

# Thèse

Pour l'obtention du diplôme de

## **Docteur de l'Université de Lille 1**

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement  
(SMRE)

Unité de catalyse et de la chimie du solide (UCCS UMR-8181)

Discipline : Chimie – Molécules et Matières Condensée (N° d'ordre : 41211)

**Mr Guillaume TESQUET**

---

## **Etude de la réaction de Guerbet, à partir de bioéthanol, sur des oxydes mixtes de type pérovskite.**

---

Directeur de thèse : Franck DUMEIGNIL

Co-directeur de thèse : Mickael Capron

Encadrant de thèse : Jérémy Faye

Soutenance le 25 octobre 2013 devant la commission d'examen

---

Rapporteurs : **Pascal FONGARLAND** : Professeur à l'Institut de Recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELyon).

**Sébastien ROYER** : Maître de conférences à l'Université de Poitiers.

Examineurs : **Karine De Oliveira VIGIER** : Maître de conférences à l'IM2CP, Université de Poitiers.

**Pascal GRANGER** : Professeur à l'Université de Lille 1



## Remerciements

Cette thèse a été réalisée parmi l'équipe de catalyse hétérogène de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UCCS – UMR CNRS 8181. Cette unité de recherche est dirigée par Monsieur Lionel Montagne, Professeur à l'Université de Lille 1, que je remercie pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et de son laboratoire.

Je remercie l'Agence National pour la Recherche (ANR), *via* la subvention du contrat Valbiogal (ANR-09-RPDOC-025-01) « Valorisation de l'éthanol issu de la biomasse en butanol » pour le financement de ce projet de recherche. Je joins à ces remerciements Madame Françoise Pailloux, Président du CNRS de la délégation Nord-Pas-de-Calais, pour la confiance qui m'a été accordé afin de mener à bien ce projet au sein de son équipe de recherche.

Je tiens également à remercier les membres du jury, Mr Pascal Fongarland, Professeur à l'IRCELYon, Mr Sébastien Royer, Maître de conférences à l'Université de Poitiers, Mne Karine De Oliveira Vigier, Maître de conférences à l'IC2MP à Poitiers et Mr Pascal Granger, Professeur à l'Université de Lille 1, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je souhaite dire un grand merci à mes encadrants dans ce projet : Mr Franck Dumeignil, Professeur à l'Université de Lille 1 et Directeur adjoint de l'UCCS, Mr Mickael Capron, Maître de conférences à l'Université de Lille 1 et Mr Jérémy Faye, post-doctorant responsable du projet. Etant présent depuis 5 ans dans ce laboratoire (Stage de Master 1 et 2), ils m'ont permis de valoriser mes connaissances, de me rendre autonome et prêt pour le futur grâce à des connaissances et une expérience scientifiques indéniables. Ils m'ont aussi apporté beaucoup en tant que personne par leur qualité humaine.

Je tiens à exprimer également toute ma gratitude à l'ensemble des ingénieurs et des responsables des techniques d'analyse pour leurs partages, leurs compétences et leurs extrêmes gentillesse. Merci à Martine Trentesaux et Arnaud Beaurain pour les analyses de surfaces en Spectroscopie de photoélectrons de rayons X. Mr Olivier Gardoll pour l'ensemble des analyses thermiques. A Mne Laurence Burylo et sa collègue Nora Djelal pour les analyses de diffraction des rayons X. A Mlle Elise

Berrier et Mr Jean-Charles Morin pour les études infra-rouge. Et à Madame Nadia Touati pour les tests en résonance paramagnétique électronique. Sans ces personnes aucun projet ne pourrait être mené correctement donc encore une fois, merci.

J'en arrive à mes collègues thésards, qui réalisent également un travail professionnel de qualité dans leurs projets respectifs. Je pense qu'un travail aussi dur que la thèse, nécessite la présence à ses côtés de personnes vivant la même chose que vous et qui vous comprennent. D'ailleurs beaucoup d'entre eux sont devenus des amis. Ainsi j'aimerais en citer quelques uns : Rémy « michou », Pierrot « l'alcool » , Andres « El mino », Alexia « bierita », Manu « O », John, Morgane, Aurore, Cathy « la vieille », Sylvia, Georgette « la folle venue du Liban », Jorge, José, Mengdie « Papi ». J'ajouterais à cette liste sûrement non exhaustive, l'ancien technicien du laboratoire Arnaud Troupin. Ces personnes représentent le premier soutien dans les moments difficiles. Ainsi, j'aimerais les féliciter et les remercier pour les gens qu'ils sont et leurs amitiés.

Finalement, je finis par le plus important, mes amis de longue date Max, Jérémy, Elo, Vince, Aurel, Vinou, Amel, et Thib, qui bien que la chimie ne les intéresse pas le moins du monde m'ont toujours remonté le moral lorsqu'il le fallait. Un rôle que mes parents, mon frère et mes sœurs ont également remplis avec brio. Merci à eux.

# Sommaire



<b>Table des Abréviations</b>	1
<b>Introduction Générale</b>	3
<b>Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique</b>	
<b>A / Valorisation de la Biomasse</b>	6
A.1 / La biomasse en générale	6
A.1.1 / Définitions et ressources	6
A.1.2 / Structure cellulaire de la biomasse	7
A.1.2.1 / Les oléagineux	8
A.1.2.2 / Les cellules eucaryotes	9
A.2 / Transformation de la biomasse : exemple de la synthèse de bioéthanol	10
A.2.1 / Généralités	11
A.2.2 / Extraction et hydrolyse enzymatique	12
A.2.2.1 / Extraction des sucres	12
A.2.2.2 / Extraction des C.H.L (cellulose, hémicellulose, lignine)	13
A.2.2.3 / Hydrolyse enzymatique	13
A.2.3 / Fermentation : Microorganismes employé pour l'obtention de bioéthanol	14
A.3 / Applications avancées de la biomasse	16
A.3.1 / Biomasse : Source d'énergie	16
A.3.2 / Biomasse : Source de molécules et de matériaux	17
<b>B / La réaction de Guerbet</b>	19
B.1 / Mécanisme réactionnel	19
B.2 / Les alcools de Guerbet et leurs dérivés	20
B.2.1 / Les alcools	20
B.2.2 / Les acides et les esters	21
B.2.3 / Les éthers et les éthers sulfatés	22
B.3 / Etude des catalyseurs pour la réaction de Guerbet	22
B.3.1 / Catalyseurs en phase liquide	22

B.3.2 / Catalyseurs en phase gaz	25
<b>C / Oxydes mixtes multifonctionnels de type pérovskite</b>	<b>29</b>
C.1 / Structure des pérovskites	29
C.1.1 / Symétrie idéale cubique	29
C.1.2 / Symétrie déformée	32
C.2 / Pérovskite non-stœchiométrique	33
C.2.1 / Lacune et/ou excès de l'oxygène	33
C.2.2 / Lacunes cationiques	35
C.2.3 / Mélange de phases	35
C.3 / Réductibilité du cation B	36
C.4 / Méthodes de synthèse des pérovskites	38
C.4.1 / Voies solide – solide	38
C.4.1.1 / Méthode céramique	38
C.4.1.2 / Broyage réactif	39
C.4.1.3 / Micro-ondes	39
C.4.2 / Voies liquide – solide	40
C.4.2.1 / Evaporation à sec	40
C.4.2.2 / Séchage à froid	40
C.4.2.3 / Séchage par atomisation	41
C.4.2.4 / Co-précipitation	41
C.4.2.5 / Hydrolyse par flamme	42
C.4.2.6 / Complexation par l'acide citrique	43
C.4.2.7 / Méthode par auto-combustion	43
C.5 / Applications des pérovskites	44
C.5.1 / Réactions d'oxydation	45
C.5.1.1 / Oxydation de CO	45
C.5.1.2 / Oxydation d'hydrocarbures	46
C.5.1.3 / Oxydation d'alcools (méthanol et éthanol)	47

C.5.2 / Traitement des polluants	47
C.5.2.1 / Décomposition de N <sub>2</sub> O	48
C.5.2.2 / Réduction de NO	48
C.5.3 / Réaction Fischer – Tropsch	49
Conclusion	50
Annexes	
Annexe I	52
Annexe II	53
Annexe III	54
Annexe IV	55
Références	56

## Chapitre 2 : Méthode de synthèse, de caractérisations et description des tests catalytiques

<b>A / Méthode de synthèse des catalyseurs</b>	64
A.1 / Principe de la réaction par auto-combustion	64
A.2 / Mode opératoire	66
A.3 / Nomenclature	67
<b>B / Caractérisation des pérovskites</b>	68
B.1 / Mesure de la surface spécifique (B.E.T)	68
B.2 / Analyse élémentaire par plasma à couplage inductif (ICP)	69
B.3 / Diffraction des rayons X (DRX)	69
B.4 / Spectrométrie de photoélectrons de rayons X (SPX)	71
B.5 / Réduction en température programmée (RTP)	72
B.6 / Spectrométrie Infrarouge (IR)	73
B.7 / Résonance paramagnétique électronique <i>in-situ</i> (RPE <i>in-situ</i> )	73
B.8 / Test <i>isopropanol</i> : étude de la basicité et de l'acidité	75
B.9 / Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse (ATG-SM)	77

B.10 / Résonance magnétique nucléaire de l'aluminium (RMN)	78
<b>C / Test catalytique</b>	80
C.1 / Système catalytique multi-réacteurs	81
C.1.1 / Alimentation	81
C.1.2 / Distribution du mélange réactionnel et préparation des réacteurs	82
C.1.3 / Système analytique	82
C.2 / Caractérisation des réacteurs	84
C.3 / Mode opératoires des tests catalytiques et traitement des données	88
C.3.1 / Mode opératoire	88
C.3.2 / Retraitement des données	89
C.3.3 / Test de reproductibilité	90
Annexe I	92
Références	93

## Chapitre 3 : Caractérisations

<b>A / Pérovskites de type <math>\text{LaBO}_3</math>, avec B = Ni, Fe, Mn, Co et Cr</b>	94
A.1 / Analyse structurale (DRX)	95
A.2 / Surface spécifique	97
A.3 / Analyse des propriétés RedOx	98
<b>B / Pérovskites de type <math>\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3</math> où <math>x = 0,1</math> et <math>0,2</math></b>	102
B.1 / Analyse structurale (DRX)	103
B.2 / Surface spécifique	105
B.3 / Etude de la basicité	106
<b>C / Pérovskites de type <math>\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3</math> où <math>x = 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,8</math> et <math>1</math></b>	108
C.1 / Analyse structurale	109
C.1.1 / DRX	109
C.1.2 / Analyse IR	110
C.2 / Surface spécifique	111

C.3 / Analyse RTP	112
C.4 / Composition chimique	113
C.4.1 / Analyse élémentaire (ICP)	113
C.4.2 / Analyse de surface (SPX)	113
C.4.3 / Analyse thermogravimétrique (ATG)	118
C.5 / Etude de la basicité	119
C.6 / Analyse <i>In-situ</i>	122
<b>D / Pérovskites de type <math>\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3</math> où M = Co, Cu avec x = 0,1 ; 0,2 ; et M = Ni avec x = 0,01 et 0,05</b>	<b>123</b>
D.1 / Analyse structurale	124
D.1.1 / $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ où x = 0,1 ; 0,2	124
D.1.2 / $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ où x = 0,1 ; 0,2	126
D.1.3 / $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ où x = 0,01 ; 0,05	127
D.2 / Surface spécifique	129
D.3 / Composition chimique	129
D.3.1 / Analyse élémentaire	129
D.3.2 / Analyse de surface	130
D.4 / Analyse des propriétés RedOx (RTP)	134
D.4.1 / $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ où x = 0,1 ; 0,2	135
D.4.2 / $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ où x = 0,1 ; 0,2	136
D.4.3 / $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ où x = 0,01 ; 0,05	138
Conclusion	139
Références	141

## Chapitre 4 : Tests catalytiques

<b>A / Pérovskites de type <math>\text{LaBO}_3</math>, avec B = Ni, Fe, Mn, Co et Cr</b>	<b>144</b>
<b>B / Pérovskites de type <math>\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3</math> où x = 0,1 et 0,2</b>	<b>150</b>
<b>C / Pérovskites de type <math>\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3</math> où x = 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,8 et 1</b>	<b>154</b>

<b>D / Pérovskites de type <math>\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3</math> où M = Co, Cu avec <math>x = 0,1</math> ; <b>0,2</b> ; et M = Ni avec <math>x = 0,01</math> et <b>0,05</b></b>	159
D.1 / Pérovskite à base de fer et de cobalt	161
D.2 / Pérovskite à base de fer et de cuivre	163
D.3 / Pérovskite à base de fer et de nickel	164
<b>E / Mélange réactionnel : éthanol / eau</b>	166
<b>F / Etude de la stabilité du catalyseur <math>\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3</math></b>	169
Conclusion	171
Références	173

## Chapitre 5 : Discussion

<b>A / Réaction de couplage d'alcools</b>	174
A.1 / Mécanismes réactionnels possibles	174
A.1.1 / Voie directe	175
A.1.2 / Voie indirecte	176
A.2 / Détermination du mécanisme mis en jeu sur les solides étudiés	177
A.2.1 / Produits primaires et secondaires	177
A.2.2 / Intermédiaire réactionnels	178
<b>B / Produits se formant sans passer par l'étape d'aldolisation</b>	179
B.1 / L'acétaldéhyde	179
B.1.1 / Mécanismes de formation de l'acétaldéhyde	179
B.1.2 / Discussion	181
B.2 / Ethylène	184
B.2.1 / Mécanismes de formation de l'éthylène	184
B.2.2 / Discussion	186
B.3 / Les esters : l'acétate d'éthyle (AE) et le Butyrate d'éthyle ( $\text{B}_{\text{ut}}\text{E}$ )	188
B.3.1 / Mécanismes de formation de l'AE et du $\text{B}_{\text{ut}}\text{E}$	189
B.3.1.1 / Estérification	189

