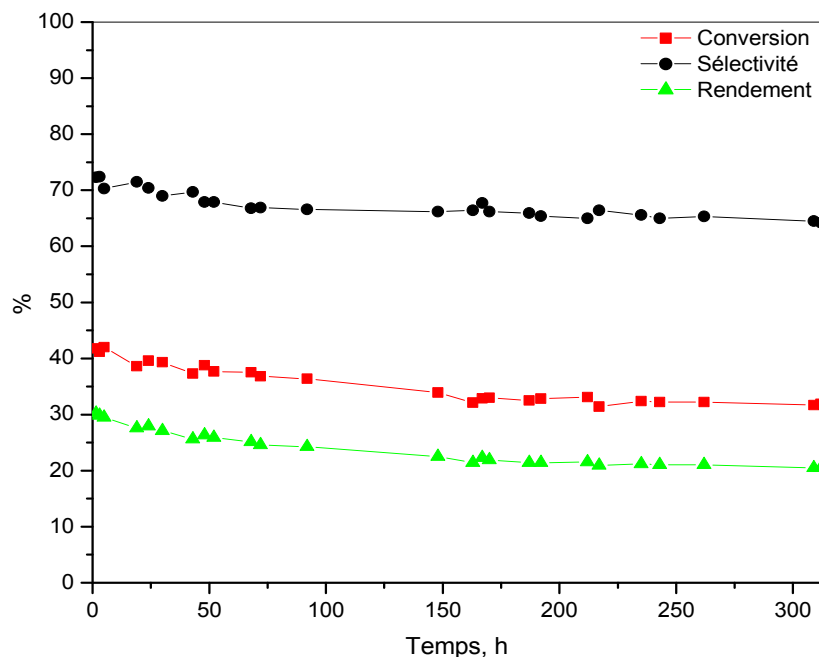


Figure V.19: Variation de la conversion, de la sélectivité et du rendement en éthylène, en fonction du temps en conditions réactionnelles sur le catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  ( $T=380^\circ\text{C}$ ,  $W/F\ 0,54\text{g.s.mil}^{-1}$ ).

Les courbes obtenues montrent que la désactivation des catalyseurs NiNbO a lieu aussi à une teneur plus faible en niobium. La perte de conversion est plus lente avec 9 % de perte après 300 h. La courbe de variation de la sélectivité en fonction du temps montre une légère diminution au début du test mais après 70 h de test, elle reste constante. La désactivation plus lente avec le catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  qu'avec le catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  pourrait s'expliquer par la plus grande taille des particules de NiO et la moindre concentration en oxyde de niobium qui défavorise une interaction entre les deux phases. Dans le paragraphe V.3.2.1., nous avons montré que le catalyseur  $\text{Ni}_{0,83}\text{Nb}_{0,08}\text{Zr}_{0,09}$  présente des propriétés catalytiques très proches de celles du catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$ . Il était donc intéressant de vérifier si la même désactivation qu'avec des catalyseurs NiNbO était observée pour ce catalyseur. Nous avons réalisé un test de stabilité sur le catalyseur  $\text{Ni}_{0,83}\text{Nb}_{0,08}\text{Zr}_{0,09}$  identique aux précédents. L'évolution de la conversion, de la sélectivité et du rendement obtenue avec ce catalyseur en fonction du temps est présentée sur la figure V.20.

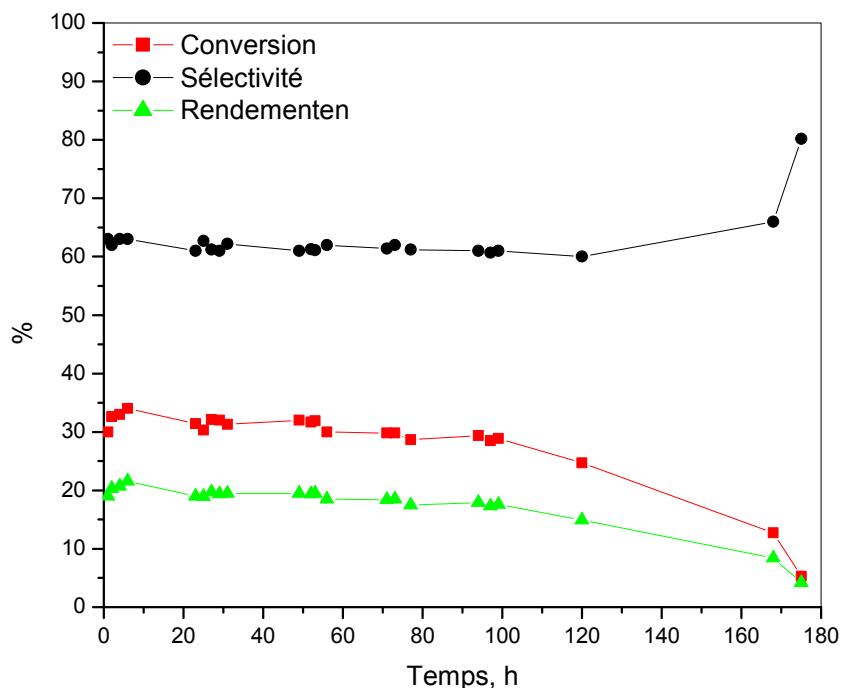


Figure V.20 : Variation de la conversion, de la sélectivité et du rendement en éthylène, en fonction du temps en conditions réactionnelles sur le catalyseur  $\text{Ni}_{0,83}\text{Zr}_{0,09}\text{Nb}_{0,08}$  ( $T=380^\circ\text{C}$ ,  $W/F$   $0,54\text{g.s.ml}^{-1}$ ).

Le test montre une désactivation comparable pendant les 100 premières heures puis une perte de conversion rapide et totale dans les heures qui suivent. Nous avons réalisé un traitement sous oxygène pour essayer de régénérer le catalyseur mais aucun changement dans les performances catalytiques n'a été observé.

#### V.4. Etude des propriétés catalytiques des catalyseurs $\text{NiNbO}$ , $\text{NiNbTiO}$ ; $\text{NiZrO}$ dans la réaction d'ODH du propane

Après avoir confirmé les très bonnes propriétés catalytiques des catalyseurs à base d'oxyde de nickel dans la réaction d'ODH de l'éthane, il était intéressant de voir si les mêmes catalyseurs étaient performants pour la déshydrogénation oxydante du propane. Nous avons donc réalisé des tests catalytiques pour cette réaction à Sofia en Bulgarie. Les conditions de test ont été les mêmes que celles utilisées avec l'éthane : mélange réactionnel :  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2 = 9/9/82\%$   $W/F=0.54$  g.s/mL. La plage de température étudiée a été de  $100^\circ\text{C}$  entre 250 et  $350^\circ\text{C}$ . Les résultats catalytiques sont présentés dans le tableau V.13.



Tableau V.13. Propriétés catalytiques des catalyseurs NiNbO, NiNbTiO ; NiZrO dans la réaction d'ODH du propane à 300°C.

Catalyseur	X, %	S, %	R, %	Ea, kJ/mol	$V_{C_3H_8}$ , $\text{mol}/(\text{s.m}^2).10^{-8}$
Ni <sub>0.92</sub> Nb <sub>0.08</sub>	15	20	3	71	1.46
Ni <sub>0.87</sub> Nb <sub>0.13</sub>	6	36	2.16	70	0.38
Ni <sub>0.85</sub> Zr <sub>0.15</sub>	9	35	3.15	65	0.78
Ni <sub>0.78</sub> Nb <sub>0.14</sub> Ti <sub>0.08</sub>	5	52	2.6	62	0.28

Nous avons observé à 300°C une sélectivité en propylène très basse sur tous les catalyseurs. Cette sélectivité baisse lorsque la température augmente. Ces résultats rendent les catalyseurs intéressants dans la réaction d'ODH du propane et des études plus détaillées n'ont pas été réalisées.

## Conclusion

L'étude des catalyseurs NiNbO présentée dans ce chapitre a confirmé les très bonnes propriétés catalytiques de ces catalyseurs et l'effet positif du niobium à la fois sur la conversion et la sélectivité en éthylène des catalyseurs. La caractérisation des catalyseurs n'a pas montré la formation de solution solide étendue comme celle proposée par Lemonidou et al. [1]. Par contre, l'existence de deux phases différentes NiO cristallisée et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe a été mise en évidence.

La mise en relation des caractérisations physico-chimiques avec les résultats catalytiques montre que l'effet du niobium sur les propriétés catalytiques a deux origines : une à faible teneur jusqu'à 3-7% et l'autre, à forte teneur.

A faible teneur, on constate que le niobium diminue l'activité des catalyseurs et augmente la sélectivité en éthylène. Ceci peut être du à une interaction entre l'oxyde de niobium et l'oxyde de nickel à la surface de l'oxyde de nickel qui diminue le nombre de sites actifs (O). Ces sites sont aussi des sites d'oxydation totale y compris pour les produits de la réaction. La diminution de leur concentration à la surface de l'oxyde de nickel ainsi que leur dispersion a donc un effet positif sur la sélectivité en éthylène.

A forte teneur, la vitesse intrinsèque ne diminue plus et reste constante comme la sélectivité en éthylène. Par contre, la taille des particules d'oxyde de nickel continue de diminuer et

donc on observe une augmentation de la conversion à quantité égale de catalyseur. Ceci explique pourquoi les meilleurs rendements sont obtenus pour le catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$ . Lorsque la teneur en niobium est plus élevée, une autre phase est formée par réaction entre les oxydes de niobium et nickel qui influence négativement les propriétés catalytiques et texturales des catalyseurs.

L'ajout des éléments Zr, Co et Ti à l'oxyde de nickel conjointement ou non au niobium n'entraîne pas la formation de solutions solides étendues dans les catalyseurs sauf dans les catalyseurs contenant du cobalt, pour lesquels il est connu que NiO et CoO forment une telle solution solide. Dans la majorité des cas, on note la présence dans les catalyseurs de phases supplémentaires riches en dopant. Les résultats des tests catalytiques montrent que les solides NiNbO présentent les meilleures propriétés catalytiques parmi tous les solides étudiés. De ce point de vue, une étude plus approfondie des autres types de catalyseurs ne présente pas d'intérêt.

L'étude de la stabilité des catalyseurs NiNbO et NiNbZrO en conditions réactionnelles a montré que les catalyseurs se désactivaient progressivement. Cette désactivation ne semble pas être fortement liée à la quantité de dopant; la désactivation des catalyseurs  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  étant similaire à celle de  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$ . D'autre part, le test de stabilité de  $\text{Ni}_{0,83}\text{Nb}_{0,08}\text{Zr}_{0,09}$  met en évidence une désactivation rapide et totale qui n'a pas été observée dans les deux cas précédents. Les tentatives de régénération des catalyseurs sous oxygène sont restées sans succès et la désactivation ne peut pas être attribuée à un cokage.

Deux questions importantes restent posées :

- Quel est le rôle du niobium et d'une interaction éventuelle des phases identifiées entre elles sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs?
- Quelle est la nature des transformations des catalyseurs conduisant à la désactivation ?

Nous avons essayé de répondre à ces deux questions respectivement dans les chapitres suivants VI et VII.

## **Bibliographie**

1. E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 237 (2006) 162.

2. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113.
3. X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 180 (2002) 293.
4. K.I. Nakamura, T. Miyake, T. Konishi, T. Suzuki, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 260 (2006) 144.
5. Y. He, Y. Wu, T. Chen, W. Weng, H. Wan, *Catal. Comm.* 7 (2006) 268.
6. E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 231 (2005) 159.
7. G.I. Panov, K.A. Dubkov, E.V. Starokon, *Catal.Today* 117 (2006) 148.
8. M. Abon, J.M. Herrmann, J.C. Volta, *Catal.Today* 71 (2001) 121.
9. J.M.M. Millet, *Catal. Today* 28 (2006) 83.
10. Data base of ionic radii; <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
11. E.F. Funkenbusch, B. Cornilsen, *Solid State Comm.* 40 (1981) 707.
12. R.E. Dietz, G.I. Parisot, A.E. Mexner, *Physical review B*, Vol. 4, num. 7, 1971.
13. N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, *J. Phys. Conference Series* 93 (2007) 12039.
14. R. Brayner, F. Bozon-Verduraz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1457.
15. J.-M. Jehng, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7373.
16. F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *Solid State Ionics* 45 (1991) 201.
17. S. Oswald, W. Bruckner *Surf. and Interf. Anal.* 36 (2004) 17.
18. N.H. Batis, P. Delichere, H. Batis, *Appl. Catal. A:General* 282 (2005)173.
19. K.S. Lee, H.J. Koo, K.H. Ham, W.S. Ahn, *Bull. Korean Chem. Soc.* 16 (1995)164.
20. M.W. Roberts, R.T.C. Smart, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 80 (1984) 2957.
21. M.Tomellini, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1988) 3501.
22. M.S.P. Francisco, R.Landers, Y. Gushikem, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2432.
23. A.R. Gonzalez-Elipe, J.P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera, *Phys. Chem.* 96 (1992) 3080.
24. G.I. Panov, K.A. Dubkov, E.V. Starokon, *Catal.Today* 117 (2006) 148.
25. F. Trifiro, P. Centola, I. Pasquon, *J. Catal.* 10 (1968) 86.
26. K. Tarama, S. Teranishi, S. Yoshida, N. Tomura, *Proc. 3rd Int. Cong. Catal.* 1 (1964) 282.
27. M. Che, A.J. Tench, *Adv. Catal.* 31 (1982) 77.
28. M. Che, A.J. Tench, *Adv. Catal.* 32 (1983) 1.
29. M. Iwamoto, Y. Yoda, M. Egashira, T. Seiyama, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1989.
30. M. Iwamoto, Y. Yoda, N. Yamazoe, T. Seiyama, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 2564.
31. Y. Wu, T. Wu, Y. He, W. Weng, H. Wan, *Surf. Rev. and letters* 14 (2007) 611.

## VI. Les catalyseurs NiO pur et Nb supporté sur NiO.

### VI.1. Introduction

L'étude de la nature de la phase active est importante pour l'amélioration et l'optimisation des catalyseurs NiNbO. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'on n'observait pas de solution solide étendue entre les oxydes de nickel et de niobium contrairement à ce qui avait été proposé dans la littérature [1]. Par contre, nous avons mis en évidence la présence des phases NiO cristallisé et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe. Il était donc intéressant de comprendre le rôle du niobium et de l'interaction des phases identifiées entre elles sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs. L'étude des solides NiNbO, présentée dans le paragraphe V.3.1, qui a montré la variation simultanée de la teneur en niobium et des paramètres texturaux n'a pas permis d'évaluer l'influence des deux paramètres indépendamment l'un de l'autre. Pour mieux comprendre le rôle du niobium, nous avons donc préparé et analysé des catalyseurs à base de niobium supporté sur oxyde de nickel. En parallèle, l'influence du précurseur oxalato-niobate d'ammonium utilisé pour la synthèse des catalyseurs et en particulier des ions oxalates sur l'oxyde de nickel a été étudiée.

### VI.2. Synthèse des catalyseurs

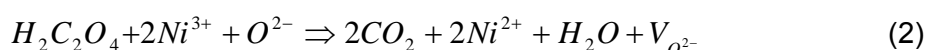
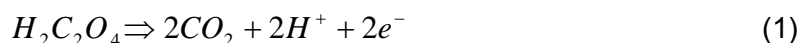
L'oxyde de nickel a été préparé selon la méthode décrite dans le paragraphe V.2. L'acide oxalique a été utilisé pour ajouter des quantités variables d'oxalates dans la solution de préparation sans ajout de niobium. Trois échantillons ont été préparés avec des rapports  $r = \text{Ni}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  de 3/1, 2/1 et 1/1. Ces solides seront nommés NiO-A.O.-r. L'oxyde de nickel a été préparé également par décomposition du nitrate de nickel à 450°C sous un débit d'air de 50 mL.min<sup>-1</sup> pendant 5h. Ce catalyseur sera nommé NiO standard.

La synthèse du catalyseur de niobium supporté a été réalisée par imprégnation en excès de solvant d'un oxyde de nickel (NiO-A.O.-2/1) préalablement synthétisé. La quantité d'oxyde de niobium supporté a été de 0,8% en poids ce qui correspond approximativement à un rapport cationique Ni/Nb de surface de 10. La préparation a été réalisée par la méthode d'imprégnation en excès: 0,05g de (NH<sub>4</sub>)NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O a été

mis en solution dans 20mL d'H<sub>2</sub>O à température ambiante puis une quantité de 1g de NiO a été ajoutée à la solution. La suspension formée a été maintenue 1h sous agitation à température ambiante. L'eau a ensuite été évaporée sous agitation à 70°C. Le solide obtenu a été séché et calciné sous air à 450°C pendant 5 h. Le catalyseur préparé par cette méthode sera nommé Nb/NiO.

### VI.3. Caractérisations physico- chimiques.

Les catalyseurs NiO préparés par différentes méthodes ont été étudiés pour évaluer l'influence de la présence de l'acide oxalique dans la solution au cours de la synthèse. L'acide oxalique, au cours de sa décomposition thermique, libère deux électrons (équation 1) qui vont réduire son environnement, c'est-à-dire des ions Ni<sup>+3</sup> en Ni<sup>2+</sup> (équation 2) et éventuellement en Ni<sup>0</sup>.



Cette réduction est très importante car en considérant le mécanisme de formation des espèces actives O<sup>-</sup>, présenté dans le paragraphe V.1., équations (1) et (2), la quantité des ions Ni<sup>+3</sup> est essentielle pour l'activité catalytique des solides.

#### VI.3.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX) et mesures de la surface spécifique

Les analyses par diffraction de rayons X de tous les solides montrent la présence de la phase cubique NiO (JCPDS 004-0835). Dans le catalyseur NiO-A.O.-1/1, nous avons observé, en plus, la présence de nickel métallique. La quantité d'acide oxalique ajoutée est très importante et sa décomposition entraîne probablement une réduction des ions Ni<sup>3+</sup> en Ni<sup>2+</sup> puis des ions Ni<sup>2+</sup> en Ni<sup>0</sup>. Le catalyseur contenant du nickel métallique ne présentant pas d'intérêt du point de vue catalytique, nous n'avons pas caractérisé ce solide en détail. Les analyses par diffraction de rayons X du solide Nb/NiO ont montré la présence d'une seule phase cristalline, NiO.

Pour évaluer l'influence de l'acide oxalique sur la texture des catalyseurs, nous avons calculé la taille des cristallites à partir des analyses par diffraction de rayons X. La mesure de la surface spécifique a été également réalisée. Les valeurs de la surface spécifique, du

paramètre de maille et de la taille des cristallites sont présentées dans le Tableau VI.1. L'écart type sur les valeurs calculées du paramètre de maille est inférieur ou égal à 0,0002nm. Les données obtenues pour le catalyseur Nb/NiO sont regroupées dans le même tableau.

Tableau VI.1: Surface spécifique, taille des cristallites et paramètre de maille des catalyseurs NiO standard, NiO-A.O.-r et Nb/NiO.

Catalyseur	Paramètre de maille, (nm)	Taille des cristallites, (nm)	BET mesuré, (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
NiO- standard	0.4180	28	12
NiO-A.O.-3/1	0.4178	16	40
NiO-A.O.-2/1	0.4181	16	44
NiO-A.O.-1/1	n.d.	n.d.	n.d.
Nb/NiO	0.4181	16	44

n.d.: non déterminé.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'effet important de l'ajout d'acide oxalique au cours de la synthèse sur la texture de NiO. Les solides NiO-A.O.-r ont une surface spécifique plus grande et une taille de cristallite plus petite que celles du solide NiO standard. Les résultats obtenus sur les solides NiO-A.O.-3/1 et NiO-A.O.-2/1 sont comparables ce qui tend néanmoins à montrer que cet effet est limité et que l'ajout d'une faible quantité d'acide oxalique est suffisante pour améliorer les paramètres texturaux. Les paramètres de maille des différents oxydes de nickel et du catalyseur Nb/NiO restent constants et ne semblent pas dépendre de la quantité d'acide oxalique ajoutée au cours de la synthèse. Le catalyseur Nb/NiO étant préparé à partir du composé NiO-A.O.-2/1, il présente les mêmes surface spécifique, taille de cristallites et paramètre de maille que ce dernier. L'imprégnation et le traitement thermique réalisé lors de la préparation du catalyseur Nb/NiO n'ont donc pas d'influence sur les paramètres texturaux calculés.

Il est intéressant de noter que la synthèse d'oxyde de nickel de grande surface spécifique a été rapportée dans la littérature [2,3]. Cette synthèse qui se fait par décomposition sous vide de Ni(OH)<sub>2</sub>, permet l'obtention d'une surface spécifique de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> après un traitement thermique à 200°C. Néanmoins, les solides obtenus contiennent une quantité stœchiométrique d'oxygène et en conséquence, ne devrait pas présenter une activité catalytique importante. En revanche, la méthode utilisée pour la préparation des catalyseurs NiO-A.O.-r permet d'une part l'obtention d'une surface spécifique meilleure que celle de NiO standard mais avec en même temps, une forte activité catalytique.

### VI.3.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

Pour caractériser la surface des catalyseurs Nb/NiO et NiO-A.O.-2/1, nous avons effectué des analyses par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure VI.1.

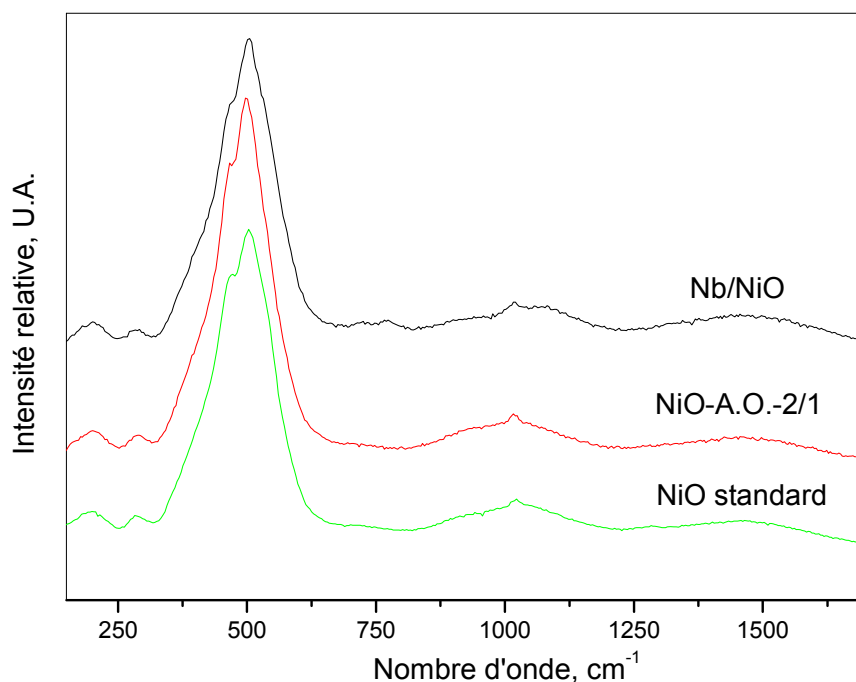


Figure VI.1. Spectres Raman des catalyseurs NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO.

Les bandes à 462, 500, 710, 930 et 1090  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à des modes de vibration de NiO [4,5,6,7], précédemment décrits dans le paragraphe V.3.1.2. La bande à 1480  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à une combinaison de deux magnons (mode 2M) également décrite dans le paragraphe V.3.1.2.

La comparaison entre les spectres des catalyseurs NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO ne montre pas de changement dans la structure du support. Après imprégnation, de petites raies supplémentaires ont été observées vers 765 et 720  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande large vers 980  $\text{cm}^{-1}$  qui se superpose aux bandes à 930 et 1090  $\text{cm}^{-1}$  du support. La bande à 980  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à des vibrations  $\nu$  (Nb=O). Les bandes de faible intensité à 765 et 720  $\text{cm}^{-1}$  sont probablement liées à des vibrations  $\nu$ (Nb-O-Ni) ou  $\nu$ (Nb-O-Nb).

Toutefois, ces bandes sont larges et il est préférable de déshydrater le solide à haute température pour caractériser précisément les espèces niobium supportées. Le catalyseur Nb/NiO a été traité à 450°C sous air afin d'effectuer des spectres Raman de

l'échantillon déshydraté. Toutefois, aucun changement spectral significatif n'a été observé après ce traitement suggérant que la température de traitement était insuffisante bien qu'étant la plus élevée possible puisque correspondant à la température de calcination.

VI.3.3. Caractérisation par spectroscopie photo-électronique de rayons X (XPS) et microscopie électronique à transmission (MET).

Le catalyseur Nb/NiO a été caractérisé par spectroscopie photo-électronique de rayons X. Les niveaux 3s du nickel, 3d du niobium et 1s de l'oxygène ont été analysés. Nous avons déjà montré, au cours de l'étude présentée dans le paragraphe V.3.1.3., que la décomposition du pic d'oxygène est très difficile et la précision n'est pas suffisante pour calculer correctement les quantités relatives des espèces oxygène présentes. Les quantités des espèces oxygène calculées à partir d'une décomposition possible de la bande caractéristique d'oxygène sont néanmoins présentées dans le tableau. V.3.

Tableau VI.2. Quantités des espèces oxygène dans les catalyseurs NiO.A.O.-2/1 et NiO standard évaluées à partir de l'analyse du niveau 1s de l'oxygène.

Catalyseur	Attributions	Quantité, %	Energie de liaison, eV
NiO standard	O <sup>2-</sup> (Ni <sup>+2</sup> )	69	529,3
	O <sup>2-</sup> (Ni <sup>+3</sup> ) ou (OH) <sup>-</sup> ou (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	29	530,9
	O <sup>-</sup> (NiO)	2	532,4
NiO.A.O.-2/1	O <sup>2-</sup> (Ni <sup>+2</sup> )	72	529,4
	O <sup>2-</sup> (Ni <sup>+3</sup> ) ou (OH) <sup>-</sup> ou (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	28	531,0

La présence d'oxygène lié au niobium rend la décomposition de la bande O 1s du catalyseur Nb/NiO encore plus difficile. En considérant la faible précision des calculs, les quantités des différentes espèces oxygène n'ont pas été déterminées.

Par ailleurs, nous avons observé la présence des espèces O<sup>-</sup> dans le solide NiO standard. D'autre part, ces espèces n'ont pas été observées dans le catalyseur NiO.A.O.-2/1. Concernant les analyses du nickel, nous avons rencontré les mêmes difficultés pour la décomposition des pics caractéristiques de Ni<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup> [8]. Les énergies de liaison correspondant aux différentes espèces ont été également listées dans le paragraphe V.3.1.3. Les valeurs du rapport Nb/(Ni+Nb) de surface ont pu être calculées à partir des analyses XPS et ont été comparées aux valeurs de volume déterminées par EDX et par analyse chimique (Tableau VI.3).



Tableau VI.3 : Comparaison des rapports atomiques Nb/(Ni+Nb) de surface (XPS) et de volume (analyse chimique et EDX).

Catalyseur	Nb/(Ni+Nb), XPS	Nb/(Ni+Nb), EDX	Nb/(Ni+Nb), analyse chimique
Nb/NiO	0,025	0,010	0,008

Les valeurs obtenues par analyse chimique et par EDX sont très proches l'une de l'autre et la faible différence provient vraisemblablement de la précision des méthodes. Le rapport Nb/(Ni+Nb) déterminé par analyses XPS paraît plus élevé ce qui est logique, le niobium ayant été déposé en surface de NiO.

Les nombreuses analyses EDX sur l'échantillon du solide Nb/NiO étudié en coupe ont montré une très bonne homogénéité de l'échantillon. Le niobium présent en surface apparaît donc bien dispersé. Aucune phase riche en niobium n'a été observée.

#### VI.3.4. Caractérisation par thermo-désorption d'oxygène

Les solides NiO standard, NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO ont été caractérisés par thermo-désorption d'oxygène. La comparaison des analyses de NiO standard et NiO-A.O.-2/1 permet d'étudier l'influence de la taille de particules (tableaux VI.1.) des solides en absence de niobium sur la température de désorption de l'oxygène. En parallèle, ces analyses montrent également l'influence de l'ajout des ions oxalates en cours de synthèse et la variation de la quantité d'oxygène désorbée, liée à sa présence. Les résultats obtenus de la thermo-désorption d'oxygène sont présentés sur la figure VI.2

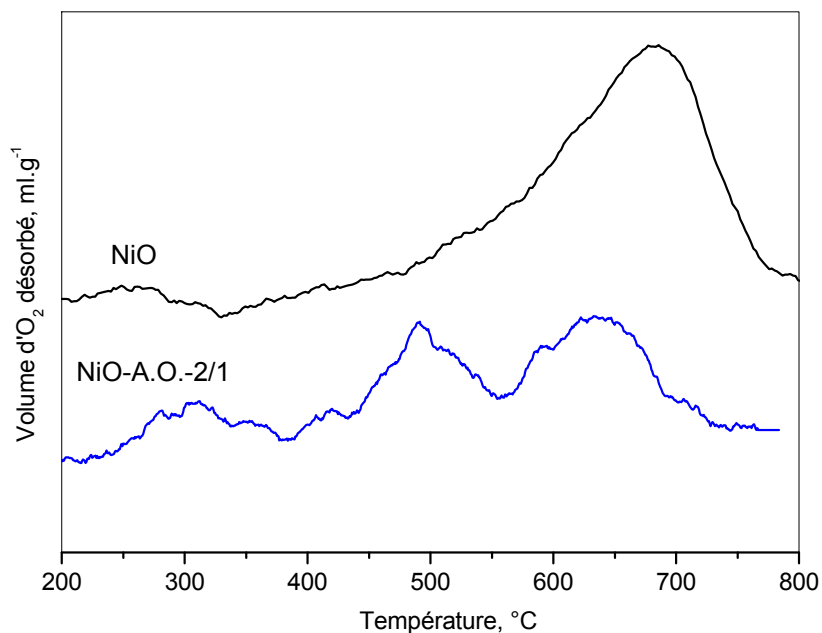


Figure VI.2. Courbes de thermo-désorption d'oxygène des catalyseurs NiO standard et NiO-A.O.-2/1.