B.3.1.2 / Réaction de Tishchenko	191
B.3.1.3 / Réaction de Claisen	192
B.3.2 / Discussion	193
B.3.2.1 / Acétate d'éthyle	193
B.3.2.2 / Butyrate d'éthyle	196
<b>C / Produits se formant après l'étape d'aldolisation</b>	<b>198</b>
C.1 / n-Butanol	200
C.1.1 / Mécanismes de formation du n-butanol	200
C.1.2 / Discussion	201
C.2 / Acétone (et CO <sub>x</sub> )	203
C.2.1 / Mécanismes de formation de l'acétone (et CO <sub>x</sub> )	203
C.2.1.1 / En présence d'eau	203
C.2.1.2 / En absence d'eau	205
C.2.2 / Discussion	206
C.3 / 2-pentanone	208
C.3.1 / Mécanismes de formation de la 2-pentanone	209
C.3.2 / Discussion	209
Conclusion	212
Références	214
<b>Conclusion Générale</b>	<b>216</b>



# **Table des abréviations**



## Table des abréviations

TAGs : TryAcylGlycérols

C.H.L : Cellulose, Hémicellulose, Lignine

S.C : *Saccharomyces Cerevisiae*

Z.M : *Zymomonas Mobilis*

SSA : Surface Spécifique

B.E.T : Brunauer Emmett Teller

ICP : Plasma à Couplage Inductif

DRX : Diffraction des Rayons X

SPX : Spectroscopie de Photoélectrons de rayons X

BE : Binding Energy ou Energie de liaison

RTP : Réduction en Température Programmée

IR : Infrarouge

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

SM : Spectromètre de Masse

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

DTS : Distribution en Temps de Séjour

BC : Bilan Carbone

DTP-NH<sub>3</sub> : Désorption en Température Programmée

VVH : Vitesse Volumique Horaire

$B_{utE}$  : Butyrate d'éthyle

$Y_{1-butanol}$  : Rendement en 1-butanol

$Y_{Guerbet}$  : Rendement en produits issus du schéma réactionnel de Guerbet

$Y_{Comp}$  : Rendement en produits issus de réactions compétitives

# Introduction Générale



# Introduction Générale

## Contexte de l'étude

Dans notre société actuelle, le pétrole représente toujours la ressource carbonée naturelle la plus utilisée<sup>1</sup> malgré son caractère non renouvelable, et ceci en dépit d'un effort constant de développement des procédés alternatifs exploitant les ressources renouvelables telles que la géothermie, l'éolien ou l'hydraulique. Les composés lourds issus du pétrole trouvent des applications domestiques (chauffage au fuel), énergétiques (électricité générée par des turbines) et de mobilité (essence, kérosène).<sup>2</sup> Mais cette ressource fossile contient également des molécules simples, principalement hydrocarbonés, appelées aussi « molécules plateformes ». Au moyen de procédés chimiques et catalytiques (*par ex* hydroformylation du propylène en *n*-butanol), ces molécules sont déclinées en arbres produits très diversifiés.<sup>3</sup> Les molécules ainsi générées sont utilisées dans une large variété d'applications pour la chimie : plastiques, résines, solvants, en cosmétologie ou encore dans le domaine agro-alimentaire, etc...

Depuis quelques années, le contexte économique, auquel vient s'ajouter une pression environnementale de plus en plus importante (limitation des émissions de gaz à effet de serre, par exemple), remet en cause l'utilisation du pétrole et des ressources fossiles en général. En effet, une consommation mondiale en perpétuelle hausse<sup>4</sup> associée à un caractère fini de ces dernières imposent la mise en place de solutions alternatives renouvelables permettant de répondre au besoin énergétique mais encore et surtout à une demande en squelettes carbonés pour les besoins de la chimie.

Si les technologies géothermiques, éoliennes, solaires, etc..., sont en mesure de répondre aux besoins énergétiques, seule la biomasse possède aussi cette spécificité de pouvoir fournir des squelettes carbonés aux chimistes. Avant d'être en mesure de proposer une alternative solide rivalisant avec le pétrole dans un contexte où toutes ces ressources coexistent, il convient tout d'abord de développer et/ou optimiser les procédés d'extraction de la biomasse, mais aussi les méthodes de transformation de ses composants ainsi séparés, tels que la cellulose, en molécules

plateformes valorisables comme le bioéthanol. Celles-ci doivent ensuite être converties en produits à forte valeur ajoutée *via* des procédés catalytiques, ce qui permet de générer, par exemple, des synthons *ex-biomasse* en lieu et place des synthons traditionnels *ex-ressources fossiles*.<sup>3</sup>

C'est dans cette optique que ce travail de doctorat s'inscrit, à travers l'étude de la réaction de Guerbet.<sup>5</sup> Celle-ci a conduit à quelques résultats pour des réactions réalisées en phase liquide ou gaz, à partir d'alcools plus ou moins lourds et en présence de catalyseurs homogènes ou hétérogènes.

### Objectif de l'étude

Dans ce projet ValBioGal financé par l'Agence National de la Recherche, nous étudions la réaction de Guerbet à partir de bioéthanol. Cette réaction permet l'obtention d'un alcool plus lourd, le *n*-butanol (c'est un intermédiaire chimique très intéressant notamment pour ses propriétés en tant qu'additif dans les carburants.<sup>6,7</sup>) dans notre cas, *via* un mécanisme réactionnel complexe, multi-étapes et mettant en jeu différents sites fonctionnels. C'est pour cela que notre choix de catalyseurs pour mener à bien cette réaction chimique s'est orienté vers les oxydes mixtes de type pérovskite ( $ABO_3$ ),<sup>8</sup> lesquels n'avaient jamais été testés dans cette réaction. Leur structure cristalline permet une grande variété de formulations, ce qui nous a permis de moduler diverses propriétés chimiques, le but final étant de proposer un schéma réactionnel global pour la formation de chacun des (co-)produits observés, en se basant sur des corrélations entre les propriétés physico-chimiques des catalyseurs et leurs performances catalytiques.

### Organisation du manuscrit

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur le sujet, *i.e.*, la valorisation de la biomasse mais aussi un état de l'art concernant la réaction de Guerbet et les pérovskites. Le chapitre 2 sera consacré à la description du mode de synthèse choisi et des séries d'échantillons ainsi synthétisées, des techniques de caractérisation et du dispositif catalytique utilisé pour décrire la réactivité des matériaux.

La description de l'ensemble des résultats de caractérisations physico-chimiques des solides (propriétés structurales et texturales, notamment) fait l'objet du chapitre 3, et les résultats de tests catalytiques faisant l'objet du chapitre 4.

Enfin, le chapitre 5 est consacré à une synthèse proposant une discussion basée sur la corrélation entre les performances catalytiques des solides et leurs propriétés, ce qui nous permettra de proposer un schéma réactionnel global rassemblant les chemins réactionnels déterminés pour expliquer la formation des nombreux produits de réaction observés.

---

<sup>1</sup> <http://www.iea.org/weo/>, World Energy Outlook (2007-2008), Agence International de l'énergie (AIE).

<sup>2</sup> S. Colombano, Guide du Bureau de Recherches Géologiques et minières.

<sup>3</sup> **Top Value Added Chemicals From Biomass**, Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Produced par l'équipe du Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) et le National Renewable Energy Laboratory (NREL), Août 2004.

<sup>4</sup> BP Statistical Review of World Energy June 2012/ [bp.com/statisticalreview](http://bp.com/statisticalreview).

<sup>5</sup> M. Guerbet, C. R. Acad, Sci. 128 (1899) 1002.

<sup>6</sup> C.D. Rakopoulos, A.M. Dimaratos, E.G. Giakoumis, D.C. Rakopoulos, Energy 35 (2010) 5173–5184.

<sup>7</sup> Szwaja.S, Naber.J.D. Fuel 89 (2010) 1573-1582.

<sup>8</sup> N.L. Allan, M.J. Dayer, D.T. Kulp, W.C. Mackrodt, J. Mater. Chem. 1 (1991)1035-1039.



# Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

---



## A/ Valorisation de la biomasse

### A.1/ La biomasse en général

#### A.1.1/ Définitions et ressources

D'après la directive de l'Industrie, de la Recherche et de l'énergie adoptée par le parlement Européen en septembre 2009.<sup>1</sup>, la biomasse est décrite comme «la fraction biodégradable de produits, de déchets et de résidus provenant de l'agriculture (incluant les substances végétales et animales), de l'aquaculture, de l'industrie forestière et des activités connexes, de la fraction biodégradable séparée et collectée des déchets industriels et municipaux, ainsi que les boues des eaux usées.

Ainsi, les sources de biomasse peuvent être d'origines diverses et variées et Hoogwik *et coll.*<sup>2</sup> ont catégorisé huit filières :

1. la biomasse produite par le surplus agricole non-utilisé pour l'alimentation humaine ou animale,
2. la biomasse produite par la purification de terres agricoles,
3. les résidus agricoles issus des cultures de céréales, de la vigne et des fruits,
4. les résidus forestiers issus de la transformation du bois,
5. les résidus agricoles issus de l'élevage,
6. les déchets organiques des ménages,
7. la biomasse non-alimentaire en utilisation directe (bois pour le brûler),
8. les déchets organiques industriels (papier, carton, bois,...).

Les ressources renouvelables bio-sourcées possèdent de nombreux avantages par rapport à leurs équivalents d'origine fossile tels que le pétrole, le charbon ou le gaz naturel, et leur utilisation raisonnée est en mesure de permettre des bénéfices sur le plan environnemental. De la production à la consommation de la biomasse, les émissions de gaz à effet de serre comme le CO<sub>2</sub> peuvent être réduites de manière significative. Ceci est particulièrement marqué pour la biomasse végétale

qui utilise l'énergie solaire comme source de croissance grâce à la photosynthèse. L'eau contenue dans les cellules des plantes et des arbres et le dioxyde de carbone atmosphérique sont assimilés puis convertis en substrats végétaux tels que les hydrates de carbone dont la cellulose.

Le second point faisant de la biomasse une ressource de premier choix réside dans son caractère renouvelable dans un temps « court » et en fait ainsi une source de carbone très intéressante pour le futur. Cette particularité s'avère d'autant plus marquée si le milieu de culture est exploité et renouvelé sans dégradation. Cependant, le cycle de production dépend du type de végétaux exploités puisqu'il peut être court (environ 1 an pour le blé, le colza ou la betterave) alors que le renouvellement forestier peut s'étendre sur une période plus longue entre 30 et 200 ans. Cette disparité pose donc le problème de la disponibilité et de la gestion du durable.<sup>3</sup>.

Les plantes, les graines et le bois représentent la proportion de la biomasse la plus utilisée par l'homme. Par exemple, les principaux pays européens producteurs de bois sont la France (> 9 millions de tonnes équivalent pétrole en 2009), l'Allemagne (> 11 millions de tonnes équivalent pétrole en 2009).<sup>4</sup>, la Finlande, l'Autriche, l'Italie et la Suède. D'autre part, les Etats-Unis, avec une surface boisée d'environ 749 millions d'ares, représentent également un pays producteur de biomasse de premier rang puisque la ressource forestière aux Etats-Unis représente 75% de la consommation de biomasse nationale.<sup>5</sup>.

### A.1.2/ Structure cellulaire de la biomasse

La biomasse végétale, qui nous intéresse ici, peut être séparée en 2 familles distinctes : les plantes et les arbres constitués de cellules eucaryotes (biomasse lignocellulosique), et les plantes cultivées pour leurs graines et leurs fruits riches en matière grasse qui peuvent être classées comme ressource oléagineuse – bien qu'ayant aussi, bien entendu, une fraction lignocellulosique.<sup>6</sup>. Ces deux familles constituent des sources primaires de charpentes carbonées permettant l'obtention de molécules chimiques simples ex-biomasse, valorisables à l'aide de procédés chimiques avals. Ainsi, avant d'expliquer par quel procédé sont transformées les

ressources en molécules chimiques simples, nous allons définir cette ressource de manière plus précise.