Les ions oxalates ajoutés au cours de la synthèse de l'oxyde de nickel modifient de manière importante la quantité totale d'oxygène désorbée et la température de désorption. La comparaison des résultats obtenus (figure VI.2.) montre que la température de désorption des différentes espèces oxygène ( $\delta$ ,  $\gamma$ ) est plus basse dans le cas du solide NiO-A.O.-2/1. Cette variation peut être expliquée par la différence entre les paramètres texturaux des solides (tableaux VI.1) ; la désorption de l'oxygène pouvant être favorisée par l'augmentation de l'énergie de surface lorsque la taille de cristallite diminue.

Les quantités totales de l'oxygène désorbé par unité de masse des catalyseurs NiO standard et NiO-A.O.-2/1 sont très proches l'une de l'autre. Néanmoins, la quantité d'oxygène désorbé du catalyseur NiO-A.O.-2/1 est légèrement plus faible que celle de NiO standard. D'autre part, en considérant la surface spécifique de NiO-A.O.-2/1, quatre fois plus élevée que celle de NiO standard (tableau VI.1.), on peut conclure que la quantité d'oxygène désorbé par unité de surface est beaucoup plus faible dans le cas du catalyseur préparé en présence des ions oxalates.

L'influence du niobium en surface de l'oxyde de nickel sur la température de désorption et sur la quantité d'oxygène désorbé a été également étudiée. Les paramètres texturaux des deux solides sont identiques puisque le solide NiO-A.O.-2/1 a été utilisé pour la préparation du catalyseur Nb/NiO. La caractérisation réalisée ne montre pas de changements significatifs dans la texture de solide après l'imprégnation avec du niobium. Ainsi, les différences dans les analyses TPD sont dues uniquement à la présence de niobium en surface. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure VI.3.

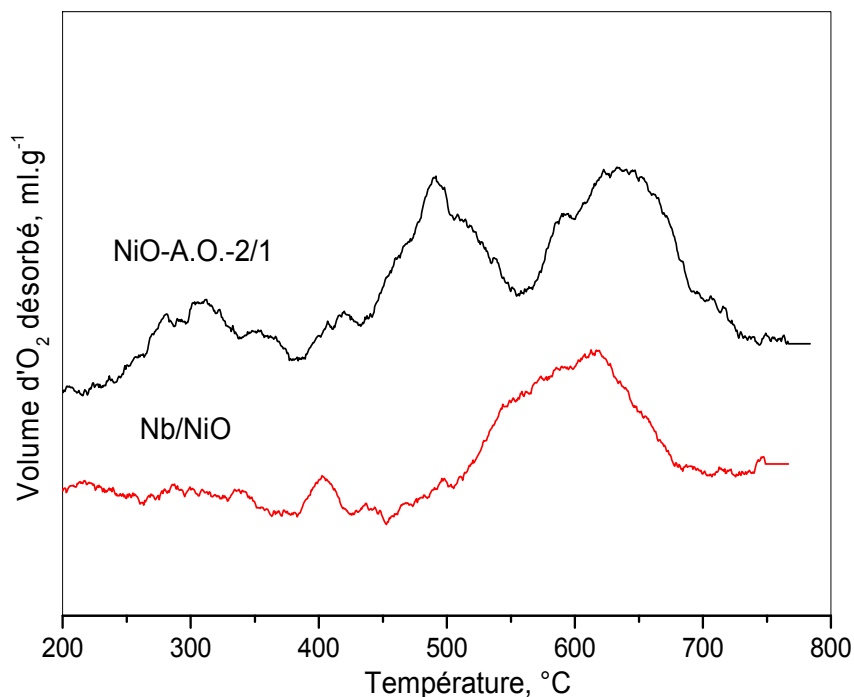


Figure VI.3. Courbes de thermo-désorption d'oxygène des catalyseurs NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO.

La présence de niobium en surface de l'oxyde de nickel entraîne des changements dans les températures de désorption des espèces  $\gamma$  et  $\delta$ . Ainsi, le pic correspondant aux espèces  $\gamma$  [11,12] (paragraphe V.3.1.5.) est déplacé vers des températures plus hautes et ne peut plus être distingué du pic caractéristique des espèces  $\delta$  qui est déplacé vers des températures plus basses. Des espèces de type  $\varepsilon$  désorbant à 720°C semblent présentes sur le catalyseur NiO-A.O.-2/1. La quantité d'oxygène désorbé des catalyseurs Nb/NiO et NiO-A.O.-2/1 a été également calculée (tableau VI.4.)

Tableau VI.4 Volume d'oxygène désorbé des solides NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO.

Catalyseur	Volume d'O <sub>2</sub> désorbé, 10 <sup>-2</sup> ml.g <sup>-1</sup>
NiO-A.O.-2/1	7
Nb/NiO	4

La quantité d'oxygène désorbé du catalyseur Nb/NiO est plus faible que celle du solide NiO-A.O.-2/1. En considérant les paramètres texturaux identiques, cette différence peut être liée uniquement à la présence de niobium en surface.

### VI.3.5. Caractérisation par TPR et TPO

Au cours de l'étude des catalyseurs NiNbO, nous avons observé que la température initiale de réduction des solides coïncide avec la plage de la température de réaction. D'autre part, les analyses TPO réalisées ont montré que la quantité de niobium est très importante pour la vitesse et pour la température de réoxydation. Pour étudier en détail l'influence du niobium en surface de l'oxyde de nickel sur la réduction et sur la réoxydation, les solides NiO et Nb/NiO ont été caractérisés par des analyses TPR et TPO. Les résultats de l'analyse TPR sont présentés sur la figure VI.4. Les conditions expérimentales ont été précédemment rapportées dans le chapitre II.

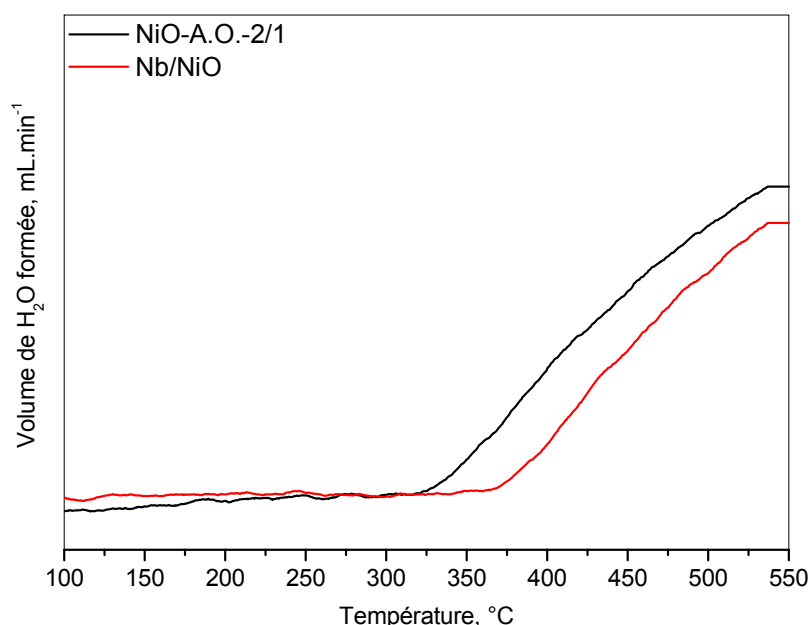


Figure VI.4. Courbes de TPR des catalyseurs NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO.

La température initiale de réduction du catalyseur Nb/NiO est plus élevée que celle du solide NiO-A.O.-2/1. Cette différence pourrait être due au niobium qui protège la surface de l'oxyde de nickel en limitant son accessibilité. Ce phénomène n'a pas été observé dans les catalyseurs NiNbO car dans ce cas le niobium n'est pas dispersé uniquement en surface de l'oxyde de nickel. Le degré de réduction du catalyseur Nb/NiO est plus faible que celui de NiO-A.O.-2/1 et ce phénomène est également lié à la présence de niobium.

Les catalyseurs partiellement réduits lors de l'analyse TPR ont été caractérisés par des analyses TPO (figure VI.5.).

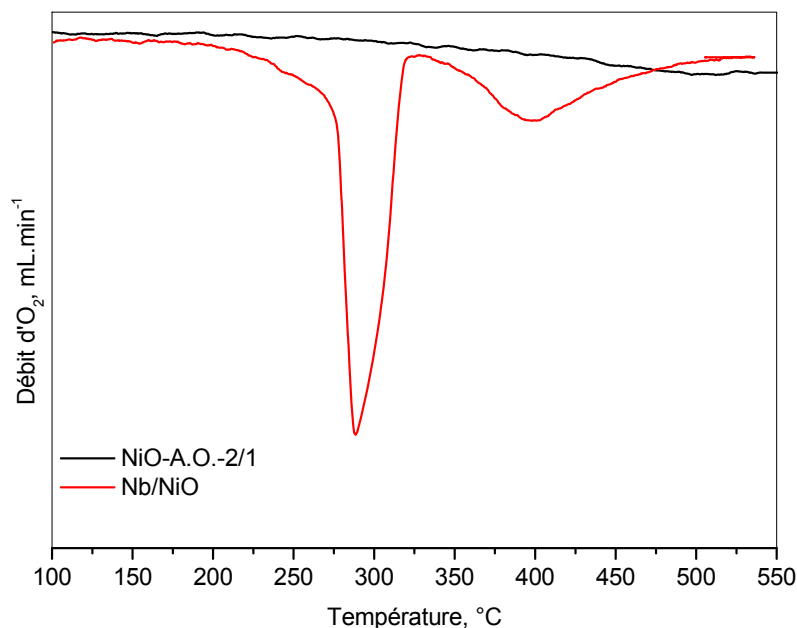


Figure VI.5. Courbes d'oxydation thermo-programmée des catalyseurs NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO.

L'analyse TPO du catalyseur Nb/NiO montre comme pour les catalyseurs NiNbO, deux pics de consommation d'oxygène. Ces pics ont été attribués de la même façon à une réaction avec l'oxyde de nickel sous-stoechiométrique et à la réoxydation des particules de nickel métallique. Ainsi on constate que la courbe de réoxydation obtenue sur le catalyseur Nb/NiO est similaire à celle observée sur les solides NiNbO. D'autre part, la température de réoxydation du catalyseur Nb/NiO est plus basse de celle des catalyseurs NiNbO (paragraphe V.3.1.6) probablement du à une quantité plus grande de niobium en surface.

Nous avons déjà observé (paragraphe V.3.1.6) que la quantité de niobium dans les catalyseurs est très importante pour la température et pour la vitesse de réoxydation. Cette hypothèse est confirmée également par les analyses TPO des solides Nb/NiO et NiO. L'oxyde de nickel pur ne peut pas être réoxydé à température inférieure à 550°C (figure VI.5). La présence de niobium en surface de l'oxyde de nickel facilite et accélère sa réoxydation. Ce rôle du niobium est très important car concernant l'ODH des alcanes légers, la réaction est souvent réalisée par un mécanisme redox (p.ex. Mars et Van Krevelen) [13].

#### VI.4. Etude des propriétés catalytiques

Les solides NiO ont été testés dans la réaction d'ODH de l'éthane pour étudier l'influence de l'ajout de l'acide oxalique au cours de la synthèse. Parallèlement, nous avons étudié

les propriétés catalytiques du solide Nb/NiO pour mieux comprendre le rôle du niobium à la surface de l'oxyde de nickel. Les conditions de test choisies sont les mêmes que celles décrites dans les paragraphes précédents (chapitre V). Les résultats de test obtenus sur les solides NiO et Nb/NiO sont présentés dans le tableau VI.5.

Tableau VI.5: Evolution de la conversion de l'éthane, de la sélectivité et du rendement en éthylène, et de la vitesse intrinsèque de transformation de l'éthane ( $v_{C_2H_6}$ ) à 330°C sur les catalyseurs NiO et Nb/NiO, W/F=0,54g.s/mL.

Catalyseur	X, %	S, %	R, %	BET, m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	$v_{C_2H_6}$ , mol. s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>
NiO- standard	9	31	2,8	12	$3,8.10^{-8}$
NiO-A.O.-3/1	30	38	11,4	40	$3,6.10^{-8}$
NiO-A.O.-2/1	23	39	9	44	$2,6.10^{-8}$
Nb /NiO	5	78	3,9	44	$0,6.10^{-8}$

La comparaison des vitesses intrinsèques de transformation de l'éthane et des sélectivités en éthylène montre un effet négatif de l'acide oxalique sur l'activité et positif sur la sélectivité des catalyseurs. Ces effets peuvent s'expliquer par la réduction d'ions Ni<sup>+3</sup> au cours de la décomposition des ions oxalates, qui amène une diminution de la quantité des espèces O<sup>-</sup> donc du nombre de sites actifs (paragraphe V.1, équations 1 et 2). Ces sites actifs sont moins nombreux mais plus isolés, ce qui a un effet positif sur la sélectivité. Dans le cas du solide Nb/NiO, la présence de niobium en surface fait diminuer fortement la conversion et l'activité intrinsèque du catalyseur mais augmente la sélectivité en éthylène. Cette influence ne peut pas être expliquée par la quantité d'ions oxalates ajoutés lors de l'imprégnation car étant trop faible. En revanche, elle peut s'expliquer par un blocage de sites actifs en surface par le niobium. La bonne dispersion du niobium, observée par MET permet l'isolation des sites actifs, qui résulte en l'amélioration de la sélectivité en éthylène. Des espèces niobium peuvent s'être greffées sur des sites non sélectifs qui se trouvent ainsi supprimés. L'augmentation de la sélectivité pourrait enfin être liée à la diminution de la conversion, ce qui est souvent rencontrée dans la réaction d'ODH des alcanes légers [14]. De ce point de vue, l'étude de la corrélation sélectivité-conversion est indispensable pour la compréhension des phénomènes observés.

### VI.5. Etude de la corrélation sélectivité – conversion sur les catalyseurs NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO

Pour vérifier si l'augmentation de la sélectivité sur les catalyseurs préparés en présence des ions oxalates et avec du niobium supporté est provoquée par la chute de l'activité, nous avons fait des tests catalytiques à différents temps de contact. L'évolution de la sélectivité en fonction de la conversion sur les catalyseurs NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO est présentée sur la figure VI.6.