### A.1.2.1 Les oléagineux

Le premier type de biomasse végétale qui nous intéresse est la biomasse oléagineuse, riche en « matière grasse » (lipides). L'origine végétale des lipides utilisés est multiple.<sup>7</sup>, les plus étudiés étant ceux extraits des graines. Ces dernières contiennent des organelles sphériques que l'on appelle oléosomes<sup>7</sup> qui sont le lieu de stockage des lipides, et plus précisément des TAGs (TryAcylGlycerols ou triglycérides), comme réserve de nourriture pour leur étape de germination. La matrice des TAGs est entourée d'une couche stabilisatrice de phospholipides et de protéines (oléosines) formant une gangue, comme présenté sur la Figure 1

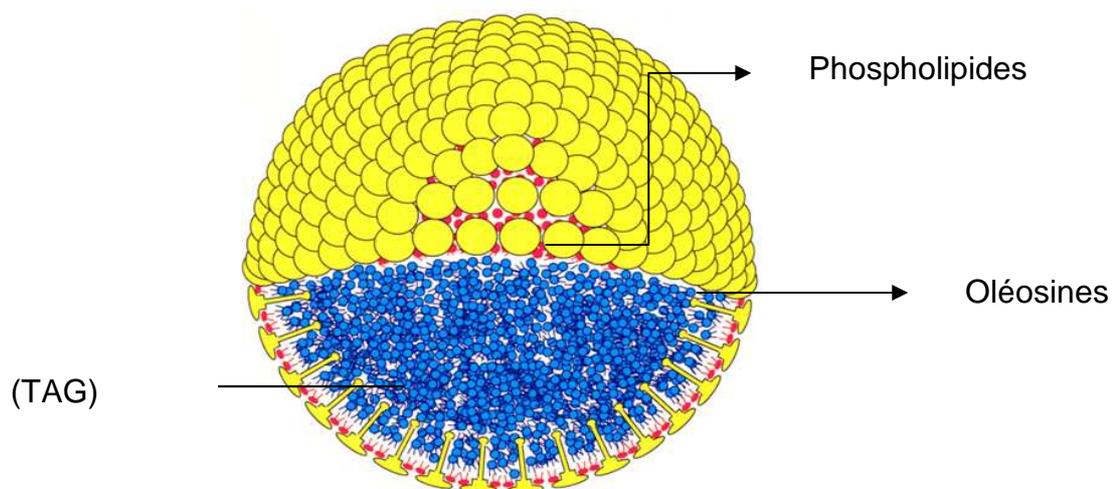


Figure 1 : Représentation schématique d'un oléosome.

Les TAGs sont la matière à valoriser dans les ressources oléagineuses car la trans-estérification de ces acides gras permet, par exemple, l'obtention de molécules de glycérol, qui est à l'origine de nombreux composés (polyester, polyéthylène glycol, formaldéhyde...), avec le biodiesel utilisé dans les biocarburants de première génération.<sup>8</sup>. Notons que les composés gras peuvent aussi être eux-mêmes une source importante de molécules pour les besoins de la chimie fine<sup>9</sup>.

### A.1.2.2 Les cellules eucaryotes

Au contraire des cellules procaryotes constituant les organismes vivants monocellulaires, les cellules eucaryotes (Figure 2), de plus grande taille, représentent l'entité élémentaire des êtres vivants multicellulaires. Elles comprennent, par définition, un noyau, mais on y trouve aussi diverses organelles qui sont la source des fonctions biologiques spécialisées.<sup>10</sup>, telles que les mitochondries, les ribosomes, etc...

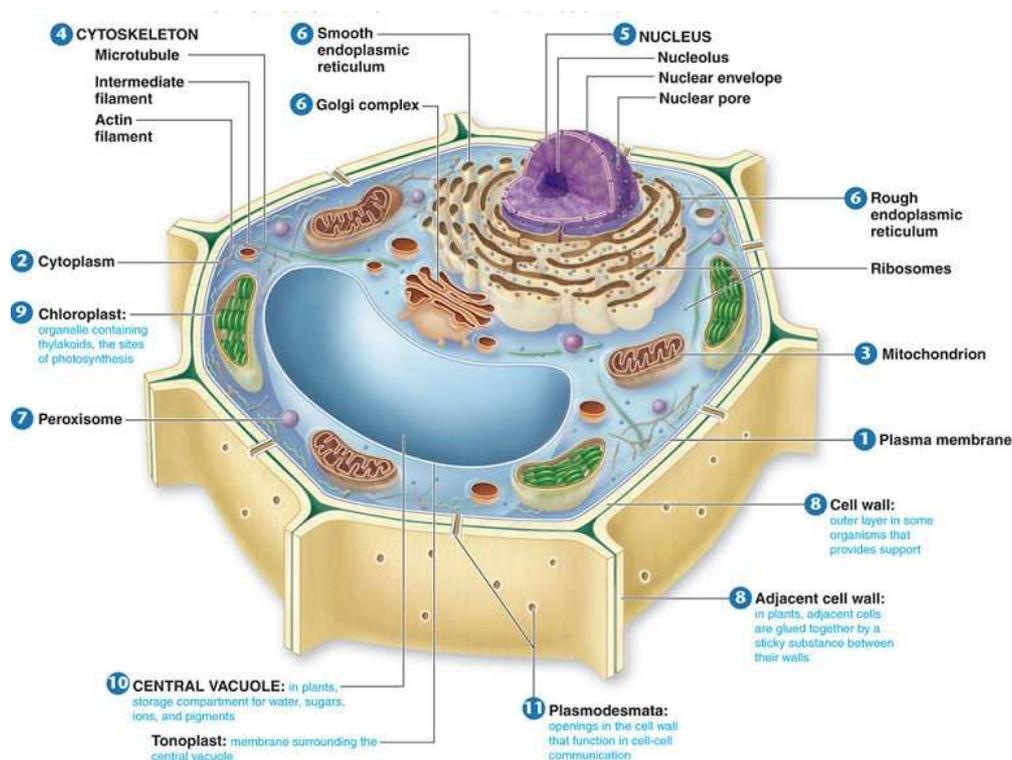


Figure 2 : Schéma de la structure des cellules eucaryotes.<sup>11</sup>

Pour la valorisation de la biomasse, les vacuoles (réserve de sucre), les parois primaires et secondaires sont plus particulièrement d'intérêt car elles renferment les plus grandes quantités de matière (hors eau).

La paroi primaire, fine et flexible, représente la limite extérieure de la cellule qui se forme en même temps que cette dernière. Elle est encerclée par ce que l'on appelle la lamelle intermédiaire. Il s'agit d'une couche de pectines assurant la cohésion entre les cellules. L'hémicellulose et les fibres de cellulose sont les principaux constituants de la paroi primaire.<sup>12</sup>

La paroi secondaire est une surcouche de protection de la cellule possédant des propriétés très différentes de celles de la paroi primaire. En effet, la paroi secondaire est épaisse, solide, et imperméable et elle ne se forme qu'une fois la cellule développée totalement. Selon Bidlack *et coll.*,<sup>13</sup> la paroi secondaire est formée de fibres de cellulose et d'hémicellulose générant un espace vide complété par la lignine.

Les végétaux sont ainsi principalement constitués de cellulose, de lignine et d'hémicellulose, avec la composition moyenne suivante :

- 40 à 50% de cellulose (avec environ 80% sous forme cristallisée et 20% sous forme amorphe),
- 20 à 30% d'hémicellulose,
- et 10 à 30% de lignine.

Voici à présent la composition du bois sec selon Miller *et coll.*<sup>14</sup>

- 50% de cellulose,
- 23 à 33 % de lignine pour le « softwood », ou 16 à 25% pour le « hardwood »,
- 5 à 30% de matières extractibles organiques (caractéristiques du bois).

### A.2/Transformation de la biomasse: exemple de la synthèse de bioéthanol

Comme énoncé dans la partie précédente, l'intérêt pour la biomasse se concentre sur certaines molécules composant cette ressource. Bien que le bioéthanol puisse être obtenu par traitement des ressources oléagineuses, nous allons nous concentrer sur les sucres contenus dans les vacuoles des cellules eucaryotes, puis sur les ressources lignocellulosiques. Les sucres issus des vacuoles sont à l'origine des biocarburants de première génération tandis que la ressource lignocellulosique est la base des carburants de seconde génération, non commercialisé à notre connaissance à ce jour.

### A.2.1/ Généralités

La betterave et la canne à sucre sont les plus anciennes et les plus utilisées des plantes sucrières pour la production de bioéthanol de première génération. Le sucre contenu dans ces végétaux est le saccharose avec une teneur d'environ 12 à 18%. De l'amidon est également utilisé pour les carburants de première génération et il est issu du maïs, du blé, de seigle ou du manioc.

- *L'amidon* est un mélange de deux homopolymères, l'amylose et l'amylopectine composés d'unités *D*-Anhydroglucopyranose (AGU) qui appartiennent à la famille des polysaccharides (ou polyosides) de formule chimique générale  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . La molécule d'amylose est formée de 600 à 1000 molécules de glucose. L'amylopectine, est une molécule ramifiée avec de longues branches placées toutes les 24 à 30 unités glucoses par l'intermédiaire de liaisons  $\alpha$  (1-6).<sup>15</sup>

La cellulose et l'hémicellulose sont des polymères faisant partie de la famille des glucides, au même titre que l'amidon et d'autres sucres (sucres simples comme le xylose, le fructose...),<sup>16</sup> mais la Cellulose, l'Hémicellulose et la Lignine (C.H.L) sont utilisés pour la production de bioéthanol de seconde génération. Ils peuvent être définis de la manière suivante :

- *La cellulose* : c'est une longue chaîne de polysaccharides composée d'unités glucose linéaire, dont une partie est cristalline et l'autre amorphe. Le motif de répétition est la cellobiose, qui correspond à un dimère de glucose. Le degré de polymérisation varie en fonction de l'origine de la cellulose et peut être compris entre des centaines et plusieurs dizaines de milliers. Cette configuration confère une structure filamenteuse semblable à un faisceau, d'où l'appellation de fibre cellulosique quand on parle de cellulose végétale.

La production mondiale de cellulose est comprise entre 50 et 100 milliards de tonnes par an en 2008 ;

- *L'hémicellulose* : il s'agit également d'une chaîne de polysaccharides, mais à la différence de la cellulose, cette chaîne est constituée

d'hétéropolymères branchés complètement amorphes. C'est-à-dire que le glucose n'est pas le seul sucre composant l'hémicellulose. En effet les motifs de répétition peuvent être formés de xylose, galactose, arabinose, pentose, etc... Le degré de polymérisation est moins élevé (500 à 3000 motifs) que pour la cellulose. Des extrémités réductrices et non-réductrices sont également présentes. L'hémicellulose sert à relier la cellulose et la lignine entre elles ;<sup>17</sup>

- *La lignine* : il s'agit de bio-polymères tridimensionnels phénoliques. Elle est amorphe et constituée, le plus souvent, d'unités en C9 de types phénols, guaïacols ou syringols.<sup>8,14,18</sup> La lignine remplit l'espace entre la cellulose et l'hémicellulose et confère la résistance et l'imperméabilité de la plante (Figure 3).

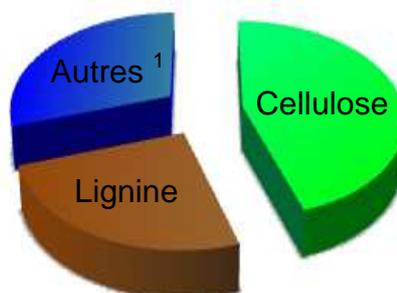


Figure 3 : Proportion des ressources biomasse ;<sup>1</sup> Autres : hémicellulose, sucres, huiles, amidon...

### A.2.2/ Extraction et hydrolyse enzymatique

#### A.2.2.1 Extraction des sucres

Le procédé d'extraction des sucres des plantes sucrières est très similaire entre celle de la betterave et celle de la canne à sucre, à part l'étape initiale. La betterave est plongée dans l'eau chaude et le saccharose se diffuse, tandis que la canne à sucre est broyée dans des moulins (taux de récupération du saccharose de 96 à 98%). Puis, le jus de canne subit alors les mêmes opérations que le jus de betterave. Il est chauffé en présence d'agents chimiques tels que le carbonate de calcium, l'hydroxyde de calcium, le dioxyde de carbone (clarification calco-carbonique) et le dioxyde de soufre, qui précipitent les protéines et autres substances secondaires. Par la suite, la solution sucrée est filtrée et soumise à

plusieurs étapes d'évaporation à pression réduite jusqu'à ce que le processus de cristallisation soit avancé. Enfin, les cristaux sont séparés par centrifugation du soluté, constituant principal de la mélasse.<sup>19</sup>

### A.2.2.2 Extraction des C.H.L (cellulose - hémicellulose - lignine)

Une fois la récolte de la biomasse effectuée, il est nécessaire d'en extraire la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les différents procédés d'extraction sont classés en 4 familles : les prétraitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. Les industries de traitement de la biomasse emploient plusieurs de ces procédés car chacun d'entre eux possède leurs propres avantages et inconvénients. L'ensemble des prétraitements d'extraction des C.H.L est un domaine très vaste qui sort quelque peu des préoccupations des travaux de cette thèse, et c'est pour cela que nous avons choisi de ne pas le développer. Toutefois, le lecteur désirant plus d'informations pourra consulter des références donnant les éléments nécessaires pour appréhender ces procédés d'extraction.<sup>20</sup>

### A.2.2.3 Hydrolyse enzymatique

Une fois la cellulose, l'hémicellulose et l'amidon extraits de la biomasse, ils doivent être convertis en sucres simples, grâce au procédé d'hydrolyse. Il existe plusieurs méthodes pour l'hydrolyse mais seulement deux sont commercialement exploités : l'hydrolyse chimique et l'hydrolyse enzymatique. Les avantages de l'hydrolyse enzymatique sur l'hydrolyse chimique résident dans la quantité plus faible de produits de dégradation formés lors de l'hydrolyse, tels que des humines, et un impact économique (des conditions opératoires moins sévères :  $25^{\circ}\text{C} < T < 30^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH} = 4,8$ ).<sup>21</sup> et environnemental positif. Toutefois, l'hydrolyse enzymatique est nettement plus longue (le processus prend quelques jours). Le rendement en sucres issus de l'hydrolyse enzymatique est compris entre 75 et 85%.<sup>22</sup> L'enzyme utilisée pour l'hydrolyse de la cellulose est communément appelée cellulase, laquelle est produite par plusieurs microorganismes de type bactérie (*Clostridium*, *Bacillus*, *Cellulomonas*...).<sup>22</sup> ou par des levures (*Sclerotium rolfsii*, *Trichoderma*, *Aspergillus*...).<sup>23</sup> pour l'obtention du glucose.<sup>24,25,26</sup>

L'hydrolyse de l'hémicellulose, quant à elle, se fait à l'aide d'hémicellulase qui est constituée d'un mélange complexe de plusieurs enzymes.<sup>27</sup> produit par une large variété de bactéries et de champignons. Il faut donc plus d'enzymes pour l'hydrolyse de l'hémicellulose que pour celle de la cellulose. Néanmoins, l'hémicellulose est plus facilement hydrolysée grâce à son caractère amorphe. Les sucres ainsi obtenus sont le xylose, l'arabinose, le galactose...

### A.2.3/ Fermentation : Microorganismes employés pour l'obtention de bioéthanol

La fermentation des sucres (hexoses et pentoses), issus des vacuoles ou de la ressource lignocellulosique, se réalise également à l'aide de microorganismes (bactéries). Cependant, pour la fermentation, le choix des microorganismes dépend du produit final désiré, dans notre cas du bioéthanol.

Le saccharose est fermenté à l'aide de microorganismes appelés *Saccharomyces Cerevisiae* (levure : S.C). Cet organisme est très efficace pour la production de bioéthanol de première génération avec un rendement supérieur à 90%. Il existe 4 types d'ensemencement du jus de betterave ou de canne à sucre : par cuve mère ; par coupage ; par pied de cuve ou par levures centrifugées. Le bioéthanol formé est pur à environ 11° avant les différentes étapes de distillation et de déshydratation qui permettent d'atteindre un alcool pur à 96-99%.<sup>28</sup>

Les deux microorganismes les plus couramment utilisés pour la fermentation des hexoses et pentoses issus des C.H.L et de l'amidon, sont les S.C et les *Zymomonas Mobilis* (Z.M). Ce sont des organismes robustes.<sup>29</sup> (qui résistent aux conditions de la fermentation) et qui sont très efficaces pour la formation de bioéthanol. Les Z.M permettent d'atteindre un rendement de 97% de bioéthanol (5% de plus que pour les S.C).<sup>30</sup> Cependant, ils ont également le désavantage de ne convertir que les hexoses (principalement du glucose) et pas les pentoses (principalement du xylose) par manque de l'enzyme adéquate.<sup>31</sup> Pour palier ce problème, des combinaisons d'enzymes peuvent être réalisées : les S.C avec des levures (*Pichia stipitis*, *Candida shehatae*...), qui contiennent diverses enzymes.<sup>32,33</sup> ou encore les Z.M avec des *Escherichia coli* (E.C) capable de convertir l'arabinose et d'autres sucres C5 en bioéthanol.<sup>34</sup>

### **Techniques de fermentation et méthodes couplées**

La fermentation peut être réalisée selon 3 procédés : batch ;<sup>35</sup> fed-batch et en continu.<sup>36</sup> Le mode le plus largement utilisé industriellement est le « fed-batch » car il rassemble les avantages des deux autres méthodes, *i.e.* un temps de vie des bactéries plus long et la possibilité d'obtenir une concentration plus élevée en produit final.<sup>37</sup> Le principe consiste à démarrer la fermentation suivant le procédé batch (dans une enceinte close avec une quantité initiale de microorganismes et de substrat - sucres en solution) puis, lorsque l'état d'équilibre est atteint (conversion maximale de la quantité initiale de substrat), on alimente de nouveaux en substrat le réacteur. Ceci est poursuivi jusqu'aux limites expérimentales (taille du réacteur).<sup>38</sup> Pour optimiser la fermentation, la concentration de départ en sucres doit être la plus grande possible.

Il existe aussi des méthodes combinées avec la fermentation, comme par exemple la saccharification simultanée avec la fermentation (SSF). Ce procédé nécessite la présence des enzymes pour l'hydrolyse (cellulases, xylanases) et de celles pour la fermentation (S.C).<sup>21</sup> Un second procédé est appelé conversion microbienne directe. Il consiste donc à réunir en une seule étape la production de cellulase, l'hydrolyse enzymatique de la cellulose et la fermentation du glucose.<sup>39</sup> Le problème est un rendement en bioéthanol faible causé par la faible tolérance des microorganismes au bioéthanol.<sup>40</sup>

A l'issue de la fermentation, le bioéthanol est formé en mélange avec de l'eau ainsi que d'autres sous-produits de fermentation. Il est donc nécessaire d'isoler le bioéthanol des autres molécules pour obtenir une concentration élevée. Pour isoler un produit plus volatile que l'eau, la distillation est une solution efficace. A la sortie de la colonne de distillation, le bioéthanol est concentré à 37%. Celui-ci est ensuite à nouveau concentré dans une colonne « rectifiante » à un pourcentage légèrement inférieure à l'azéotrope (95%).<sup>22</sup> D'autres étapes de distillation sont encore réalisées pour atteindre une concentration en bioéthanol de 99,6%.<sup>41</sup>

### A.3/ Applications avancées de la biomasse

La première application avancée de la biomasse date de l'antiquité et se rapporte à la fabrication de savon. En 1823, Chevreul a décrit cette réaction de saponification, qui consiste en une réaction entre les triglycérides et une base de type alcali caustique.<sup>42</sup> Depuis, la recherche sur la valorisation de la biomasse s'est intensifiée et on peut distinguer deux domaines d'applications avancées (faisant intervenir des processus chimiques) :

- la production d'énergie (chaleur, électricité, carburants),
- la synthèse de molécules et matériaux, afin de remplacer leurs homologues issus de la chimie ex-pétrole.

#### A.3.1/ Biomasse : source d'énergie

L'Agence Internationale de l'Énergie a établi que la production mondiale d'énergie primaire se divise en 6 sources diverses, comme cela est représenté sur la Figure 4.<sup>43</sup>

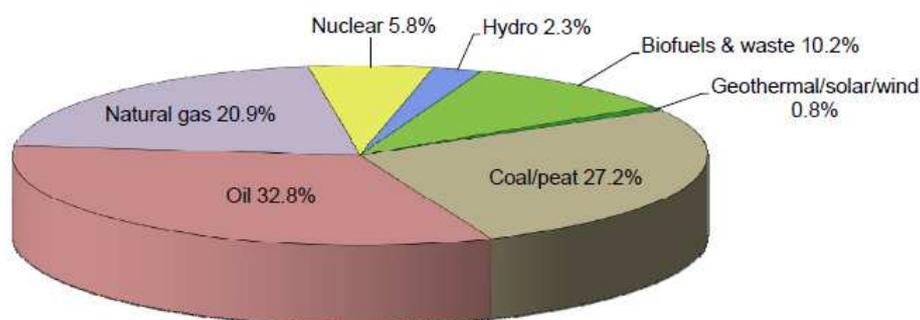


Figure 4 : Source de la production mondiale en énergie primaire en 2009, en pourcents.

Les énergies fossiles, telles que le pétrole, le charbon et le gaz naturel, représentent environ 80% de l'énergie consommée dans le monde. La biomasse est la première source d'énergie renouvelable au niveau mondial avec un peu plus de 10% de part de marché. En Europe, elle représente plus de 50% des énergies renouvelables.

Selon EDF, la biomasse peut être employée dans trois filières.<sup>44</sup> :

- *Pour le chauffage domestique* ; la biomasse est brûlée dans des chaudières spécifiques, des poêles ou des inserts pour produire de la chaleur ;
- *Pour le chauffage collectif* ; des chaufferies de grande envergure utilisent la biomasse pour chauffer des immeubles ou groupes d'immeubles ;
- *Pour la production d'électricité* ; des systèmes de cogénération et des centrales thermiques utilisent la biomasse comme combustible pour produire de l'électricité [Annexe I].

Mais sous quelle forme est consommée la biomasse pour produire l'énergie ? Elle peut être simplement brûlée directement, sans aucun prétraitement ou transformation. La seconde solution est de faire subir à la biomasse, et particulièrement la lignine, des réactions de pyrolyse, de gazéification.<sup>45,46,47,48,49</sup> ou d'hydro-liquéfaction<sup>50,51</sup> Ces procédés novateurs sont toujours en cours de développement afin d'optimiser la production d'énergie. La pyrolyse est la réaction principalement utilisée pour produire de la chaleur et de l'électricité<sup>52,53</sup> et elle peut également être couplée avec un procédé de gazéification.<sup>54</sup>

L'ensemble des recherches mondiales réalisées sur ces nouveaux procédés a également abouti à la production de molécules couramment utilisées. Le CO et l'H<sub>2</sub>, obtenus par la technique de gazéification, permettent de former des alcools comme l'éthanol, le méthanol, etc., *via* la synthèse syngas, mais aussi des carburants linéaires *via* la synthèse Fischer-Tropsch. De même, concernant la pyrolyse, celle-ci peut également conduire à la production d'éthanol si elle est suivie de réactions d'hydrocraquage ou d'hydrotraitement. L'éthanol est ainsi le principal constituant des biocarburants de seconde génération.<sup>55</sup>

### A.3.2/ Biomasse : source de molécules et de matériaux

Le pétrole n'est pas seulement utilisé comme carburant, mais il est également à l'origine de nombreuses molécules de base entrant, par exemple, dans la formulation de divers matériaux (Voir Annexe II.a). Du fait de sa raréfaction, les

procédés chimiques qui se développent actuellement visent à remplacer les synthons chimiques *ex-pétrole* par des synthons *ex-biomasse* et sont donc d'un intérêt croissant. Ces procédés sont le plus souvent catalytiques.<sup>56</sup> L'exemple le plus représentatif est le glycérol obtenu par trans-estérification des acides gras.<sup>57,58</sup> Le glycérol est la source de nombreuses molécules obtenues par transformation catalytique (Figure 5).

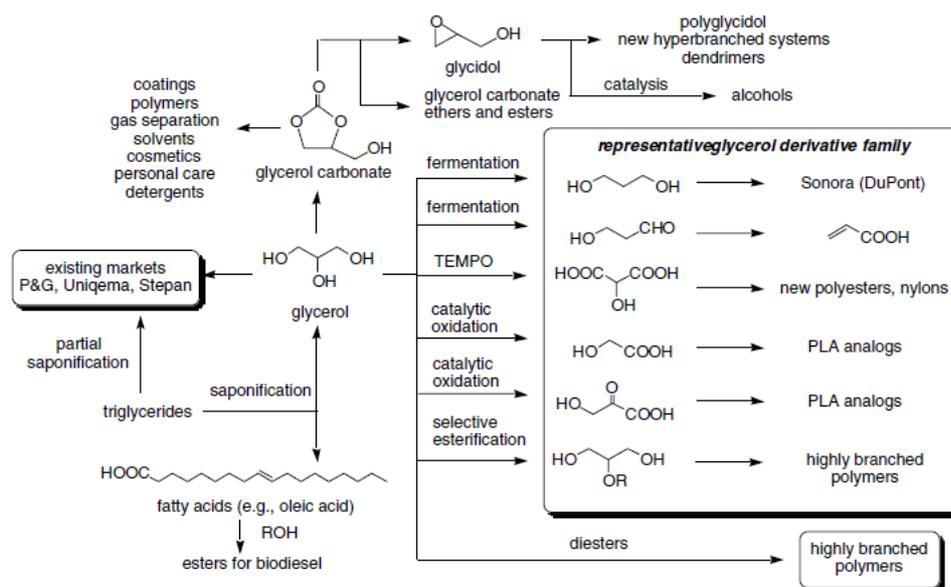


Figure 5 : Schéma des valorisations possibles du glycérol.<sup>56</sup>

Il existe diverses méthodes permettant de transformer la cellulose, l'hémicellulose et la lignine en produits dits « molécules plateformes », sur lesquels est basée la synthèse de molécules à haute valeur ajoutée. Dans la partie précédente, des méthodes telles que la pyrolyse, la gazéification et la liquéfaction ont été décrites pour la production d'énergie, mais ces techniques sont aussi à l'origine de la formation de molécules chimiques simples (méthanol, éthanol, butanol...). Les alcools ainsi formés représentent donc une famille de molécules plateformes dont peuvent être dérivés des arbres produits. Dans l'annexe III sont montrées plusieurs molécules plateformes telles que le furfural formé lors des procédés de prétraitement.

Dans l'annexe II.b sont regroupés, de manière non-exhaustive, les produits *ex-biomasse* et leurs domaines d'applications et c'est dans cette optique qu'entre le présent projet de valorisation de l'éthanol *via* la réaction de Guerbet. En effet, si les

alcools issus de la biomasse ont prouvé leur viabilité économique, il est aussi connu que les alcools ramifiés possèdent des propriétés très intéressantes, souvent supérieures à celles des alcools linéaires (moins volatile, plus stable pour l'oxydation, indice d'octane plus élevé...). La réaction de Guerbet permet d'obtenir les alcools éponymes, lesquels sont justement ramifiés.