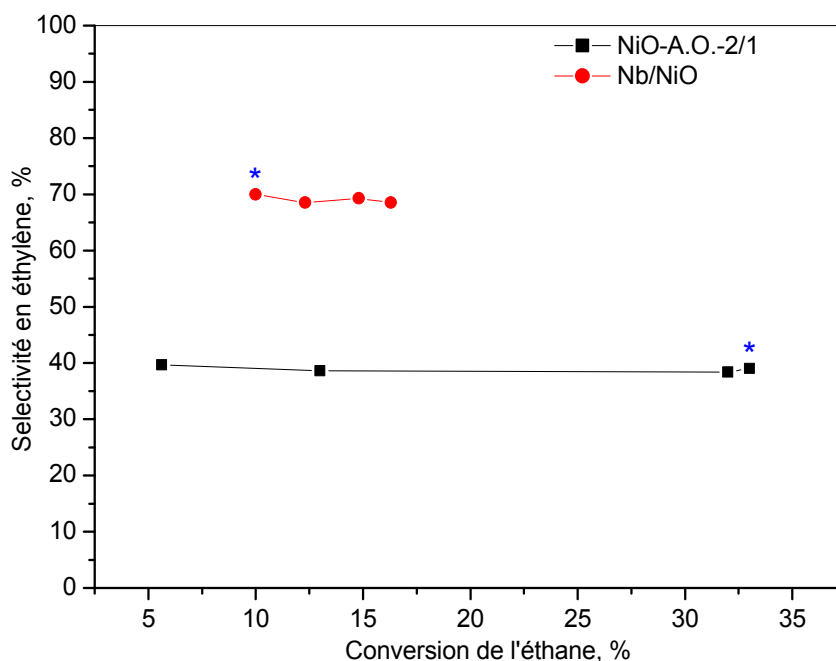


Figure VI.6. Evolution de la sélectivité en fonction de la conversion à 350°C sur les catalyseurs NiO-A.O. 2/1 ( $W/F = 0,046-0,54 \text{ g.s.mL}^{-1}$ ) et Nb/NiO ( $W/F=0,54-1,44 \text{ g.s.mL}^{-1}$ ). Les points repérés par une étoile ont été obtenus à  $W/F= 0,54 \text{ g.s.mL}^{-1}$

Nous avons déjà observé sur les catalyseurs NiNbO que l'augmentation de la conversion n'influait pas la sélectivité et que cette dernière ne dépendait pas du temps de contact mais du nombre de sites actifs et donc de leur degré d'isolation. Les catalyseurs NiO-A.O.-2/1 et Nb/NiO manifestent le même comportement et la sélectivité en éthylène reste constante dans tout le domaine de conversion étudié. La comparaison des deux catalyseurs à iso-conversion montre que le catalyseur Nb/NiO est beaucoup plus sélectif. Les catalyseurs NiO-A.O. 2/1 et Nb/NiO présentent les mêmes propriétés texturales et la comparaison des propriétés catalytiques obtenues montre l'effet spécifique du niobium à la surface de NiO. Cette étude confirme l'effet du niobium à la fois sur l'activité et la sélectivité et ainsi la corrélation proposée par Lemonidou et al.[1] entre le nombre des sites actifs et la conversion et entre l'isolation des sites et la sélectivité.

### VI.6. Etude de la stabilité au cours du temps en conditions réactionnelles des catalyseurs NiO-A.O et Nb/NiO.

La stabilité des catalyseurs en conditions réactionnelles est une propriété cruciale pour leur développement industriel. Au cours de l'étude des catalyseurs NiNbO et NiNbZrO, présentée dans le chapitre V, nous avons observé une désactivation importante et irréversible. Le test de stabilité de longue durée du catalyseur Nb/NiO a été effectué dans les conditions décrites dans le paragraphe V.3.3. La stabilité du catalyseur NiO-A.O.-3/1 a été testée en utilisant un rapport W/F de  $0,146 \text{ g.s.mL}^{-1}$  pour avoir une conversion d'oxygène d'environ 70%. Ces tests montrent un comportement catalytique des deux catalyseurs très proche de celui des catalyseurs NiNbO et NiNbZrO (paragraphe V.3.3. et VI.4, VI.5). Les évolutions en fonction du temps des conversions de l'éthane, des sélectivités et des rendements en éthylène à  $380^\circ\text{C}$  sur les catalyseurs Nb/NiO et NiNbO sont présentées respectivement sur les figures VI.7 et VI.8.

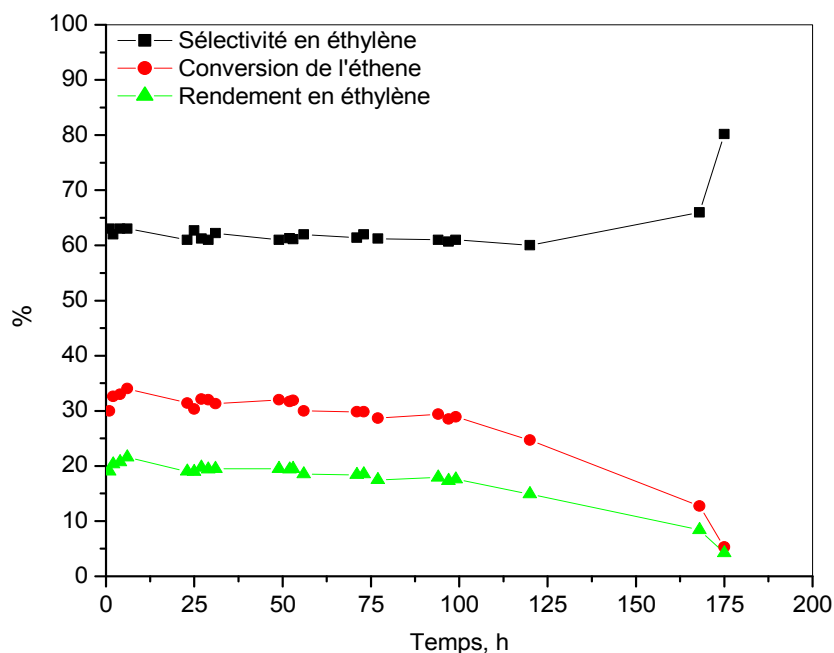


Figure VI.7. Variation de la conversion de l'éthane, de la sélectivité et du rendement en éthylène en fonction de temps en conditions réactionnelles sur le catalyseur Nb/NiO,  $T=380^\circ\text{C}$ ,  $W/F= 0,54\text{g.s.mL}^{-1}$ .



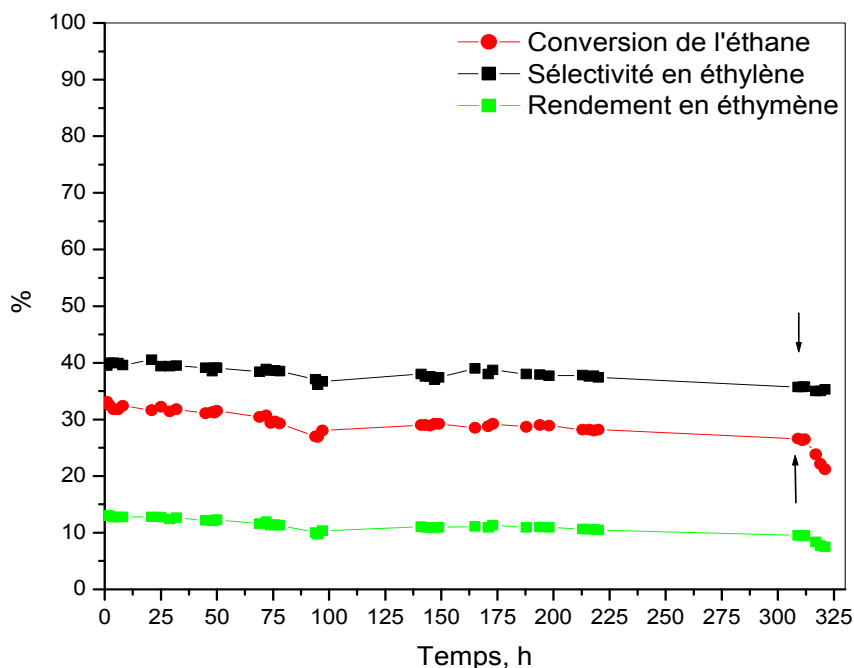


Figure VI.8. Variation de la conversion de l'éthane, la sélectivité en éthylène et du rendement en éthylène en fonction de temps en conditions réactionnelles sur le catalyseur NiO-A.O.-3/1,  $T=380^{\circ}\text{C}$ , W/F  $0,36\text{ g.s.mL}^{-1}$ .

Le catalyseur Nb/NiO présente un comportement relativement stable dans les premières 100h après lesquelles une désactivation très rapide et totale a lieu. La perte de conversion est accompagnée d'une augmentation de la sélectivité en éthylène. Pour essayer de régénérer le catalyseur, nous avons fait un traitement in situ du catalyseur sous oxygène à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min. Aucun changement de l'activité et de la sélectivité n'a été observé. La désactivation semble donc comme précédemment, irréversible.

Le test de stabilité du catalyseur NiO-A.O.-3/1 a montré une faible désactivation avec une perte de conversion d'environ 5%. La sélectivité en éthylène dont la valeur est très basse sur l'oxyde de nickel non dopé, ne change pas. Après 300 h de travail, le test a été arrêté et un traitement sous oxygène à  $450^{\circ}\text{C}$  a été réalisé pour essayer de régénérer le catalyseur. Les résultats de test obtenus après le traitement présentent une désactivation rapide et une perte de conversion supplémentaire d'environ 7%. Le test de stabilité du solide NiO-A.O.-3/1 montre que la désactivation déjà observée sur les catalyseurs NiNbO et Nb/NiO a aussi lieu en absence de niobium. Cette observation est en accord avec l'hypothèse que la perte de conversion est provoquée par la réduction de cations  $\text{Ni}^{+3}$  en  $\text{Ni}^{+2}$  engendrant une diminution du nombre de sites actifs  $\text{O}^-$ . La perte d'activité du catalyseur NiO-A.O.-3/1 après le traitement sous oxygène à  $450^{\circ}\text{C}$  montre que l'influence de la température de test est aussi importante que celle du mélange gazeux utilisé. Elle détermine le degré et la vitesse de désorption des espèces oxygènes et en conséquence, de la réduction du nickel. La désactivation des catalyseurs étudiés aurait lieu même lors

d'un traitement sous oxygène à 450°C ce qui a été montré par le test de stabilité présenté sur la figure VI.5.

Les catalyseurs Nb/NiO et NiO-A.O.-3/1 présentant des paramètres texturaux identiques, la comparaison des résultats obtenus sur les deux catalyseurs permet d'évaluer l'influence du niobium sur la vitesse de désactivation. Le nombre de sites actifs, différent sur les deux solides, influe fortement sur la vitesse de désactivation: la réduction du nickel est plus lente dans le cas du solide NiO-A.O.-3/1 car la quantité des espèces oxygènes est plus grande.

Un effet bénéfique du niobium sur la réoxydation de cations  $Ni^{3+}$  réduits aurait aussi lieu. Des analyses TPD d'oxygène et TPO, présentées dans les paragraphes VI.3.4 et VI.3.5, confirment ces hypothèses. L'étude de la désactivation des catalyseurs est présentée en détail dans le chapitre VII.

## Conclusion

L'étude des catalyseurs NiO standard et NiO-A.O.-r permet de comprendre le rôle de l'ajout de l'acide oxalique au cours de la synthèse. La diminution de la taille des cristallites des solides NiO-A.O.-r a un effet bénéfique lié entièrement à la méthode de préparation utilisée. La présence de nickel métallique dans le solide NiO-A.O.-1/1 met en évidence la réduction qui a lieu au cours de la décomposition thermique de l'acide oxalique et dont le degré dépend probablement de la quantité relative de ce réducteur. Cette légère réduction influe sur les propriétés catalytiques des solides étudiés et sur la stabilité des catalyseurs. Les catalyseurs plus réduits manifestent une activité plus faible due à un nombre plus faible de cations  $Ni^{3+}$  et donc d'espèces oxygène  $O^-$ . De plus, une désactivation plus rapide est observée lorsque le nombre initial de cations  $Ni^{3+}$  est plus faible. La présence de niobium en surface de l'oxyde de nickel limite le nombre de sites actifs ce qui entraîne une diminution de l'activité catalytique. D'autre part, il améliore leur isolation et induit un effet bénéfique sur la sélectivité en éthylène. Les études réalisées montrent aussi que la sélectivité ne dépend pas de la conversion ni de la méthode de préparation du catalyseur. La sélectivité est liée essentiellement au nombre des sites actifs et à leur isolation.

La quantité de niobium en surface de l'oxyde de nickel est très importante pour la réoxydation de ce dernier. L'oxyde de nickel pur ne peut pas être réoxydé à moins de 550°C. En même temps, la température de réduction du catalyseur coïncidant avec la

température de la réaction catalytique favoriserait la réduction lente du solide en absence de niobium.

La désactivation observée sur les catalyseurs Nb/NiO et NiO-A.O.-3/1 est irréversible et semble liée à la diminution du nombre de sites actifs à la surface du solide. La désactivation a lieu même en présence d'oxygène à une température de 380°C. La plus lente désactivation de NiO-A.O.-3/1 peut s'expliquer par la présence d'un grand nombre d'espèces oxygène dans ce solide comme le montre la plus grande vitesse intrinsèque de transformation de l'éthane.

### Bibliographie

1. E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 237 (2006) 162.
2. S. J. Teichner and J. A. Morrison, *Trans. Faraday Soc.* 51(1955) 961.
3. F. P. Larkins, P. J. Fensham, J. V. Sander., *Trans. Faraday Soc.* (1970) 1748.
4. B. Cornilsen, E. F. Funkenbusch, C. P. Clarke, P. Singh, V. Lerprayoon, *Mater. Sci. Res.* 15 (1983), 239.
5. E.F. Funkenbusch, B. Cornilsen, *Sol. State Comm.* 40(6) (1981) 707.
6. R.E. Dietz, G.I. Parisot, A.E. Mexner, *Phis review B*, vol 4, 7 ( 1971) 2302.
7. N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, *J. Phys. Conference Series* 93 (2007) 012039.
8. J.M. Jehng, I.E. Wachs, *Catal.Today* 16 (1993) 417.
9. T. Onfroy, G. Clet, S. B. Bukallah, T. Visser, M. Houalla, *Appl.Catal. A* 298 (2006) 80.
10. T. Onfroy, G. Clet, M. Houalla, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 14588.
11. M. Iwamoto, Y. Yoda, M. Egashira, T. Seiyama, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1989.
12. M. Iwamoto, Y. Yoda, N. Yamazoe, T. Seiyama, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 2564.
13. E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J.Catal* 237 (2006) 175.
14. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113.
15. X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie, *J. Mol. Catal. A* 180 (2002) 293.

## VII : Etude de la désactivation des catalyseurs à base d'oxyde de nickel.

La perte d'activité observée sur les catalyseurs NiNbO, NiNbZrO, NiO-A.O.3/1 et Nb/NiO est un phénomène négatif très important dont l'existence compromet fortement le développement et l'application industrielle de ces solides. La connaissance de l'origine de la désactivation peut contribuer à l'éviter. Nous avons caractérisé la structure des catalyseurs rapportés dans les chapitres V et VI après désactivation pour savoir si les solides ont subi des changements au cours de celle-ci et pour trouver les causes entraînant la perte de l'activité. Parallèlement, nous avons étudié les propriétés oxydo-réductrices de surface des catalyseurs Nb/NiO et NiO par thermo-désorption programmée d'oxygène (TPD-O<sub>2</sub>) et par réduction et oxydation thermo-programmées (TPR et TPO).