## B/La réaction de Guerbet

### B.1/ Mécanisme réactionnel

La réaction de Guerbet a été découverte par Marcel Guerbet en 1899.<sup>59</sup> Il s'agissait de convertir le *n*-butanol en 2-éthylhexan-1-ol, sous l'effet de la température et à l'aide d'un catalyseur alcalin (ex : hydroxyde de potassium), en phase liquide, selon la réaction suivante :

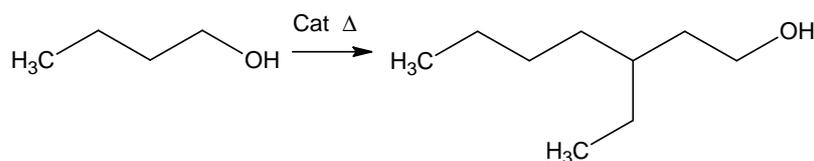


Figure 6 : Réaction de Guerbet à partir de *n*-butanol.

Le mécanisme réactionnel de Guerbet est complexe, et peut être considéré comme une réaction de dimérisation, représentée sur la Figure 7 dans le cas de l'éthanol. Elle consiste en la conversion de 2 moles d'alcools aliphatiques primaires, possédant *n* et *n'* carbones (*n* et *n'* = 2 dans notre cas), en un alcool aliphatique plus lourd avec (*n* + *n'*) carbones, sachant que *n* et *n'* peuvent être identiques.<sup>60</sup>

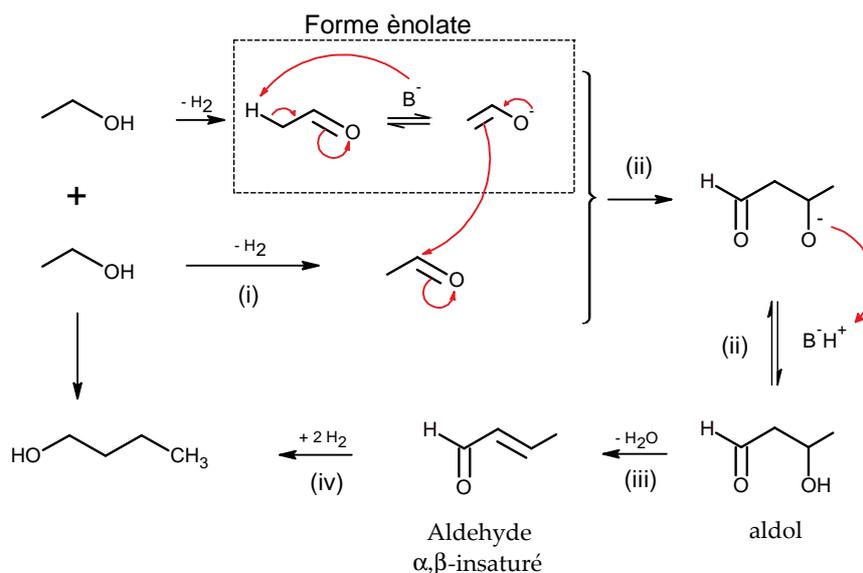


Figure 7 : Schéma réactionnel de conversion du bio-éthanol en *n*-butanol via la réaction de Guerbet

La réaction de Guerbet est une réaction multi-étapes. La première est une déshydrogénation (i) de l'alcool C2 pour obtenir l'aldéhyde correspondant. Puis, deux molécules d'acétaldéhyde se couplent selon une réaction d'aldolisation/condensation pour former un aldol à quatre carbones (ii). Ensuite, l'atome d'oxygène de la fonction hydroxy capte un proton pour former l'espèce  $\text{H}_2\text{O}^+$ , qui est un très bon groupe partant, pour libérer une molécule d'eau (iii). Le produit ainsi formé est un aldéhyde  $\alpha,\beta$  insaturé. La dernière étape est une double hydrogénation (iv). Dans un premier temps, elle élimine l'insaturation, puis réduit l'aldéhyde allylique en fonction alcool afin d'obtenir un alcool de Guerbet (dans notre cas, le *n*-butanol). L'ordre dans lequel s'effectue la double hydrogénation est déterminé pas les énergies de liaison, 250 kJ/mol et 750 kJ/mol, respectivement, pour les doubles liaisons C=C et C=O.

## B.2/ Les alcools de Guerbet et leurs dérivés

### B.2.1/ Les alcools

Les alcools dits « de Guerbet » sont des alcools primaires,  $\beta$ -branchés ayant une masse molaire importante. En effet, ils sont le plus souvent composés au minimum de six carbones et peuvent atteindre plus de quarante carbones.<sup>61,62</sup> La principale

propriété de ces alcools est une excellente stabilité à l'oxydation, celle-ci étant supérieure aux alcools insaturés de même poids moléculaire dans de nombreuses applications. Ils sont également liquides à basse température, peu volatiles et peu irritants.

Grâce à leur grande diversité, ces alcools sont utilisés dans divers domaines d'applications, notamment dans les industries cosmétiques comme agent anti-transpirant ou dans les parfums, ou encore dans les papeteries. Les industries du plastique et des détergents utilisent particulièrement les alcools possédant un nombre de carbone compris entre 6 et 11, et 12 et 18, respectivement. Ils sont aussi utilisés dans les entreprises de textiles, comme agents de teinture pour la laine, profitant de leur stabilité même à haute température.<sup>62</sup> Ces alcools sont également très prisés par l'industrie chimique car ils représentent des synthons pour la fabrication d'autres molécules à plus forte valeur ajoutée. Comme cela a été montré pour les alcools formés issus de la biomasse, les alcools de Guerbet peuvent eux-mêmes jouer le rôle de molécules plateformes, diversifiant encore l'étendue de leur domaine d'applications. En outre, leurs propriétés en font aussi de bons candidats pour des applications énergétiques, au même titre que l'éthanol, mais bénéficiant d'une volatilité moindre et d'un indice d'octane supérieur.<sup>61,63</sup>

### B.2.2/ Les acides et les esters

Les acides de Guerbet sont des acides peu étudiés. Il s'agit d'une récente méthode de valorisation des alcools de Guerbet. Afin d'obtenir un acide de Guerbet, l'alcool de Guerbet correspondant (même nombre d'atomes de carbone) subit une réaction d'oxydation en présence d'un catalyseur alcalin de type NaOH.<sup>64</sup> ou de métaux de transition tels que le platine (Pt), le palladium (Pd) ou le ruthénium (Ru).<sup>62</sup> Le rendement en acide carboxylique formé est très élevé. Ces acides sont un excellent choix pour étudier l'influence de la non-linéarité de ces molécules. En effet, étant donné qu'ils sont issus des alcools de Guerbet, ces acides sont régiospécifiques. Il a notamment été montré que les acides provenant des alcools de Guerbet ont un point de fusion nettement inférieur à celui de leurs homologues linéaires.<sup>62</sup>

La réaction entre un acide et un alcool, linéaire ou pas, de Guerbet ou non, mène à la création d'une molécule d'ester avec libération d'une molécule d'eau. L'étude menée par O'Lenick *et coll.*<sup>62</sup> a permis de montrer que l'estérification entre des molécules branchées conduisait à une meilleure fluidité du mélange obtenu, comparée à celle du produit de réaction obtenu entre des molécules linéaires. Ces esters sont souvent utilisés en tant que lubrifiants et graisses.

### B.2.3/ Les éthers et les éthers sulfatés

Il existe deux types de surfactants synthétisés à partir des alcools de Guerbet : les éthers et les éthers sulfatés.<sup>65</sup> La première méthode de synthèse conduit à un surfactant par éthoxylation ou propoxylation sur un alcool de Guerbet, et la seconde méthode en sulfatant un alcool de Guerbet selon les équations 1 et 2 ci-dessous :<sup>61</sup>



Où R correspond à une chaîne d'hydrocarbure branché pour correspondre à un alcool de Guerbet.

La réaction 2 peut également s'effectuer sur un éther, mais cela ne correspond plus aux produits de Guerbet. C'est l'alcool de Guerbet choisi au début qui détermine la force de la partie hydrophobe.

Puisque la réaction de Guerbet ainsi que les produits qui peuvent en résulter ont été présentés, nous allons proposer un état de l'art concernant cette réaction ainsi que les catalyseurs déjà testés.

## B.3/ Etude des catalyseurs pour la réaction de Guerbet

### B.3.1/ Catalyseurs en phase liquide

Les premiers travaux sur la réaction de Guerbet ont été réalisés en phase liquide. En effet, l'utilisation d'alcools lourds comme réactifs rend très difficile la mise en

place d'un test catalytique en phase gaz à cause des températures d'ébullition trop élevées. Une majorité de la littérature rapporte des réactions à pression atmosphérique et l'utilisation d'une température de réaction faible ( $\approx 80^\circ\text{C}$ ). Cependant, une température de  $100^\circ\text{C}$  permet une élimination en continu de l'eau formée pendant la réaction.<sup>66</sup> La réaction s'effectue avec un mélange d'alcools simples (ex : mélange méthanol/éthanol, mélange méthanol/isopropanol, octanol...), de base alcaline ou de base organique (ex : MeONa...), de sel de plomb, avec ou sans catalyseur de déshydrogénation. Les bases alcalines pouvant être utilisées sont des hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium, de ruthénium ou de césium et la quantité choisie dépend de la teneur en alcool déterminée préalablement. Cette base sert principalement à l'optimisation de la seconde étape de la réaction, *i.e.* l'aldolisation. Le sel de plomb peut également être de nature diverse (acétate, nitrate, oléate, sulfonate, naphthénate...). Il joue le rôle d'« accélérateur », donc de catalyseur, et sa quantité dépend de celle de l'alcalin. Ainsi, le catalyseur en tant que tel est sélectionné pour favoriser la réaction de déshydrogénation. C'est dans ce but que sont employés des métaux, oxydes de métaux tels que le nickel, le cuivre, le cobalt ou encore le fer, avec une proportion variant avec celle de la base.

Dans le Brevet U.S 3,119,880 en 1964, Kollar.<sup>67</sup> a étudié la réaction de Guerbet à partir d'un mélange d'alcools : 3,5-diméthyl-1-hexanol (30 %Pds), 4,5-diméthyl-1-hexanol (30 %Pds), 3,4-diméthyl-1-hexanol (20 %Pds), 3-méthyl-1-heptanol et 5-méthyl-1-heptanol (15 %Pds) et d'alcools indéfinis (5 %Pds). L'inventeur a utilisé de l'hydroxyde de sodium ou de potassium anhydre comme base, à différentes teneurs. Parmi toutes les possibilités de sels et de catalyseurs, il utilise de l'acétate de plomb trihydraté comme accélérateur et du nickel de Kieselguhr. Les résultats ont montré, dans un premier temps, que la potasse (KOH) est plus efficace que la soude (NaOH) avec de meilleures conversions et sélectivités en alcools de Guerbet plus lourds. Dans un second temps, les paramètres du test ont été ajustés afin d'optimiser le rendement. Les conditions suivantes représentent l'optimum : 2 moles du mélange d'alcool, 0,25 moles de KOH, 0,085 moles de Ni et entre 0,013 et 0,026 mol d'acétate de Pb. Notons que la présence de nickel est indispensable, sans quoi la réaction ne s'effectue pas.

Plus tard, en 1977, Abend *et coll.* ont effectué une étude sur la réaction de Guerbet à partir d'octanol pour former du 2-hexyldécanol.<sup>66</sup> Pour cela, ils ont ajouté au réactif 0,02 moles de potasse et un sel d'oxyacide de plomb insoluble dans le mélange. Dans ce travail, le silicate, le métasilicate, l'orthosilicate et le silicate basique blanc ont été testés. L'originalité de ces travaux est de réaliser la réaction sans utilisation de catalyseur de déshydrogénation autre que le sel de plomb. Les sels de plomb sont connus en chimie organique soit pour une coupure oxydante d'un alcool pour créer 2 molécules d'aldéhyde, soit pour l'activation de la liaison C-O d'un alcool simple pour faciliter la réaction de déshydrogénation. Une conversion de 86% avec une sélectivité de 84% en produit cible sont obtenues en présence de métasilicate, l'ajout de Ni, ou d'un autre catalyseur, diminuant dans ce cas l'activité dans les conditions opératoires de ce brevet (2 moles d'octanol, 0,2 moles de KOH et 0,76 mg de métasilicate).

Carlini *et coll.* ont effectué un ensemble de travaux de recherche sur la formation de *n*-butanol *via* la réaction de Guerbet à partir d'un mélange de méthanol et de *n*-propanol pendant plusieurs années. Ils se sont employés à couvrir tous les paramètres pouvant influencer la réaction (*i.e.* type de métal, type de support,...). Les catalyseurs étudiés sont des métaux comme le cuivre,<sup>68</sup> le nickel, le rhodium ou le ruthénium.<sup>69</sup> supportés sur différents matériaux comme l'alumine, le carbone, etc... Ils ont ensuite testé des catalyseurs à base de palladium en catalyse homogène et hétérogène.<sup>71</sup> Les tests sont réalisés en phase liquide avec un mélange de méthanol et d'éthanol dans lequel est solubilisée une solution de méthoxyde de sodium (MeONa). La réaction est menée sous pression (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO/H<sub>2</sub>) à plusieurs dizaines de bars,<sup>68</sup> afin de maintenir les réactifs à l'état liquide dans le réacteur batch à plus de 200°C. Voici, les principaux résultats de ces recherches :

- Le Cu commercial 1955-P donne le meilleur rendement (29.5%) dans les mêmes conditions [56 mmol de catalyseur, MeONa(mol) / Cu(mol) = 63, MeOH = 1250 mmol, PrOH(mol) / Cu(mol) = 40, et T = 200°C] , en comparaison avec le Cu-Raney (17,4%) et le Cu BO 134 (14,5%) ;<sup>70</sup>
- Les catalyseurs hétérogènes à base de Ni, Rh et Ru sont très sélectifs (S > 90%) en *isobutanol* ;<sup>69</sup>

- Les catalyseurs hétérogènes donnent de meilleurs résultats que les catalyseurs homogènes.<sup>71</sup> Ce résultat est confirmé par Burk *et coll.*<sup>72,73</sup>;
- Les auteurs ont testé des catalyseurs à base de chrome et de cuivre supportés sur un oxyde mixte Mg-Al en faisant varier le rapport Mg/Al. Ils ont montré que le rendement optimal était obtenu lorsque ce dernier était le plus faible (*i.e.* 29,5%).<sup>74</sup>

Matsu-ura *et coll.*<sup>75</sup> ont travaillé avec des complexes d'iridium et en présence d'une base en catalyse homogène sur divers alcools tels que le butanol ou des alcools plus lourds. Les rendements en alcools lourds sont intéressants (ex : rendement de 83% en 2-éthyl-1-hexanol), avec l'emploi de solvant (*p*-xylène) et d'une grande quantité de base.