### VII.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs désactivés.

#### VII.1.1. Caractérisation par ATG/ATD et mesure de la surface spécifique après désactivation

Le frittage et le cokage sont des phénomènes les plus souvent rencontrés à la base de la désactivation des catalyseurs. La perte de surface spécifique accompagnant le frittage peut être élevée; la conversion diminue alors fortement. Nous avons comparé la surface spécifique du solide Ni<sub>0,85</sub>Nb<sub>0,15</sub> avant et après la désactivation. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau VII.1.

Tableau VII.1. Surface spécifique avant et après désactivation de catalyseur Ni<sub>0,85</sub>Nb<sub>0,15</sub>.

Catalyseur	Surface spécifique avant désactivation, (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface spécifique après désactivation, (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Ni <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub>	81	74

On observe une légère diminution de la surface spécifique du catalyseur mais cette diminution ne peut rendre compte de la perte d'activité observée. Notre étude sur les catalyseurs désactivés s'est poursuivie par des analyses thermiques et thermogravimétriques, pour évaluer la présence éventuelle de coke à la surface des

particules de catalyseurs. Les catalyseurs désactivés ont été traités à la fin du test catalytique sous oxygène à 450°C pour essayer de les régénérer mais nous n'avons observé aucun changement des propriétés catalytiques. Les analyses thermiques et thermogravimétriques ont été réalisées sous air avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Les résultats d'analyses sont présentés sur la figure VII.1.

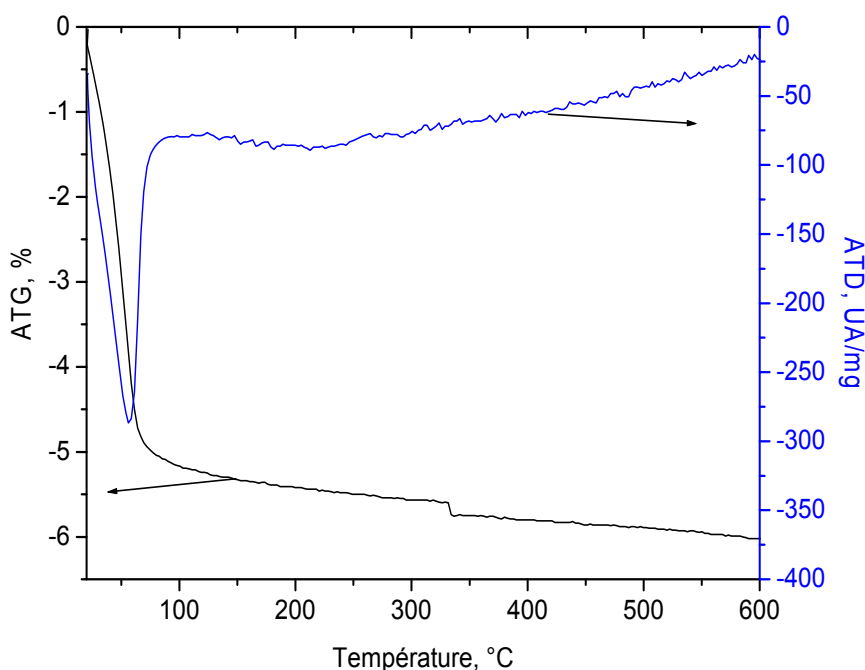


Figure VII.1. Courbes d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle du catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  après désactivation.

L'analyse thermogravimétrique du solide  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  désactivé ne montre aucune perte de masse importante qu'aurait pu provoquer la combustion de coke. La seule perte de masse observée en dessous 100°C peut être attribuée au départ d'une faible quantité d'eau physi-sorbée. L'oxydation du coke, si elle avait eu lieu, aurait donné une perte de masse et un accident exothermique sur la courbe d'analyse thermique entre 400 et 600°C [4]. Les analyses thermiques et thermogravimétriques couplées des catalyseurs  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  et Nb/NiO présentent des résultats similaires de ceux obtenus avec le catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$ . Aucune combustion de coke n'a été observée. La formation de faible quantité de coke ne peut être entièrement exclue mais elle ne pourrait expliquer les désactivations observées.

### VII.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X des solides désactivés

Des analyses par diffraction des rayons X de tous les solides désactivés ont été réalisées pour savoir si des changements dans la composition en phase ou dans la structure de la phase NiO (paragraphe V.3.1.1) ont eu lieu. Des traitements supplémentaires des catalyseurs frais  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  et  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  ont été également réalisés pour étudier l'effet de la température sur la composition en phase des solides. Ainsi, le catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  a été traité à  $550^\circ\text{C}$  sous air pendant 7h. Les diffractogrammes de rayons X du catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  avant test, après désactivation et après le traitement à  $550^\circ\text{C}$  sont présentés sur la figure VII.2.

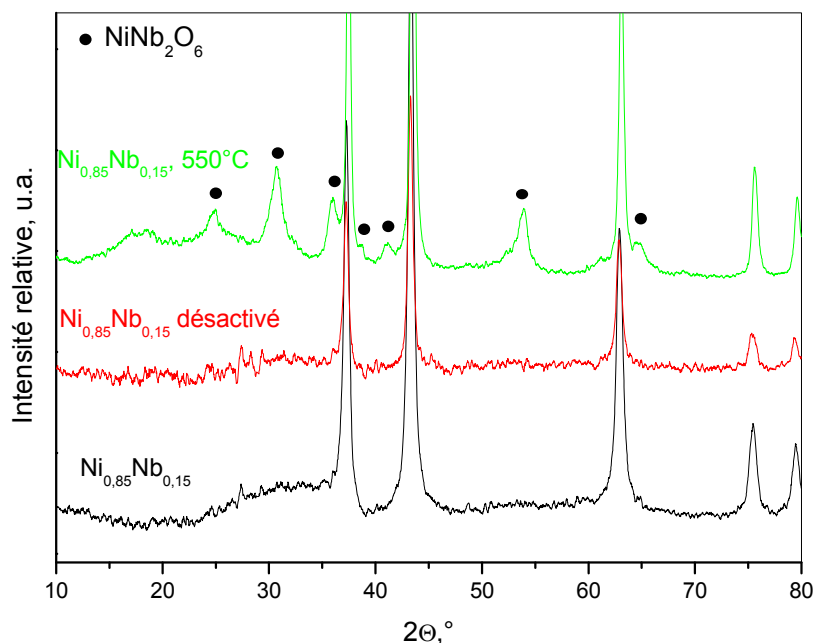


Figure VII.2. Diffractogrammes de rayons X du catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  avant test, après désactivation et après traitement à  $550^\circ\text{C}$  pendant 7h. Les points noirs indiquent les pics caractéristiques de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

Les analyses par diffraction de rayons X du catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  n'ont montré aucun changement de la phase cristalline après désactivation. Par contre, la composition du solide traité à  $550^\circ\text{C}$  a changé et la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  apparaît. La présence de cette phase a déjà été signalée dans le catalyseur  $\text{Ni}_{0,81}\text{Nb}_{0,19}$  riche en niobium avant test (paragraphe V.3.1.1.). Sa formation dans le catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  traité à  $550^\circ\text{C}$  montre que la présence de cette dernière n'est pas uniquement liée à la teneur en niobium, mais peut être liée à un effet de température amenant une réaction entre les oxydes de niobium et

nickel. L'étude réalisée sur le catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  montre que cette réaction entre les deux phases ne peut pas être évitée si la température est suffisamment élevée.

Le catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  désactivé a également été étudié. Les diffractogrammes de rayons X avant et après la désactivation sont présentés sur la figure VII.3. Pour vérifier l'influence du milieu réactionnel sur la formation de la phase mixte, nous avons comme précédemment réalisé un traitement thermique du catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  mais cette fois à seulement  $380^\circ\text{C}$  sous air et sur une durée équivalente à celle du test de stabilité (300h). Le diffractogramme du solide après traitement thermique est présenté sur la même figure.

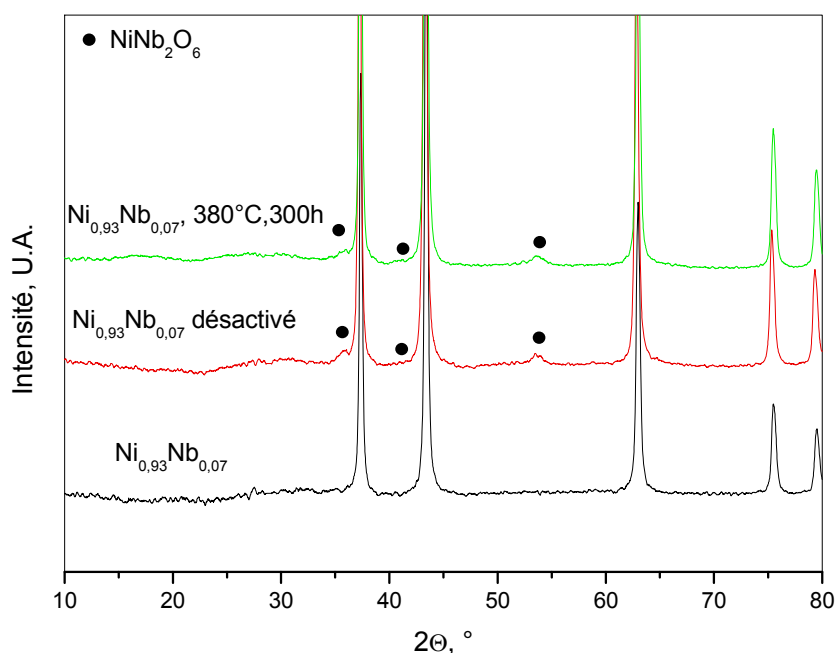


Figure VII.3. Diffractogrammes de rayons X de catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  avant test, après la désactivation et après le traitement à  $380^\circ\text{C}$  sous air pendant 300h. Les points noirs indiquent les pics caractéristiques de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

L'analyse par diffraction de rayons X du catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  désactivé montre la formation de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , précédemment observé dans les catalyseurs  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  traité à  $550^\circ\text{C}$  et  $\text{Ni}_{0,81}\text{Nb}_{0,19}$ . La phase mixte  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , peut donc se former à la température de catalyse,  $380^\circ\text{C}$  si le temps de traitement est suffisamment long. Elle est visiblement la phase thermodynamiquement stable dans le système  $\text{NiO-Nb}_2\text{O}_5$  à basse température ( $<400^\circ\text{C}$ ) et sa formation qui ne peut être évitée, si elle a lieu à la surface de la phase active, peut expliquer la désactivation irréversible des catalyseurs. La nouvelle phase pourrait ainsi recouvrir la surface des particules de la phase active  $\text{NiO}$ . Elle pourrait également avoir un rôle indirect en consommant l'oxyde de niobium présent à la surface si ce dernier a un rôle dans la stabilisation des catalyseurs.

Concernant les catalyseurs Nb/NiO, la très faible quantité de niobium ne permet pas d'observer de changement dans la composition en phase du solide après désactivation par diffraction de rayons X. La désactivation totale du catalyseur Nb/NiO ainsi que la perte d'activité du solide NiO-A.O.-3/1 rapportée dans le chapitre VI et qui sont relativement rapides, ne peuvent être totalement expliquées par la formation de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . Ainsi, nous avons utilisé d'autres techniques de caractérisation notamment la spectroscopie Raman afin d'obtenir d'autres informations notamment sur les espèces supportées.

### VII.1.3. Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET) et analyses EDX des solides désactivés

Les solides désactivés  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$ ,  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  et Nb/NiO ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission et analyses EDX. La formation de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dans le solide  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$ , observée par diffraction de rayons X a été confirmée par diffraction électronique lors de l'analyse. Une quantité importante d'oxyde de niobium amorphe dans le volume des catalyseurs  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  et  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  a également été observée. Les images de MET du solide  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  désactivé sont présentées sur les figures VII.4-a et -b.

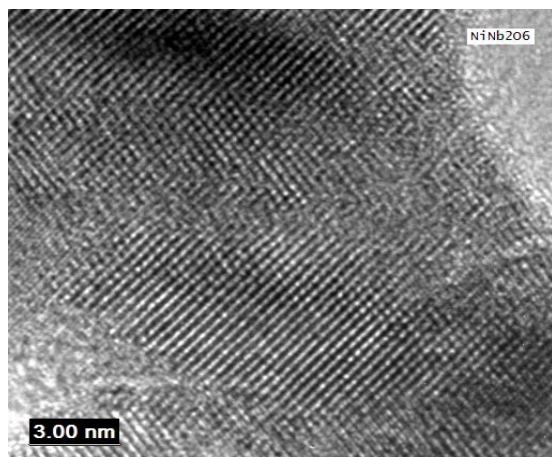


Figure VII.4-a. Image de MET de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dans le catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  désactivé.

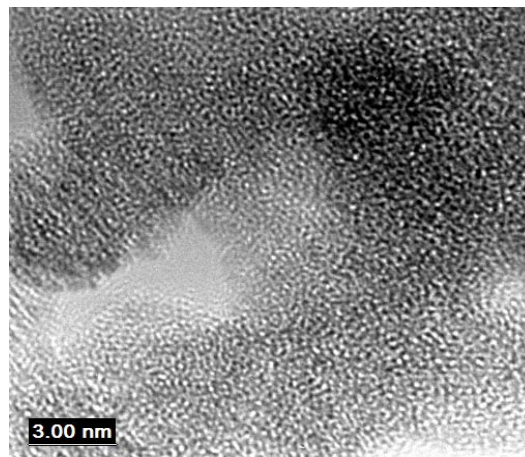


Figure VII.4-b. Image de MET de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorphe dans le catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  désactivé.

Le diagramme de diffraction électronique mettant en évidence la présence de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  et les distances interatomiques mesurées lors de l'indexation des phases NiO et  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  sont présentés respectivement sur la figure VII.5 et dans le tableau VII.2.



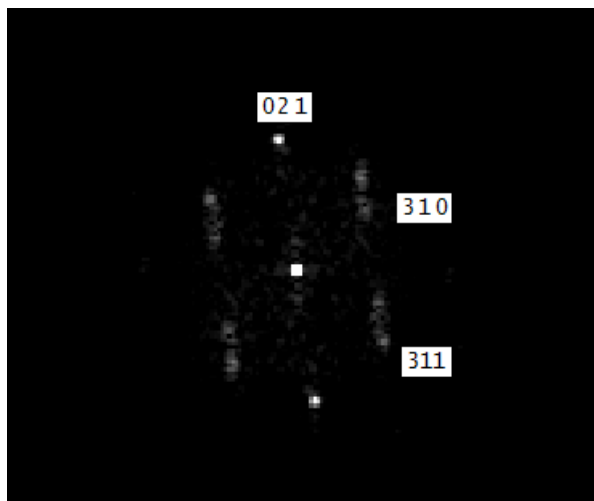


Figure VII.5. Cliché de diffraction électronique indexé de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dans le catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  désactivé.

Tableau VII.2. Distances interatomiques correspondant aux phases NiO (JCPDS : 89-5881) et  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (JCPDS : 76-2354).

phase	Distance, nm
NiO	0,2455; 0,2451; 0,2153
$\text{NiNb}_2\text{O}_5$	0,2918; 0,3582; 0,2524

Les analyses par microscopie électronique en transmission du solide  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  désactivé n'ont pas montré de changement important dans la morphologie du catalyseur. La formation de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  n'a pas été observée en accord avec la diffraction de rayon X. Les résultats d'analyses par MET en coupe du catalyseur Nb/NiO avant et après la désactivation sont identiques et aucun changement n'a été détecté. La quantité de niobium déterminée par analyse EDX reste la même et la valeur du rapport atomique Nb/(Ni+Nb) reste égal à 0,010. La faible quantité d'oxyde de niobium et sa très bonne dispersion ne permettent pas d'observer des changements significatifs et de montrer si la formation de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  a lieu à la surface de NiO.

#### VII.1.4. Caractérisation par spectroscopie des photoélectrons X des solides désactivés.

La désactivation des catalyseurs avec un changement dans la composition en phase pourrait se traduire par un changement du rapport Nb/(Ni+Nb) en surface de catalyseur. Pour vérifier cela, nous avons fait des analyses par XPS des catalyseurs désactivés. Les niveaux

## Chapitre VII: Etude de la désactivation des catalyseurs à base d'oxyde de nickel

électroniques suivants ont été analysés: Nb-3d, Ni-3s, O-1s, C-1s. Les valeurs du rapport Nb/(Ni+Nb) avant et après la désactivation sont présentées dans le tableau VII.3.

Tableau VII.3. Valeurs du rapport Nb/(Ni+Nb) avant et après la désactivation en surface des catalyseurs désactivés.

Catalyseur	Nb/(Ni+Nb) avant test	Nb/(Ni+Nb) après désactivation
Ni <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub>	0,11	0,10
Ni <sub>0,93</sub> Nb <sub>0,07</sub>	0,06	0,06
Nb/NiO	0,02	0,02

Les résultats ne montrent aucun changement dans le rapport Nb/(Ni+Nb) après le test de stabilité ce qui, néanmoins, ne permet pas de conclure sur la formation ou non d'une nouvelle phase. La quantité du carbone avant et après la désactivation a été analysée. Les résultats d'analyses quantitatives des bandes de l'oxygène et du carbone sont présentés dans le tableau VII.4.

Tableau VII.4. Quantité totale d'oxygène et de carbone à la surface des catalyseurs Ni<sub>0,85</sub>Nb<sub>0,15</sub>, Ni<sub>0,93</sub>Nb<sub>0,07</sub> et Nb/NiO avant et après la désactivation, obtenues par analyses XPS.

Catalyseur	O, % avant test	O, % après désactivation	C, % avant test*	C, % après désactivation
Ni <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub>	47	50	11	11
Ni <sub>0,93</sub> Nb <sub>0,07</sub>	51	47	6	8
Nb/NiO	42	41	10	9

\* correspond principalement au carbone résiduel dans l'appareillage

Compte tenu de la précision des analyses quantitatives par XPS, les quantités relatives d'oxygène et de coke à la surface des solides après la désactivation peuvent être considérées égales à celles du catalyseur avant test. Ces résultats confirment l'absence de formation de coke lors des tests de stabilité.

### VII.1.5. Caractérisation par spectroscopie Raman des solides désactivés

Les solides  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$ ,  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$ ,  $\text{Nb}/\text{NiO}$  désactivés ont été caractérisés par spectroscopie Raman après la désactivation. Les spectres Raman du catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  avant et après la désactivation et après traitement thermique à l'air à  $550^\circ\text{C}$  sont présentés sur la figure VII.5.

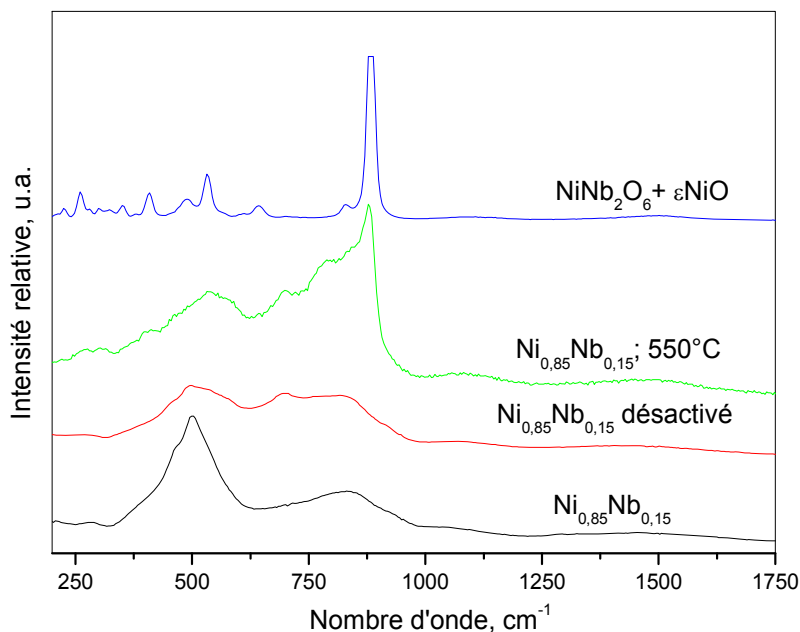


Figure VII.6. Spectres Raman du catalyseur  $\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}$  avant et après la désactivation et après traitement thermique à  $550^\circ\text{C}$ . Le spectre de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dont l'intensité du signal a été divisée par 5 est présenté pour comparaison.

Les spectres montrent une chute de l'intensité de la bande à  $505\text{ cm}^{-1}$  après la désactivation. Le changement observé de l'intensité de la bande peut être lié à deux phénomènes différents : d'une part, il peut mettre en évidence des changements dans la stœchiométrie du solide. En effet, cette bande, très sensible à la non-stœchiométrie, est caractéristique de la quantité d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans les différents solides (chapitre V, paragraphe V.3.1.2) [1]. Ainsi, la diminution de son intensité relative par rapport aux autres bandes de NiO notamment celle à  $1080\text{ cm}^{-1}$  pourrait être due à la réduction du solide après désactivation. D'autre part, la baisse d'intensité peut traduire le recouvrement de NiO par une autre phase. Les analyses présentées sur la figure VII.6. ne permettent pas de conclure quelle est l'origine du changement observé.

Par ailleurs, la bande apparaissant vers  $695\text{ cm}^{-1}$  dans le solide désactivé peut être attribuée à la présence de la phase pseudo-hexagonale  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Cette phase n'a pas été observée par diffraction des rayons X (paragraphe VII.1.2.) mais cela peut être dû à sa faible quantité.

Les bandes larges à  $530$  et  $880\text{ cm}^{-1}$  sont dues à la présence de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . La formation de cette phase est clairement mise en évidence dans le catalyseur traité à  $550^\circ\text{C}$  où la formation de la phase mixte a été également observée par diffraction de rayons X.

Le catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  a été caractérisé par microscopie Raman. Les spectres du solide avant et après la désactivation sont comparés sur la figure VII.7.

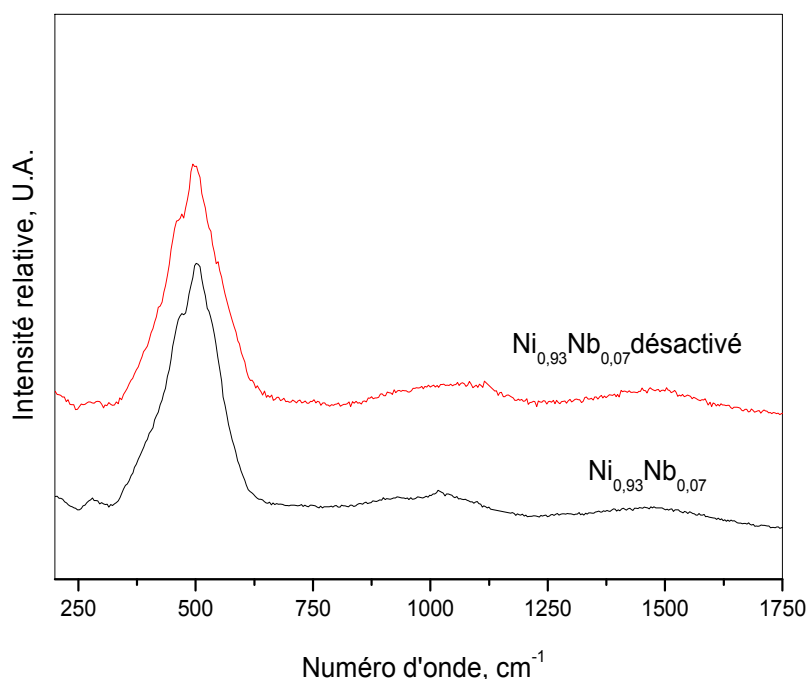


Figure VII.7. Spectres Raman du catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  avant et après la désactivation.

Dans les analyses présentées, la phase mixte  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  n'a pas été observée. Or, les analyses DRX montrent la présence de la phase mixte en quantité significative dans le volume du catalyseur désactivé. Le fait de ne pas observer la phase mixte sur les points analysés par microscopie Raman traduit une hétérogénéité de sa distribution spatiale à l'échelle du micron. De plus, la comparaison des spectres réalisés en des zones pauvres en niobium permet d'étudier spécifiquement l'évolution de la stoechiométrie de  $\text{NiO}$ . En effet, il a été précédemment montré que l'intensité relative de cette bande diminue avec une diminution de la sur-stœchiométrie en oxygène et donc du nombre de cations  $\text{Ni}^{3+}$  bien que n'étant pas nulle dans  $\text{NiO}$  stœchiométrique. Ainsi, une diminution de l'intensité relative à  $505\text{ cm}^{-1}$  pourrait révéler une réduction d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans le catalyseur lors du test de stabilité. Toutefois, aucune diminution importante de celle-ci n'a été observée dans le cas du catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  désactivé. En revanche, l'analyse par spectroscopie Raman des catalyseurs  $\text{NiO-A.O.-3/1}$  et  $\text{Nb/NiO}$  désactivés montre une chute d'intensité relative de la

bande à  $505\text{ cm}^{-1}$  (figure VII.8 et VII.9. respectivement). Il est important de préciser que le spectre du catalyseur NiO-A.O.-3/1 après test catalytique a été obtenu en certains points de la poudre analysée ; les autres points restant inchangés par rapport au spectre initial. Cela montre que seuls certains domaines se sont réduits.

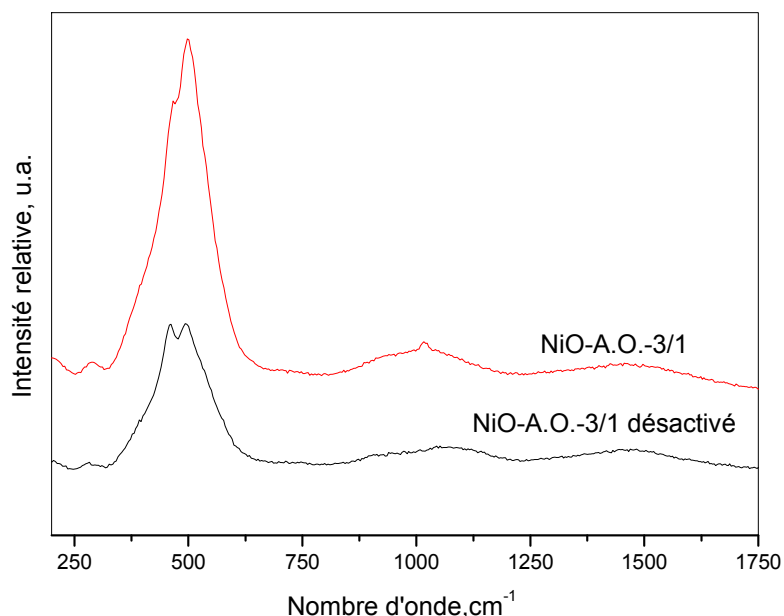


Figure VII.8. Spectres Raman du catalyseur NiO-A.O.-3/1 avant et après le test de stabilité.

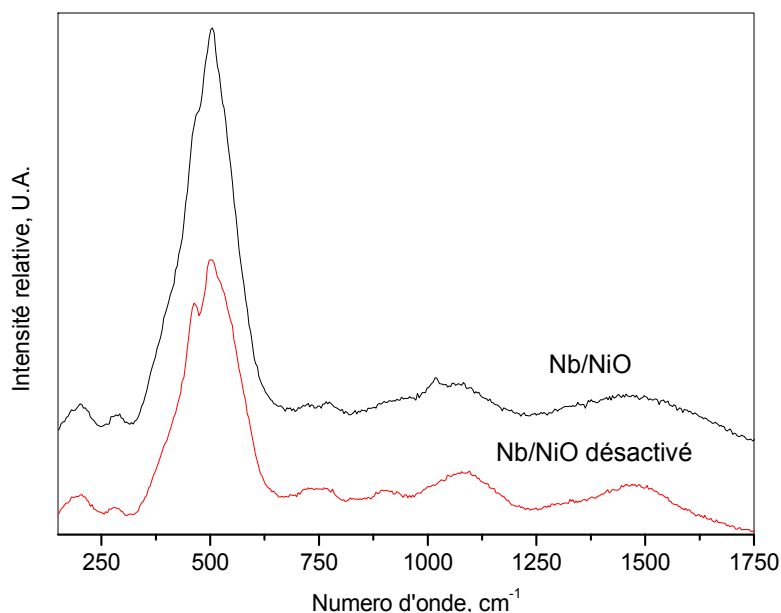


Figure VII.9. Spectres Raman du catalyseur Nb/NiO avant et après la désactivation.

Les valeurs du rapport d'amplitude  $I_{505} / I_{468}$  des bandes à  $505$  et  $468\text{ cm}^{-1}$  calculées pour les catalyseurs NiO-A.O.-3/1 et Nb/NiO avant et après la désactivation et présentées dans le tableau VII.5., montrent une forte diminution après la désactivation. De plus, la comparaison

des rapports après la désactivation semble montrer que la réduction dépend de la quantité de niobium ajoutée.

Tableau VII.5. Valeur du rapport  $I_{505}/I_{468}$  des surface des bandes à 505 et 468  $\text{cm}^{-1}$  pour les catalyseurs NiO-A.O.-3/1 et Nb/NiO avant et après la désactivation.

Catalyseur	Rapport des aires $I_{505}/I_{468}$
NiO-A.O.-3/1	2,5
NiO-A.O.-3/1 désactivé	1,1
Nb/NiO	2,2
Nb/NiO désactivé	1,5

#### VII.1.6. Etude par thermo-désorption d'oxygène des catalyseurs désactivés

Pour mieux connaître la phase active et comprendre la désactivation des catalyseurs, il était intéressant d'étudier la quantité et la nature des espèces oxygène de surface. Ceci a été fait par thermo-désorption d'oxygène. Les analyses des solides avant test, ont été présentées dans les paragraphes V.3.1.5 et VI.2.4. Les analyses du catalyseur Nb/NiO avant et après désactivation sont comparées sur la figure VII.10.