### B.3.2/ Catalyseurs en phase gaz

La réaction de Guerbet en phase gaz n'est pas étudiée depuis très longtemps, notamment en raison de l'apport énergétique nécessaire pour garder les alcools et les produits dans cet état physique.

Ndou *et coll.*<sup>76</sup> ont testé un oxyde basique bien connu comme catalyseur, le MgO, pour la réaction de Guerbet à partir de propanol à des températures comprises entre 300 et 500°C et à pression atmosphérique. Ils obtiennent un rendement maximal de 14% en 2-méthylpentanol. Ils ont également étudié la réaction sous hydrogène et ont obtenu un rendement à peine supérieur (16,5%). L'hydrogène tend à inhiber légèrement la conversion mais à optimiser la réaction d'hydrogénation pour obtenir le 2-méthylpentanol. Parmi des catalyseurs de type alcalin (Li, K, Na et Cs à 1, 5 et 10%Pds) et alcalino-terreux (Ca, Ba à 10%Pds) supportés sur MgO, seul l'échantillon à 5% de Na/MgO offre une conversion un peu supérieure. Les mêmes catalyseurs ont été testés pour la réaction de Guerbet à partir d'éthanol.<sup>77</sup> et les mêmes résultats ont été obtenus, à savoir un rendement de 18,4% en butanol sur le catalyseur pur MgO.

Très récemment, Birky *et coll.*<sup>78</sup> ont testé des oxydes mixtes de MgO et de ZrO<sub>2</sub> sur la réaction de Guerbet à partir d'éthanol. L'oxyde de zirconium seul est fortement acide et permet d'obtenir une forte sélectivité en éthylène et une sélectivité nulle en butanol. Cependant, la préparation d'un oxyde mixte avec un rapport Mg/Zr de 11/1

mène à une amélioration des sélectivités en produits de Guerbet, mais toujours peu de butanol.

Pour finir sur les catalyseurs à base de MgO, Nagarajam *et coll.*<sup>79</sup> ont synthétisé des oxydes de métaux (CuO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, UO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) déposés sur MgO. Ces solides ont été testés pour la production de butanol à partir d'éthanol à 91 kPa entre 300 et 350°C sous un mélange 50/50 entre l'éthanol et l'hydrogène. Le meilleur rendement en butanol (36,4%) est obtenu pour l'échantillon à base de cuivre et de manganèse avec la composition massique 65 :25 :10 (MgO : CuO : MnO).

Des oxyde mixtes de magnésium et d'aluminium de type Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O ont été préparés par décomposition d'hydrotalcite. Ils ont été choisis pour la réaction de Guerbet à partir d'éthanol pour la présence de paires acide-base engendrées par les éléments qui composent le solide. Tout d'abord, Di Cosimo *et coll.*<sup>80</sup> ont testé divers ratios Mg/Al afin de déterminer le meilleur équilibre entre les sites basiques provenant du magnésium, et des sites acides provenant de l'aluminium. La conversion de l'éthanol augmente avec la diminution du ratio Mg/Al passant de 4% à 13% pour des ratios de 4,6 et 0,5, respectivement. Cependant, l'augmentation de la quantité d'aluminium dans le solide diminue la sélectivité en butanol recherché. Ordonez *et coll.*<sup>81</sup> ont pris le parti d'un compromis entre la conversion et la sélectivité en butanol en synthétisant des hydrotalcites avec un rapport Mg/Al = 3. La réaction a été menée entre 250 et 500°C. Une conversion presque complète est observée à 500°C mais le butanol n'est quasiment plus formé à cette température. Les deux produits majoritaires obtenus étant de l'éthylène et de l'acétaldéhyde avec des sélectivités approchant les 40%.

Carlini *et coll.* ont tenté de transposer leur étude<sup>68</sup> sur la réaction de Guerbet en phase liquide à la phase gaz à partir d'un mélange méthanol et isopropanol, en présence de métaux nobles ou pas (Pd, Ni, Cu, Rh) supportés sur un oxyde mixte de type Mg-Al.<sup>82</sup> Divers pourcentages de dépôt de métaux et divers ratio Mg/Al ont été testés sur la réaction d'un mélange méthanol/isopropanol (rapport de 6,25). L'optimisation de la formulation catalytique conduit à la stœchiométrie suivante : Cu/Mg/Al = 11,1/60,1/28,8. L'augmentation de la température favorise la formation de *n*-butanol jusqu'à atteindre une conversion totale de l'isopropanol et une

sélectivité de 79% en butanol. Ces résultats ont été obtenus à une température de 280°C et après seulement 1 h de test.

Leon *et coll.*<sup>83</sup> ont substitué partiellement puis totalement l'aluminium par du fer dans les hydrotalcites [Mg/(Al et/ou Fe) = 3] en raison du caractère moins acide de celui-ci et ont testé leurs solides en présence d'éthanol. Une conversion maximale est obtenue pour tous les échantillons mais elle est atteinte à plus basse température en présence du fer. Les sélectivités en éthylène et en acétaldéhyde s'inversent avec l'incorporation du fer à la place de l'aluminium.

La synthèse de 1-butanol à partir d'éthanol *via* la réaction de Guerbet en présence d'hydroxyapatite [HAP : Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>] a été étudiée par Tsuchida *et coll.*<sup>84</sup> en phase gaz. Le meilleur rendement est obtenu à 20% de conversion d'éthanol en présence d'HAP (pour un ratio Ca/P = 1,67) et pour une sélectivité de 69,8% à 371°C<sup>84</sup>. Les auteurs ont proposé un mécanisme (Figure 8) expliquant la réaction de l'éthanol sur la surface du catalyseur et les différents sites et interactions mis en jeu. Il sera développé un peu plus loin dans le présent manuscrit. Ogo *et coll.*<sup>85</sup> ont aussi synthétisé des hydroxyapatites mais en remplaçant le calcium par du strontium 2<sup>+</sup> pour la même réaction que Tsuchida *et coll.* A iso-conversion de 20%, l'hydroxyapatite à base de strontium développe une sélectivité légèrement plus élevée en *n*-butanol d'environ 75% par rapport à 69%. L'augmentation de cette sélectivité est expliquée par la présence de sodium résiduel dans le précurseur du strontium. Le sodium, comme montré plus haut, favorise l'étape de déshydrogénation et ainsi augmente la quantité d'acétaldéhyde produit. Cela conduit à une augmentation de la quantité de butanol formé.

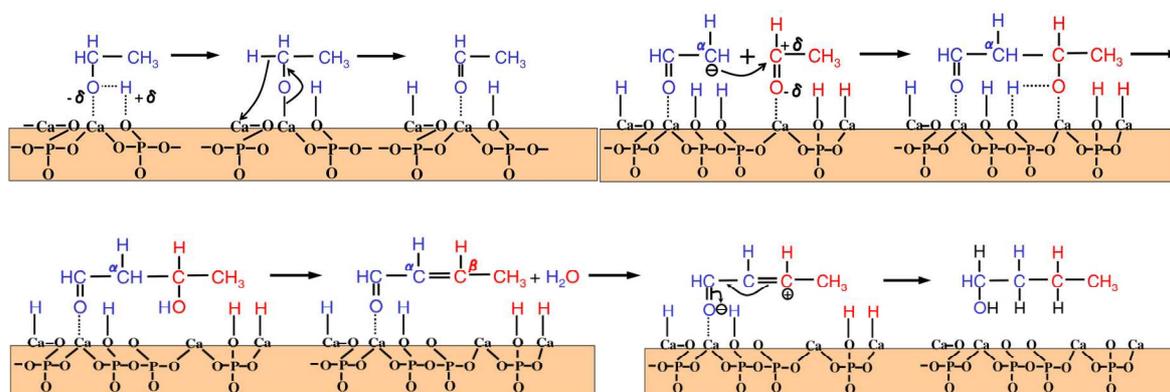


Figure 8 : Mécanisme proposé par Tsuchida *et coll.* pour la formation de butanol à partir d'éthanol.<sup>84</sup>

Le Tableau 1 suivant fournit un récapitulatif des principaux résultats obtenus pour la réaction de Guerbet à partir d'alcool(s) pur(s).

L'ensemble des catalyseurs présentés ci-dessus montre bien la complexité de la réaction de par l'ensemble des propriétés chimiques nécessaires à rassembler et équilibrer pour la mener à bien. En effet, comme nous l'avons présenté sur la Figure 6, le catalyseur se doit d'être multifonctionnel. L'emploi de catalyseurs de type pérovskite semble être une option prometteuse pour la réaction de Guerbet à la vue des résultats précédents. En effet, il a été clairement établi que la basicité est une propriété cruciale à l'optimisation de la réaction, ainsi que la présence de métaux de transition pour leur propriété hydrogénante. Les pérovskites vont nous permettre de pouvoir étudier ces deux propriétés grâce à une modulation aisée de la structure de ce catalyseur, même si ces matériaux n'ont jamais été testés jusqu'à présent pour cette réaction, ce qui constitue une originalité des présents travaux.

Tableau 1 : Récapitulatif des meilleures performances catalytiques reportées dans la littérature pour la réaction de Guerbet.

Phase	Réactif	Additif	Catalyseur	Conv (%)	Produit	Rdt/Sél (%)	Réf
Liquide	Mélange alcool C8	KOH + acétate de Pb	Ni Kieselghur	78,5	Alcool lourd	71,3/	67
Liquide	octanol	KOH + métasilicate de Pb		86	2-héxyl-1-décanol	/84,5	66
Liquide	MeOH + PrOH	MeONa	Cu1955-P	18,4	isobutanol	29,5/	70
Liquide	MeOH + PrOH	MeONa	Ni, Rh, Ru		isobutanol	/> 80	69
Liquide	MeOH + PrOH		Cu-Cr/MgAl (Mg/Al=66/34)		isobutanol	29,5/	74
Liquide	BuOH	KOH+ p-xylène	[Cr*IrCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	96	2-éthyl-1-hexanol	83/	75
Gaz	PrOH		MgO		2-méthyl-1pentanol	15/	76
Gaz	EtOH		MgO		butanol	18,4/	77
Gaz	EtOH + H <sub>2</sub>		Mg <sub>0,65</sub> -CuO <sub>25</sub> -MnO <sub>10</sub>		butanol	36,4/	79
Gaz	MeOH + PrOH		Cu <sub>11</sub> /Mg <sub>60</sub> /Al <sub>29</sub>	~95	butanol	/79	82
Gaz	EtOH		Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (Ca/P=1,67)	20	butanol	/69,8	84
Gaz	EtOH		Ca <sub>5</sub> Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (Ca/P=1,67)	20	butanol	/75	85

## C/Oxydes mixtes multifonctionnels de type pérovskite

Le terme « pérovskite » a été donné par Gustav Rose en 1839 en l'honneur du minéralogiste russe Lev. A. von Perovski. Le premier minéral, correspondant à la structure spécifique des pérovskites, est l'oxyde mixte de titane et de calcium de formule  $\text{CaTiO}_3$ .

Ces oxydes possèdent une formule générale  $\text{ABX}_3$ , où A et B sont des cations et X un anion. L'élément X le plus courant est l'oxygène. Cependant, on peut également trouver à cette position un hydrure, un atome d'azote ou un halogène.<sup>86</sup> sans modifier la structure pérovskite. Ainsi, dans la suite de cette thèse, nous nous concentrerons sur les pérovskites ayant une formule générale de type  $\text{ABO}_3$ . Tout en respectant certains principes développés ultérieurement, leur composition peut être très variable avec la possibilité d'incorporer des cations de tailles différentes mais aussi d'introduire au sein de la structure des lacunes cationiques et anioniques.<sup>87</sup> Ce panel d'éléments possibles entrant dans la structure des pérovskites permet de synthétiser ces catalyseurs en substituant partiellement les cations A et/ou B afin d'obtenir une formule générale  $(\text{A}_{1-x}\text{A}'_x)(\text{B}_{1-x}\text{B}'_x)\text{O}_3$ . De plus, il est possible que les cations choisis soient présents avec des degrés d'oxydation différents ou avec un état d'oxydation non-conventionnel (ex : présence de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{3+}$  dans l'oxyde mixte La-Ba-Cu<sup>88</sup>). Ainsi, la grande variété de composition de ces oxydes mixtes leur confère une grande diversité de propriétés physico-chimiques, lesquelles seront développées plus loin dans ce manuscrit.