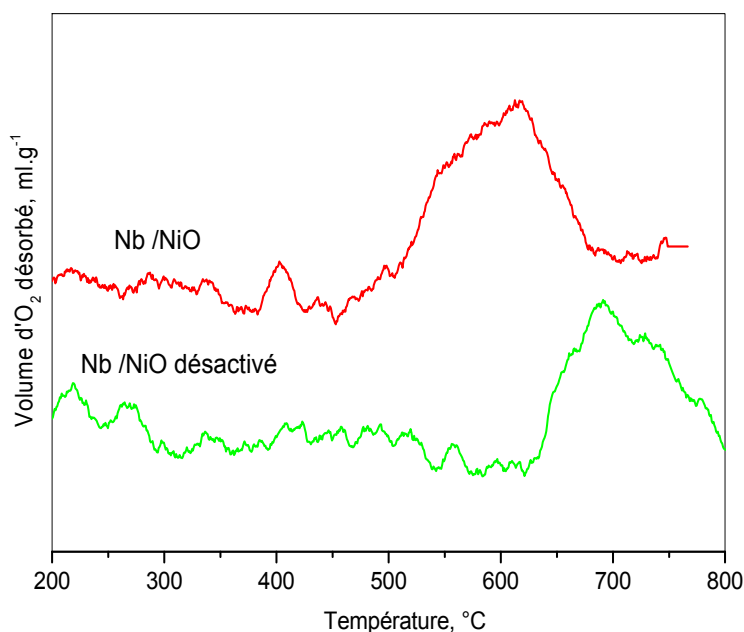


Figure VII.10. Courbes de TPD d'O<sub>2</sub> des catalyseurs Nb/NiO et Nb/NiO désactivé.

La courbe correspondant au catalyseur désactivé montre la disparition des espèces  $\delta$ , seules des espèces  $\epsilon$  étant détectées à haute température avec un maximum de désorption à 700°C. Les volumes d'O<sub>2</sub> désorbés du catalyseur Nb/NiO avant et après désactivation sont reportés dans le tableau VII.6. Il est important de noter que la surface spécifique du solide ne change pas après la désactivation et les variations observées dans le volume d'oxygène désorbé ne sont pas dues à ce paramètre.

Tableau VII.6. Volume d'O<sub>2</sub> désorbé des solides Nb/NiO et Nb/NiO désactivé.

Catalyseur	Volume d'O <sub>2</sub> désorbé, 10 <sup>-2</sup> ml.g <sup>-1</sup>
Nb/NiO	4
Nb/NiO désactivé	2,5

Le volume d'O<sub>2</sub> désorbé et sa stabilité semblent directement liés à l'activité catalytique ; une quantité plus faible ou une stabilité plus grande pouvant entraîner une chute de l'activité catalytique.

#### **VII.1.7. Etude par réduction et oxydation thermo-programmée (TPR et TPO) des catalyseurs NiNbO et Nb/NiO**

La caractérisation des solides désactivés par diffraction des rayons X, microscopie électronique et spectroscopie Raman (paragraphe VII.1.2. et VII.1.5.) met en évidence une réaction entre l'oxyde de niobium amorphe et l'oxyde de nickel avec la formation de la phase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. La consommation progressive de niobium au cours de la formation de la phase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> à la température de réaction pourrait limiter la réoxydation de l'oxyde de nickel et entraînerait la réduction lente et continue du catalyseur. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des analyses TPR et TPO du catalyseur Ni<sub>0,93</sub>Nb<sub>0,07</sub> désactivé. La comparaison des courbes de TPR du solide Ni<sub>0,93</sub>Nb<sub>0,07</sub> avant et après la désactivation est présentée sur la figure VII.12.

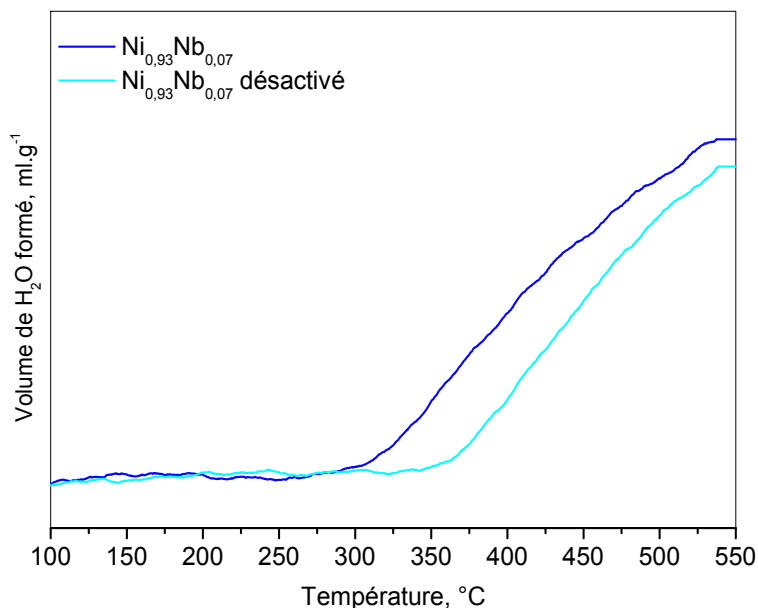


Figure VII.12. Courbes TPR du catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  avant et après la désactivation.

Les analyses TPR du solide  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  montrent qu'après la désactivation, la température de réduction est plus élevée. En même temps, la quantité d'eau formée au cours de l'analyse jusqu'à  $550^\circ\text{C}$  est plus faible. Ces effets montrent que la réduction du solide est plus lente et difficile sur le catalyseur désactivé. La différence peut être expliquée par la réduction partielle du catalyseur (perte de sur-stoechiométrie en oxygène) ou la formation en surface de la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  lors du test de stabilité.

Les courbes TPO du solide  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  frais et désactivé sont présentées sur la figure VII.13.

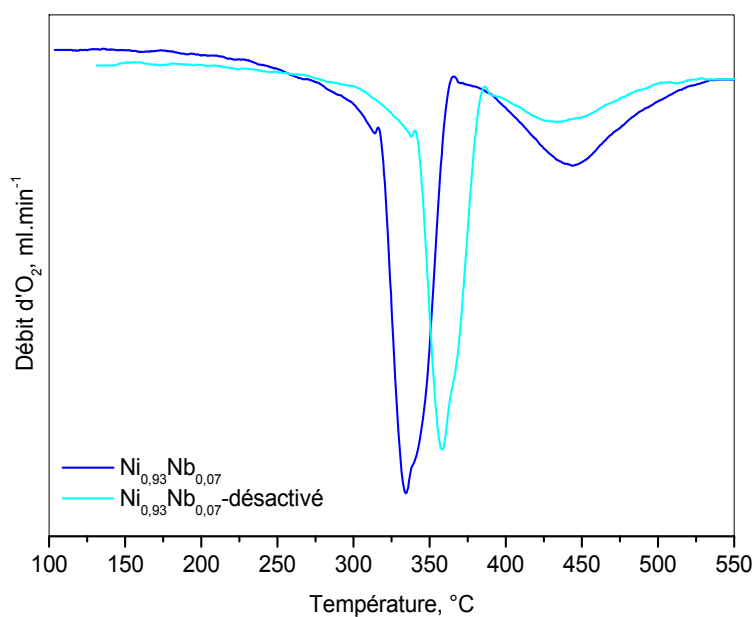


Figure VII.13. Courbes TPO du catalyseur  $\text{Ni}_{0,93}\text{Nb}_{0,07}$  avant et après la désactivation.



Les analyses TPO montrent une consommation d'oxygène plus faible et une température d'oxydation plus élevée pour le catalyseur après désactivation. La différence dans la température d'oxydation est en accord avec l'hypothèse que la réoxydation du catalyseur dépend de la quantité de niobium à la surface de NiO et qu'une partie de ce niobium est consommée lors de la désactivation. D'autre part, la réoxydation plus difficile et limitée peut être liée à la formation de la phase mixte  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  en surface du solide. Les deux phénomènes ayant lieu simultanément ne peuvent pas être distingués.

## DISCUSSION

La désactivation est un problème souvent observé au cours de l'étude de catalyseur. Le cokage, le frittage, l'empoisonnement par différents éléments ou changement de degré d'oxydation des éléments sont les raisons les plus courantes pour la désactivation [2-5].

Les analyses thermiques et thermogravimétriques et les mesures de surface spécifique des solides désactivés ont montré que le cokage et le frittage ne sont pas suffisamment importants pour expliquer la désactivation des catalyseurs étudiés.

Les analyses par diffraction des rayons X mettent en évidence dans un certain nombre de cas, une réaction entre l'oxyde de niobium amorphe et l'oxyde de nickel avec la formation de la phase mixte  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . La présence de la phase mixte qui est confirmée par la microscopie électronique en transmission, les analyses EDX et la spectroscopie Raman peut expliquer la désactivation des catalyseurs. Néanmoins, des résultats obtenus par spectroscopie Raman semblent montrer que la désactivation des catalyseurs est également être liée à la réduction des ions  $\text{Ni}^{3+}$  en conditions réactionnelles.

Le nombre d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  est très important car il est directement lié à la quantité des espèces  $\text{O}^-$  (équations (1) et (2)), représentant les sites actifs dans les catalyseur à base de l'oxyde de nickel.



Une diminution du nombre d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  diminue le nombre des sites actifs dans le catalyseur et donc l'activité catalytique.

La désactivation des catalyseurs peut aussi être liée à la réaction entre l'oxyde de nickel et l'oxyde de niobium. La nouvelle phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  peut se former à la surface de l'oxyde de

nickel et diminuer directement le nombre de sites actifs. D'autre part, les résultats obtenus semblent montrer que le niobium a un effet positif sur la réoxydation de l'oxyde de nickel. La consommation progressive de l'oxyde de niobium pourrait donc rendre la réoxydation des ions  $\text{Ni}^{+3}$ , réduits au cours de la réaction catalytique, plus difficile et accélère la désactivation. Ainsi, l'apparition de la nouvelle phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  pourrait avoir un effet indirect sur la désactivation en consommant le niobium dispersé à la surface de l'oxyde de nickel ce qui accélérerait la réduction de ce dernier.

Les études par thermo-désorption d'oxygène ont permis de montrer que différentes espèces oxygène correspondant à des  $\text{O}^-$  sont observables à la surface des catalyseurs. La quantité totale de ces espèces diminue lorsque la quantité de niobium ajouté augmente. Ce résultat est cohérent avec la chute de l'activité catalytique observée en parallèle. Des espèces  $\text{O}^-$  de type  $\gamma$  et  $\delta$  ont été observées à la surface des catalyseurs. Si les espèces  $\delta$  doivent être actives dans l'oxydation de l'éthane le doute subsiste pour les espèces  $\gamma$  pour lesquelles l'oxygène adsorbé, désorbe à une température proche de la température de la réaction catalytique.

Les tests catalytiques des catalyseurs  $\text{NiNbO}$  montrent que l'énergie apparente d'activation de la transformation de l'éthane diminue quand la quantité de niobium augmente. En même temps, la température de désorption des espèces  $\text{O}^-$  de type  $\delta$  diminue. Cette observation tend à montrer que l'énergie apparente d'activation de l'éthane est liée à la stabilité des espèces  $\text{O}^-$  de type  $\delta$  et que ces dernières constituent principalement les sites actifs. La quantité de ces espèces diminue fortement avec l'ajout de niobium comme le fait l'activité des catalyseurs ; la diminution d'énergie apparente de réaction ne compensant pas la diminution du nombre de sites.

Le décalage dans la température de désorption des espèces  $\text{O}^-$  de type  $\delta$  à la surface du catalyseur  $\text{Nb/NiO}$  montre que leur stabilité diminue par rapport à celle des mêmes espèces dans le solide  $\text{NiO-A.O.-2/1}$ . La quantité totale de l'oxygène diminue également. Ces variations expliquent le fait que l'activité catalytique de  $\text{Nb/NiO}$  est beaucoup plus faible que celle du solide avant imprégnation ( $\text{NiO-A.O.-2/1}$ ).

A partir des tests catalytiques, nous avons montré que l'énergie apparente d'activation correspondant à la transformation de l'éthane diminuait lorsque la quantité de niobium augmentait pour se stabiliser à forte teneur. Or, les espèces actives sont moins nombreuses quand la quantité de niobium augmente. Elles sont aussi plus isolées et plus sélectives. On peut donc conclure que les espèces isolées sont également intrinsèquement plus actives.

Ceci semblerait montrer que les espèces  $\delta(\text{O}^-)$  pourraient correspondre à des espèces plutôt isolées et les espèces  $\gamma(\text{O}^-)$ , des espèces plutôt rapprochées les unes des autres. Néanmoins, nous n'avons pas assez de résultats pour conclure sur ce sujet.

Les analyses par TPD O<sub>2</sub> du catalyseur Nb/NiO après désactivation montrent que la quantité d'oxygène adsorbé a fortement diminué et que la température de désorption de l'oxygène est beaucoup plus élevée que celle du solide frais.

En conclusion, les résultats de caractérisation des solides désactivés et leur mise en parallèle avec les résultats catalytiques montrent que la désactivation des catalyseurs est vraisemblablement due à la fois à la réduction des ions Ni<sup>+3</sup> en Ni<sup>2+</sup> avec la diminution du nombre des espèces O<sup>-</sup> qui s'en suit et à la formation de la phase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. La réduction se fait progressivement et semble retardée par le niobium qui promeut la réoxydation des catalyseurs. Elle ne peut néanmoins pas être évitée d'autant plus que le niobium réagit progressivement avec l'oxyde de nickel pour former la phase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> qui est la phase stable thermodynamiquement dans les conditions de tests catalytiques. La formation de cette phase est irréversible et nous avons montré que la réoxydation du catalyseur par l'air à 450°C était inefficace. Nous n'avons pas cherché à réoxyder les catalyseurs à plus hautes températures étant donné que cela entraîne une diminution forte de la surface spécifique des catalyseurs et donc une perte de nouveau irréversible de leur activité. La désactivation des catalyseurs NiNbO apparaît donc inévitable et irréversible, ce qui compromet leur utilisation industrielle.

## **Bibliographie**

1. E.F. Funkenbusch, B. Cornilsen, Solid State Comm. 40 (1981) 707.
2. P.Forzatti, L. Lietti, Catal. Today 52 (1999) 165.
3. J.R. Rostrup-Nielsen, Catal.Today 37 (1997) 225.
4. A.K. Rovik, S.K. Klitgaard, S. Dahl, C.H. Christensen, I. Chorkendorff, Appl. Catal. A 358 (2009) 269.
5. F.M.Z. Zotin, O.F. M. Gomes, C.H. Oliveira, A.A. Neto, M.J.B. Cardoso, Catal. Today 107 (2005) 157.

## VIII. Conclusions générales

On aurait pu penser que les réactions de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane soient assez semblables pour qu'un catalyseur efficace pour une réaction le soit également pour l'autre. En fait l'ensemble de la littérature, dont un résumé est présenté dans le chapitre I, montre que ceci est assez rare. Nous avons focalisé notre étude sur deux systèmes catalytiques très différents l'un de l'autre mais qui pouvaient potentiellement être efficace dans une de ces réactions [1,2]. Dans ce dernier chapitre nous ne représenterons pas les performances mises en évidence pour nos deux systèmes catalytiques mais nous allons plutôt essayer de comprendre l'origine des propriétés catalytiques et si possible pointer les différences ou les similitudes entre les deux systèmes.

### VIII.1. Origine de l'activité catalytique des catalyseurs à base des oxydes alcalino-terreux dopés par le néodyme et à base de l'oxyde de nickel.

L'oxydation d'un alcane commence par l'activation de la première liaison C-H de l'alcane qui est l'étape la plus difficile et celle qui contrôle la cinétique de la réaction. Il a été proposé dans la littérature que cette activation peut se faire de façon homolytique ou hétérolytique. Dans le premier cas il y a nécessité d'avoir à la surface du solide des espèces oxydantes capables de casser la liaison C-H. Dans ce cas ces espèces peuvent être des  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$  ou  $O^-$ . Les deux premières sont des espèces fortement oxydantes et généralement peu stables à haute température. Par contre les espèces  $O^-$  peuvent être stables aux températures de catalyse et ont été proposées comme les sites actifs dans plusieurs réactions d'oxydation d'alcane légers. Dans le deuxième cas une rupture hétérolytique d'une liaison C-H nécessite un couple de sites acide-base et le schéma le plus souvent proposé correspond à l'abstraction d'un proton sur un oxygène basique et sur le site acide associé soit la formation d'un carbocation soit l'abstraction concertée d'un hydrure.

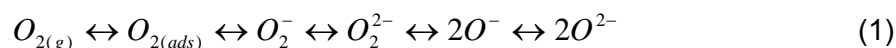
Dans le cas des catalyseurs à base d'oxyde de nickel, il apparaît clairement que l'activité catalytique des solides est due à la présence des espèces  $O^-$ . L'oxyde de nickel est un semi-conducteur de type p et de ce fait stabilise dans sa structure et à sa surface ces espèces. Plus le nombre de ces espèces est grand, plus actifs sont les catalyseurs. Il

apparaît également que ce nombre est lié à un état de suroxydation qui peut évoluer en fonction de l'atmosphère gazeuse en équilibre avec le solide. Ainsi nous avons montré que les solides avaient tendance à se réduire lentement et irréversiblement dans les conditions de catalyse ce qui entraînait une désactivation elle aussi lente et irréversible.

Les espèces  $O^{2-}$  correspondent à l'oxygène dans le réseau des oxydes alcalino-terreux. D'autre part les oxydes étudiés sont non réductibles donc la formation des espèces  $O^{2-}$  à partir de l'oxygène en phase gazeuse est impossible car la réduction de l'oxygène ne peut pas être réalisée. Par contre il est très probable que l'activité catalytique soit liée à la quantité des espèces  $O^-$  ou  $O_2^-$  en surface des catalyseurs.

L'oxyde de magnésium dopé au néodyme préparé par évaporation présente le meilleur rendement en oléfines parmi les catalyseurs alcalino-terreux étudiés. Pour cette raison la discussion sur l'origine de l'activité catalytique dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane sera concentrée sur ce solide.

L'oxyde de magnésium est un semi-conducteur de type p et il reste de même type après le dopage par le néodyme. Nous avons vu dans le chapitre III que la quantité limitée de solution solide dans le catalyseur MgNd-Ev permet la formation de plusieurs types de défauts (vacances, lacunes, rupture de réseau, dislocations). La présence des cations trivalents dans le réseau cristallin entraîne la formation de lacunes cationiques, nécessaires pour la compensation des charges mais également d'espèces  $O^-$ . Il est connu que les espèces  $O^-$  sont très actives pour l'activation des alcanes [5]. D'autre part une fois consommées au cours de la réaction il est très difficile que ces espèces soient régénérées même en présence d'oxygène en phase gazeuse car on a besoin de 2 électrons (1).



Les espèces oxydantes  $O_2^-$  peuvent être formées à leur place. Le mécanisme de leur formation a été étudiée par Giamello et all. [6]. Les auteurs proposent que ces espèces puissent être formées après une adsorption préliminaire des molécules R-H, contenant de l'hydrogène à la surface de solide. Ces molécules permettent ensuite l'adsorption d'oxygène de la phase gazeuse et la formation des espèces  $O_2^-$ . D'autre part ces espèces contribuent à l'activation de l'alcane à la surface de solide avant qu'il soit désorbé et transformé en phase gazeuse. La quantité d'espèces  $O_2^-$  devrait être directement liée à l'activité catalytique. En considérant cette corrélation on peut conclure que l'activité catalytique du catalyseur MgNd-Ev dépend essentiellement de la quantité de la solution solide formée donc de nombre des

lacunes cationiques présentes. Il est probable que le même mécanisme de formation des espèces  $O_2^-$  a lieu également sur les catalyseurs à base de calcium et de strontium. Dans ce cas l'activité catalytique intrinsèque (conversion par unité de surface spécifique) du catalyseur SrNd-Ev devrait être la plus élevée, ce qui a été observé au cours de notre étude (chapitre IV, paragraphe IV.2.).

L'activité catalytique dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane des catalyseurs à base des oxydes alcalino-terreux est très basse. Elle peut être expliquée par le nombre de sites actifs insuffisant. D'autre part il est intéressant de noter que les catalyseurs actifs dans la réaction de déshydrogénations oxydante de l'éthane p.ex. NiNbO contiennent des sites  $O^-$ . Ces espèces oxygènes étant plus réduites que les sites  $O_2^-$  semblent plus actives pour l'activation des alcanes. L'origine de l'activité des catalyseurs à base de l'oxyde de nickel a été étudiée lors de notre travail (chapitres VI et VII).

La comparaison de l'activité catalytique des catalyseurs à base d'oxyde de nickel et à base des oxydes alcalino-terreux dans les réactions de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane est très difficile car les conditions de test et le mécanisme réactionnel sont différents. Le mécanisme suggéré sur les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme est de type Eley –Rideal et il suppose la contribution de réactions parallèles et consécutives en phase gazeuse après une activation à la surface du catalyseur. D'autre part le mécanisme de type Mars-Van Krevelen [7] ne prend en compte que l'activation en surface de catalyseur. Néanmoins, l'étude réalisée permet de conclure que la présence des espèces oxygène de type  $O^-$  ou  $O_2^-$  à la surface des catalyseurs est le facteur déterminant l'activité catalytique des solides. En plus il apparait que les espèces  $O^-$  sont plus actives que les espèces  $O_2^-$  pour l'activation du propane et de l'éthane.

### **VIII.2. Origine de la sélectivité en éthylène et en propylène des catalyseurs à base d'oxydes alcalinoterreux dopés par le néodyme et à base de l'oxyde de nickel.**

La basse sélectivité à fort taux de conversion dans les réactions de l'ODH de l'éthane et du propane est un problème souvent rencontré. La présence de réactions parallèles et consécutives (craquage, oxydation totale ou partielle) entraîne la formation de produits supplémentaires.

Sur les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux la sélectivité en éthylène et en propylène est influencée par la basicité des solides. Les sites basiques favorisent la désorption des oléfines et empêchent leur oxydation totale. Le dopage par le néodyme augmente la force basique des solides mais en même temps entraîne la formation des agglomérats/particules d'oxyde de néodyme qui diminue la sélectivité en oléfines. A part l'influence d'agglomérats/particules de néodyme la sélectivité en éthylène et en propylène dépend aussi de la quantité et de la densité des sites oxydants  $O_2^-$ . La densité plus grande des espèces  $O_2^-$  entraîne la formation d'une quantité plus grande de propylène. Si la densité des sites oxydants est plus faible les radicaux formés sont désorbés et transformés en phase gazeuse. Dans ces conditions l'éthylène est formé préférentiellement à cause du craquage des radicaux propyles.

Dans le cas des catalyseurs à base d'oxyde de nickel, il apparaît clairement que la sélectivité dépend fortement des réactions parallèles ayant lieu lors de l'activation de l'éthane. En effet l'éthylène apparaît relativement stable sur les catalyseurs à base de nickel. Par contre la densité des sites oxydants responsables de l'activation de la première liaison C-H s'avère être un paramètre primordial pour la sélectivité. Lorsque la densité des espèces  $O^-$  est trop grande à la surface, on observe une oxydation totale forte de l'éthane et seule l'isolation des espèces  $O^-$  permet d'augmenter la sélectivité en éthylène. Cette hypothèse formulée par Lemonidou et al [2]. pour expliquer le rôle du niobium est pleinement confirmée par notre étude. De plus, nous avons montré que cette isolation pouvait n'être pas uniquement le fait d'une interaction avec le niobium mais pouvait être générée par la méthode de préparation. En effet la présence d'acide oxalique dans le milieu de synthèse et dans le précurseur solide conduit, par sa décomposition lors du traitement thermique qui suit, à une réduction de l'oxyde nickel et à la limitation de la sur-oxydation de l'oxyde de nickel formé. Ceci ayant lieu en présence ou non de nickel.

Contrairement à ce que propose Lemonidou et al.[2] nous n'observons pas la formation d'une solution solide étendue jusqu'à 15% de niobium. Il est possible que la formation, d'une solution solide très limitée ait lieu, mais l'effet du niobium serait plus lié à un recouvrement partiel de la surface de l'oxyde de nickel par du niobium. De plus les résultats montrent clairement que l'effet du niobium à partir d'une certaine concentration n'est plus lié qu'à un effet textural, la phase amorphe, l'oxyde de niobium formé lors de la préparation, évitant le frittage de l'oxyde de nickel. Si l'ajout de niobium présente un intérêt pour augmenter la sélectivité en éthylène des catalyseurs à base de niobium, il ne peut éviter leur désactivation liée à la perte de sur-stœchiométrie en oxygène et de plus participe à la désactivation avec

la formation d'une phase mixte inactive et peut-être également un recouvrement progressif trop important de la surface de l'oxyde de nickel.

Les corrélations sites oxydants- conversion-sélectivité pour les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux dopés au néodyme et sur les catalyseurs à base d'oxyde de nickel sont différentes dans les deux cas. Les espèces  $O_2^-$  permettent l'activation du propane mais ils ne peuvent pas activer l'éthane. D'autre part les espèces  $O^-$  sont très actives mais par contre elles ne permettent pas la transformation sélective du propane. Ces corrélations expliquent les difficultés de mettre au point un catalyseur actif et en même temps sélectif dans les réactions de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane. Par contre la connaissance de la surface catalytique avec les types d'espèces oxydantes présentes et leur densité semble permettre l'optimisation des catalyseurs pour obtenir la meilleure sélectivité possible.

#### **Bibliographie :**

- [1]. L. Leveles, S. Fuchs, K. Seshan, J.A. Lercher, L. Lefferts, Appl. Catal. A 227 (2002) 287
- [2]. E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 237 (2006) 162.
- [3]. B. Savova, D. Filkova, D. Crişan, M. Crişan, M. Raileanu, N. Dragan, A. Galtayries, J. C. Védrine, Appl. Catal. A 359 (2009) 47.
- [4]. B. Savova, D. Filkova, D. Crişan, M. Crişan, M. Raileanu, N. Dragan, L. Petrov, J.C. Védrine, Appl. Catal. A. 359 (2009) 55.
- [5]. M. Abon, J.M. Herrmann, J.C. Volta, Catal. Today, 71 (2001) 121.
- [6]. E. Giamello, D. Murphy, M. C. Paganini, Colloids and Surf. Physi-chem and Eng. Aspects 115 (1996) 157
- [7]. E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 237 (2006) 175.



---

**RESUME:**

Les réactions de déshydrogénation oxydante du propane et de l'éthane ont été étudiées respectivement sur des catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux (OAT) dopés néodyme et des catalyseurs à base d'oxyde de nickel dopés par différents métaux. Deux méthodes de préparation des solides OAT dopés au néodyme ont été comparées. La caractérisation par analyses DRX montre la formation de solutions solides avec des défauts (lacunes, dislocations). La formation d'agglomérats de néodyme a été également observée. Les tests catalytiques réalisés montrent que le dopage au néodyme augmente la conversion du propane avec simultanément une augmentation de la sélectivité. Les catalyseurs à base d'oxyde de nickel sont eux très actifs dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane. L'étude réalisée montre l'absence de formation de solutions solides étendues avec les dopants. L'addition de niobium et des ions oxalates permet l'isolation des sites actifs qui sont des ions O<sup>-</sup> et entraîne une baisse d'activité mais conjointement une forte amélioration de la sélectivité en éthylène. De plus, elle modifie la texture de NiO en augmentant sa surface spécifique ce qui permet d'obtenir de meilleures conversions. La mise au point de ces catalyseurs est compromise par une désactivation: la caractérisation des solides avant et après désactivation par DRX, Raman, XPS, TEM, EDX et TPD de O<sub>2</sub> montre que cette désactivation est due à la réduction lente et irréversible des ions Ni<sup>3+</sup> entraînant la diminution du nombre des espèces O<sup>-</sup>. La formation de la phase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> lors de la désactivation a été également observée.

---

**TITLE:** Study of doping of catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane and propane

---

**ABSTRACT:**

The oxidative dehydrogenations of propane and ethane have been studied on alkaline earth oxides doped with neodymium oxide (AEO) and nickel oxide doped with different metal oxides. Two types of synthesis have been compared for the preparation of AEO+Nd samples. The characterization by XRD showed the formation of solid solutions with different defects (cationic vacancies, dislocations). The formation of agglomerates of neodymium has also been observed. The catalytic testing showed that the presence of neodymium oxide increases both the conversion of propane and the selectivity to propylene. The addition of neodymium oxide increases the basicity of the catalysts, which seems to be beneficial to the selectivity. The nickel oxide based catalysts are very efficient in the oxidative dehydrogenation of ethane. The study shows that there is no formation of extended solid solution. The addition of niobium and oxalates anions leads to the isolation of the active O<sup>-</sup> sites at the surface of the nickel oxide, which decreases the activity but strongly increases the selectivity to ethylene. Furthermore, it modifies textural properties of nickel oxide increasing its specific surface area leading to better conversions. However, the applicability of this type of catalysts stays under question because of a deactivation that has been evidenced with time on stream. The characterization of the fresh and deactivated catalysts by XRD, Raman, XPS, TEM, EDX and TPD of O<sub>2</sub> showed that this deactivation is due to the slow and irreversible reduction of Ni<sup>3+</sup> cations leading to a further decrease in number of the O<sup>-</sup> species. The formation of NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> phase during the deactivation has been evidenced.

---

**DISCIPLINE:** Catalyse et chimie physique des interfaces

---

**MOTS-CLES:** Alcanes, oléfines, déshydrogénation oxydante, oxydes, solution solide, dopage, défauts, sites actifs, espèces oxygènes, désactivation

---

**INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :** Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, 2 Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, FRANCE

---