### C.1/ Structure des pérovskites

#### C.1.1/Symétrie idéale cubique

La structure d'un oxyde mixte de type pérovskite possède une symétrie idéale cubique. La maille élémentaire peut être représentée en localisant soit le cation A soit le cation B au centre de celle-ci, comme l'illustre la Figure 9. Le cation B, avec le rayon ionique le plus petit, se situe au centre d'un octaèdre  $\text{BO}_6$ , dont les sommets

sont les atomes d'oxygène. Ces polyèdres sont reliés les uns aux autres par les sommets, formant ainsi des ponts B-O-B et un réseau tridimensionnel. Ce réseau 3D crée des espaces vides, des cavités où l'on retrouve le cation A. Celui-ci est donc localisé dans un espace dodécaédrique par rapport aux atomes d'oxygène. Lorsque le cation B est placé au centre de la maille élémentaire (Figure 9b), le cation A est positionné aux coins du cube de la maille élémentaire.

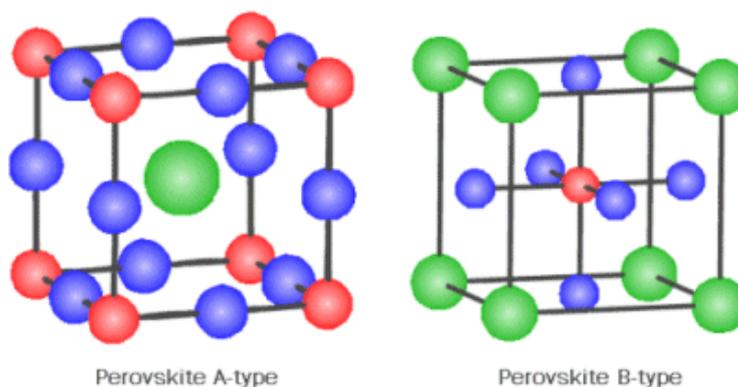


Figure 9 : Représentation cristallographique de pérovskite ; a) cation A au centre de la maille ; b) cation B au centre de la maille (● A, ● B et ● O).<sup>89</sup>

Chaque atome de la structure pérovskite est en contact avec l'atome voisin. Donc, si on détermine le paramètre «  $a$  » comme longueur de la maille élémentaire, la distance entre le cation B et un oxygène est de  $a/2$ , et entre le cation A et un oxygène est de  $a/\sqrt{2}$ .

Malgré la diversité due à une formule générale très libre, les pérovskites obéissent à certaines lois qui conditionnent leur cristallisation. En 1926, Goldsmith *et coll.*<sup>90</sup> ont défini le facteur de tolérance, qui est la première condition à remplir pour synthétiser ces oxydes mixtes. Ce facteur met en relation les rayons ioniques des deux cations et de l'oxygène, et est exprimé de la façon suivante :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3)$$

où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques de A, B et O respectivement.

La valeur du facteur de tolérance est égale à 1 lorsque la pérovskite a une symétrie idéale cubique. Cependant, il a été prouvé qu'une valeur de  $t$  comprise entre 0,75 et 1 suffisait pour obtenir la structure. Selon cette valeur, le type de

déformation de la maille élémentaire sera prévisible, en fonction des éléments choisis.

Le second paramètre à respecter pour l'obtention d'une structure cristalline de type pérovskite est l'électro-neutralité (*i.e.* la somme des charges des cations A et B doit être contrebalancé par celle des atomes d'oxygène). L'oxygène possédant une charge -II, la somme des charges de A et de B doit être égale à +VI. Dans ces conditions, il n'existe que trois possibilités :  $A^{3+}B^{3+}$ ,  $A^{2+}B^{4+}$ , et  $A^{+}B^{5+}$ .

Sur l'ensemble des travaux réalisés sur les pérovskites, les terres rares (La, Pr, Nd, Ce, Sm...) et les alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba...) sont les plus couramment employés à la place du cation A. Ce sont les métaux de transitions (Fe, Cu, Ni, Mn, Cr...) qui se localisent le plus souvent en position B. Téjuca *et coll.* ont établi un tableau périodique des éléments (Figure 10), où est spécifié la position dans laquelle peut se trouver un élément dans la structure cristalline de la pérovskite. Cela a mis en évidence que de nombreux éléments pouvaient se positionner, à la fois à la place du cation A et du cation B.<sup>91</sup>

A X H																				A X H	He				
A Li		Be																		X B	X C	X N	X O	X F	Ne
B	B																			Al	Si	P	X S	X Cl	A
A Na	A Mg																			B	B				
B	B																								
A K	A Ca	Sc	A Ti	V	A Cr	A Mn	A Fe	A Co	A Ni	A Cu	A Zn	Ge	Ge	As	X Se	X Br									Kr
B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B									
A Rb	A Sr	A Y	A Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	A Ag	A Cd	A In	A Sn	A Sb	Te	X I									Xe
B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B									
A Cs	A Ba	A La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	A Au	A Hg	A Tl	A Pb	A Bi	Po	At									Rn
B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B									
Fr	Ra	Ac																							
			A Ce	A Pr	A Nd	Pm	A Sm	A Eu	A Gd	A Tb	A Dy	A Ho	A Er	A Tm	A Yb	A Lu									
			B	B	B		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B									
			A Th	A Pa	A U	A Np	A Pu	A Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw									
			B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B									

Figure 10 : Tableau périodique des éléments connus pour être stables dans les positions A, B (cation) et/ou X (anion) dans la structure pérovskite.<sup>91</sup>

### C.1.2/ Symétrie déformée

Peu d'études menées sur les pérovskites montrent une symétrie idéale cubique, hormis les cas où le matériau est traité à très haute température.<sup>92</sup> Ainsi, il est démontré que la symétrie de ces oxydes est, en majorité, orthorhombique ou rhomboédrique, et, dans des cas plus rares, tétragonale ou monoclinique.<sup>93</sup> La symétrie idéale cubique subit des distorsions (élongation, déformation) à cause de divers paramètres.

Tout d'abord, le choix des cations influence la symétrie dans laquelle la pérovskite cristallise. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le fait que les rayons cationiques diffèrent, engendre des différences de valeurs du facteur de tolérance. Les valeurs prises par ce facteur donnent des informations sur la structure de l'oxyde. Si le facteur de tolérance est compris entre 0,75 et 0,9, les octaèdres  $\text{BO}_6$  s'inclinent, sans direction préférentielle, sous l'effet d'une distorsion Jahn-Teller : cela donne lieu à un système orthorhombique.<sup>94</sup>

Par contre, si le facteur de tolérance est compris entre 0,9 et 1, des phénomènes d'élongation ou de contraction ont lieu. Ceci donne lieu à l'obtention d'un nouveau système géométrique rhomboédrique. La conséquence de ces déformations est un déplacement des anions, qui nécessitent de ce fait une maille élémentaire plus grande.

La température peut également jouer un rôle sur la structure des pérovskites car elle influe sur les vibrations des atomes et sur les distances avec leurs voisins. L'exemple type est le besoin de porter à très haute température un échantillon pour atteindre une symétrie idéale cubique, accessible dans la plupart des cas.

Un même cation possédant deux degrés d'oxydation différents au sein de la structure peut aussi être responsable de la déformation de la structure. Dans leurs travaux sur la manganite  $\text{LaMnO}_3$ , Porta *et coll.*<sup>95</sup> ont prouvé l'existence de structures différentes orthorhombique et rhomboédrique selon le rapport  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ . L'excès de  $\text{Mn}^{4+}$  mène à la cristallisation de la pérovskite dans le système rhomboédrique.

Il existe des structures type pérovskite possédant un déficit ou un excès en oxygène générant également une déformation de la structure. Cet aspect va être abordé plus spécifiquement dans la partie suivante.

## C.2/ Pérovskite non-stœchiométrique

Il existe trois phénomènes pouvant être responsable de la non-stœchiométrie dans les pérovskites : des lacunes de cations et/ou l'excès d'anions et des lacunes de l'anion, plus précisément de l'oxygène.

### C.2.1/ Lacune et/ou excès de l'oxygène

On parle de non-stœchiométrie des pérovskites due à l'oxygène lorsque celui-ci ne compense pas ou surcompense les charges apportées par les cations.

La sous-stœchiométrie de l'oxygène dans la structure, créée par la présence de lacunes d'oxygène, est le type de pérovskite non-stœchiométrique le plus répandu. Celles-ci ont une formule générale de type  $ABO_{3-\delta}$ . Ce type de lacune est principalement obtenu lorsqu'il y a incorporation dans la structure cristalline, par substitution d'un des cations, d'un élément possédant un degré d'oxydation inférieur à celui qu'il substitue, par exemple le  $La^{3+}$  est substitué par du  $Sr^{2+}$  ou le  $Fe^{3+}$  par du  $Cu^{2+}$ . Cette différence de charges positives forme des sites vacants en position A et/ou B. Afin de préserver l'électro-neutralité de la structure, des lacunes d'oxygène vont être créées. Ce type de défaut dans la structure est responsable de certaines propriétés des pérovskites, telles que le transport ionique, électronique, et une activité catalytique élevée.

De nombreux travaux se sont portés sur les pérovskites de type manganites en raison de leurs propriétés catalytiques. Dans les travaux de Mc Carthy *et coll.*, une série d'oxydes à base de manganèse et de terres rares, ayant une formule générale  $AMnO_3$ , où A = Nd à Lu, a été préparée.<sup>96</sup> Les auteurs ont conclu que le manganèse était présent sous deux degrés d'oxydation différents,  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{2+}$ . Quelle que soit la teneur en  $Mn^{2+}$  présent dans la structure, cette espèce est la cause de l'apparition de lacunes en oxygène.

Un déficit en oxygène, pour ces oxydes mixtes, peut également être décrit sur la base de superstructures pérovskites associées. Ce matériau a une formule générale  $A_nB_nO_{3n-1}$ , et les empilements dépendent de la taille, des configurations électroniques et du nombre de coordination des cations A et B. Le meilleur exemple pour illustrer ce genre d'association structurale est la pérovskite  $La_2Ni_2O_5$ , souvent mentionnée dans la littérature. Cependant, les chercheurs sont divisés concernant la structure de cette pérovskite. Crespin *et coll.*<sup>97</sup> ont démontré par EXAFS que le réseau cristallin de  $La_2Ni_2O_5$  serait monoclinique avec une structure brownmillerite (une couche d'octaèdres alternant avec une couche de tétraèdres), ainsi qu'il est montré sur la Figure 11a. Dans cette configuration, les lacunes d'oxygène sont localisées entre les couches d'octaèdres. En contrepartie, Rao *et coll.*<sup>98</sup> ont proposé une maille tétragonale, où les défauts d'oxygène entraînent une coordination plan-carré et octaédrique pour le  $Ni^{2+}$  (Figure 11b).

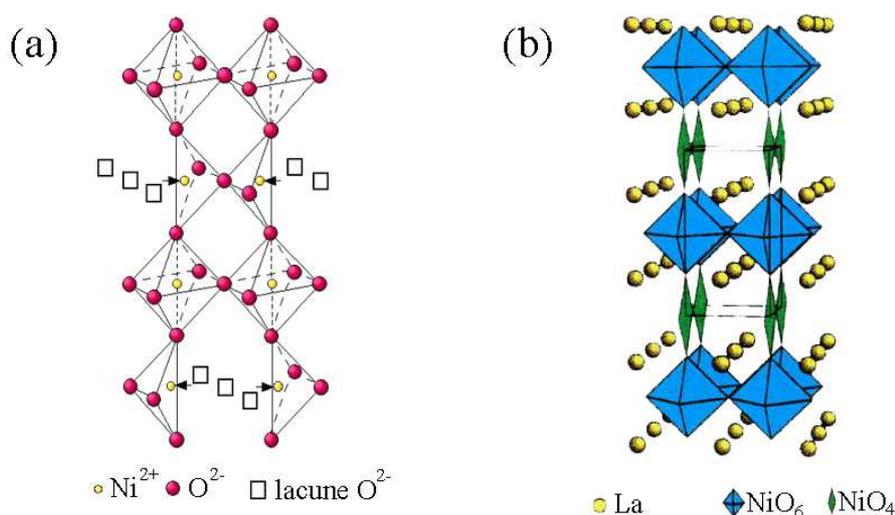


Figure 11 : Pérovskite sous-stœchiométrique en oxygène de type brownmillerite (a) selon Crespin<sup>97</sup>; (b) selon Rao.<sup>98</sup>

Les pérovskites non-stœchiométriques présentant un excès d'oxygène sont moins répandues que les pérovskites sous-stœchiométriques discutées préalablement. Ces matériaux ne sont pas communs car l'introduction d'oxygène interstitiel dans la structure pérovskite est thermodynamiquement défavorable.

L'exemple le plus représentatif de ce type de composés est étrangement composé des mêmes atomes que pour les pérovskites avec des lacunes anioniques, c'est-à-dire le  $LaMnO_{3+\delta}$ . Grâce à la diffraction de neutrons, Todfield *et coll.*<sup>99</sup> ont pu

déterminer la valeur de  $\delta$  pour une pérovskite préparée par calcination de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnO}_2$  à  $1200^\circ\text{C}$ , qui est de 0,12. Cette valeur a également été retrouvée par Voorhoeve *et coll.*<sup>100</sup>, Vogle *et coll.*<sup>101</sup> et, plus récemment, par Pactas *et coll.*<sup>102</sup> Levasseur,<sup>103</sup> Royer,<sup>104</sup> et Najjar.<sup>105</sup> ont aussi travaillé sur des manganites et ont trouvé une valeur comprise entre 0,15 et 0,17 par titration Redox,<sup>106</sup> donnant ainsi une formule générale  $\text{LaMnO}_{3,15}$  ou  $\text{LaMnO}_{3,17}$ . La sur-stœchiométrie est le résultat de la présence d'ions  $\text{Mn}^{4+}$  au sein de la structure pérovskite ; l'hypothèse étant que l'espèce  $\text{Mn}^{4+}$  soit créée lors de la calcination sous air. Todfield a donc pu déterminer les défauts structuraux et donner une formule normalisée sur l'oxygène :  $\text{La}_{0,94}\square_{0,06}\text{Mn}^{3+}_{0,745}\text{Mn}^{4+}_{0,235}\square_{0,02}\text{O}_3$ , où  $\square$  représente une lacune cationique. Les défauts de cation ainsi créés sont plutôt localisés sur le cation A car les octaèdres  $\text{BO}_6$  contribuent fortement à la stabilité de la structure. Ceci explique un pourcentage de lacunes du cation A d'environ 6% et un pourcentage de lacunes du cation B d'environ 2%. L'excès d'oxygène est donc lié à des lacunes des cations A et B.

### C.2.2/ Lacunes cationiques

Les lacunes cationiques sont principalement attribuées à des lacunes du cation A en raison de l'importante contribution des octaèdres  $\text{BO}_6$  à la stabilité de la structure pérovskite. Ainsi, les lacunes de cation B sont très rares, mais, en position A, la structure pérovskite peut être parfaitement cristallisée.<sup>107</sup> Magneli *et coll.*<sup>108</sup> ont préparé des pérovskites  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  plus communément appelées oxydes tungstène bronze avec des valeurs de  $x$  pouvant atteindre 0,33.

### C.2.3/ Mélange de phases

Il existe également des travaux sur la synthèse de pérovskite ne respectant pas les facteurs stœchiométriques lors de la synthèse. Par exemple, Wu *et coll.*<sup>109</sup> ont synthétisé par voie citrate un solide avec des facteurs stœchiométriques de 1 et  $1-y$ , avec  $y = 0,2$  et  $0,4$ , pour les précurseurs de lanthane et de cobalt respectivement. La conséquence directe de la synthèse en sous-stœchiométrie du cobalt est la formation de la phase pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  et d'un oxyde simple de lanthane présent en excès. Cela permet d'apporter une propriété supplémentaire au catalyseur par la présence de l'oxyde simple du cation en excès. La nomenclature couramment

utilisée pour ces solides bi-phasiques est du type  $\text{LaCo}_{1-y}\text{O}_3$ , avec  $y = 0,2$  et  $0,4$ . La synthèse d'oxydes mixtes de type  $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$  ( $0 < x < 0,35$ ) entraîne ainsi la formation de la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  et de l'oxyde simple de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>110</sup>

### C.3/ Réductibilité du cation B : métaux de transition

La réduction des cations au sein de la pérovskite se réalise de manière exclusive sur le cation B. En effet, le cation A, étant le plus souvent une terre rare, sera par nature difficile à réduire ou alors à des températures très élevées ( $> 1000^\circ\text{C}$ ). De nombreux métaux de transition sont employés en position B de la structure pérovskite. Nous nous sommes focalisés sur le cas du cobalt, du fer, du manganèse et du nickel qui représentent les métaux les plus rencontrés.

Le cobalt est l'élément de transition le plus couramment utilisé dans les oxydes de type pérovskite, de par ses applications diverses. Ainsi, les travaux menés sur la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  ont rapporté l'observation de deux étapes de réduction.<sup>111,112</sup> La première étape correspond à la réduction du cobalt (III) en cobalt (II), à basse température ( $< 500^\circ\text{C}$ ). Simono *et coll.*<sup>111</sup> attribuent à l'apparition de  $\text{Co}^{2+}$  la formation de la structure brownmillerite  $\text{LaCoO}_{2,5}$  (voir Equation 5). La seconde phase de la réduction transforme le cobalt (II) en cobalt métallique à une température supérieure à  $500^\circ\text{C}$ . La formation de  $\text{Co}^0$  entraîne la destruction de la structure pérovskite. Des différences de température de réduction sont remarquées en fonction du type de synthèse choisie (écart pouvant aller jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ ). Irusta *et coll.*<sup>113</sup> ont démontré une relation entre la température de calcination et la température à laquelle s'effectue la réduction. Une augmentation de la température de réduction est observée lorsque la calcination de la pérovskite a lieu à des températures de plus en plus importantes. Ce phénomène est expliqué par des limitations diffusionnelles croissantes engendrées par le grossissement des particules dû à l'augmentation de la température de traitement. Finalement, l'influence de la terre rare, en position A, a également fait l'objet d'une investigation par Futai *et coll.*<sup>114</sup> et Lago *et coll.*<sup>112</sup> Ils ont montré que les températures de réduction diminuent avec la diminution de l'énergie de liaison métal-oxygène.



La réduction du fer, dans la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$ , a été étudiée par Téjuca.<sup>91</sup> et Wachowski.<sup>115</sup> Ils ont observé une consommation supérieure à 3 électrons lors de la l'analyse RTP (Réduction en Température Programmée). Les auteurs ont attribué cela à la présence au sein du catalyseur d'ion  $\text{Fe}^{4+}$ . L'analyse RTP de l'échantillon présente un seul pic de réduction à environ 465°C, précédé d'un épaulement. Ciambelli *et coll.*<sup>116</sup>, qui ont également synthétisé des oxydes de type  $\text{AFeO}_3$  (A = La, Nd, Sm), ont attribué l'épaulement à la réduction de  $\text{Fe}^{4+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ . Le pic principal est attribué à une réduction partielle du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Royer *et coll.*<sup>117</sup> confirment ces observations et affirment n'observer aucune trace d'une seconde étape de réduction jusque 800°C. Ceci semble indiquer que le fer ne se retrouve jamais à l'état métallique et qu'ainsi la structure pérovskite est conservée.

Plusieurs auteurs ont rapporté le processus de réduction des manganites  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .<sup>113,118,119</sup> Celui-ci se réalise, à l'instar du cobalt, en deux étapes. La première est la réduction du  $\text{Mn}^{4+}$ , présent en quantité significative (voir partie C.2.2), en  $\text{Mn}^{3+}$ , formant ainsi une pérovskite stœchiométrique  $\text{LaMnO}_3$ . Ensuite, lors de la seconde étape, le  $\text{Mn}^{3+}$  est réduit en  $\text{Mn}^{2+}$ . Ce changement de degré d'oxydation conduit à une séparation de phases (*i.e.*  $\text{MnO}_2$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et donc à une disparition de la phase pérovskite.<sup>120</sup>

Les pérovskites à base de nickel divisent les chercheurs quant à leur processus de réduction. Fierro *et coll.*<sup>121</sup> affirment que la réduction se réalise en 2 étapes, tandis que Crespin *et coll.*<sup>97</sup> évoquent 3 étapes de réduction. Chacune d'entre elles correspondant à l'échange d'un électron jusqu'à une réduction totale du nickel se réalisent entre 400 et 650°C. Le procédé de réduction passe par divers intermédiaires ( $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LaNiO}_2$ ,...). Les auteurs ont mis en évidence une réversibilité de la réduction jusqu'à l'obtention d'un degrés +I du nickel (échange maximum de 2 électrons). La substitution du cation A par un autre atome ayant un degré d'oxydation inférieur (*e.g.*  $\text{Sr}^{2+}$ ) a été étudiée par Falcon *et coll.*<sup>122</sup> Ils ont conclu qu'une augmentation du nombre d'espèces  $\text{Ni}^{4+}$  au sein de la structure entraîne une augmentation de la réductibilité du nickel.

Les caractéristiques structurales des pérovskites étant bien définies, nous pouvons nous intéresser à leurs diverses méthodes de préparation.

## C.4/ Méthodes de synthèse des pérovskites

Les pérovskites étant connues depuis plusieurs dizaines d'années, leurs techniques de synthèse se sont diversifiées avec le temps. Désormais il existe des méthodes par voie solide – solide, par voie liquide – solide, ainsi que de plus récentes par dépôt en phase vapeur.

### C.4.1/ Voies solide - solide

Les voies de synthèse solide – solide sont des méthodes rapides et aisées à mettre en place.

#### C.4.1.1 Méthode céramique

Cette voie de synthèse est une technique simple à réaliser, avec un coût énergétique et économique acceptable. En effet, le principe est une succession d'étapes de mélange des réactifs, de broyage et de calcination pour la cristallisation de la structure pérovskite. Les réactifs choisis, en fonction de la pérovskite désirée, peuvent être de nature variée, tels que les acétates, les nitrates, les oxydes simples, les carbonates... Ceux-ci sont mélangés puis broyés afin d'homogénéiser le mélange des précurseurs, et finalement calcinés à très haute température (supérieure à 1000°C).<sup>110,123</sup> Cette étape de calcination permet l'obtention de la structure cristalline pérovskite, mais les hautes températures appliquées engendrent des oxydes mixtes à très faible surface spécifique (SSA) (< 5m<sup>2</sup>/g).

L'emploi de températures très élevées est le point de la synthèse à améliorer, d'un point de vue énergétique. Li *et coll.*<sup>124</sup> se sont appliqués à diminuer la température de cristallisation des pérovskites en modifiant différents paramètres lors de la synthèse (nature des précurseurs, présence de base alcaline...). Ils ont réussi à préparer du LaFeO<sub>3</sub> en calcinant des précurseurs hydroxydes ou nitrates à une température de 800°C, alors qu'habituellement la synthèse de ce composé nécessite une température de calcination comprise entre 1000 et 1050°C.<sup>110</sup>

### C.4.1.2 Broyage réactif

Le broyage réactif est une méthode utilisant l'énergie du broyage mécanique pour cristalliser la structure pérovskite, *a contrario* de la méthode céramique qui, elle, emploie l'énergie thermique. La synthèse est réalisée au sein d'un creuset en acier inoxydable hermétiquement fermé.<sup>125,126,127</sup> Les précurseurs y sont insérés avec une dizaine de billes d'acier inoxydable. Ces précurseurs, qui sont généralement des oxydes simples de cation A et B, sont broyés par la rotation des billes à 1040 rpm. A l'issue de ce premier broyage, la pérovskite est cristallisée mais avec une surface spécifique relativement faible ( $< 30 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Shu et Kaliaguine<sup>128</sup> ont eu l'idée d'ajouter à ce mélange dans une seconde étape de broyage, du ZnO en rapport pérovskite/ZnO = 1. Suite à ce second broyage, la poudre est lavée avec du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  pour éliminer le ZnO. La poudre est ensuite calcinée à basse température ( $200^\circ\text{C}$ ) et la pérovskite obtenue possède une surface spécifique plus importante, supérieure à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>129</sup>. Xue *et coll.*<sup>130</sup> ont démontré la possibilité d'employer des précurseurs amorphes pour la préparation de pérovskites  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ .

### C.4.1.3 Micro-ondes

La synthèse par micro-ondes utilise l'énergie induite des micro-ondes pour la cristallisation de la structure pérovskite. Il s'agit d'une méthode simple à mettre en place et les précurseurs métalliques sont très variés (nitrates<sup>131</sup>, oxydes<sup>132,133</sup>). Une fois le mélange des poudres effectué, les micro-ondes irradient le mélange solide à 2,45 GHz pendant 5 à 10 minutes. Sous l'effet des irradiations, la température atteinte durant la synthèse est de l'ordre de 1000 à  $1300^\circ\text{C}$ . Grâce à l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), l'obtention de la structure pérovskite est confirmée. Kulkarni *et coll.*<sup>131</sup> ont étudié l'activité du  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  préparé par micro-ondes et par co-précipitation sur l'hydrogénation du nitrobenzène. Aucune différence de réactivité n'a été observée en comparaison de celle des solides préparés par voie plus conventionnelle.

## C.4.2/ Voies Liquide - solide

### C.4.2.1 Evaporation à sec

La méthode de préparation par évaporation à sec est la méthode la plus aisée de l'ensemble des procédés de synthèse de pérovskite. Elle est proche de la préparation par voie céramique. L'unique divergence réside dans le choix de la nature des précurseurs et de leurs traitements avant l'étape de calcination. Les précurseurs nécessaires à la synthèse de la pérovskite sont des sels (nitrate, acétate...) mis en solution. Le solvant est ensuite évaporé par un chauffage à basse température. Une fois l'évaporation du solvant achevée, un solide composé des éléments constitutifs de la future pérovskite est obtenu. La calcination à haute température ( $> 800^{\circ}\text{C}$ ) cristallise la structure pérovskite. C'est de cette manière que Arai *et coll.*<sup>134</sup> ont synthétisé une série d'oxyde mixte de type  $\text{LaBO}_3$  ( $\text{B} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  et  $\text{Cu}$ ) avec des sels de type nitrate et acétate. Comme pour la méthode céramique, l'utilisation de hautes températures induit une faible surface spécifique, Arai *et coll.* obtenant une SSA variant de 1 à  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  et une homogénéité faible de l'oxyde mixte, semblable à celle de la préparation par voie céramique. L'homogénéité de la pérovskite est très dépendante de l'élimination complète du solvant.

### C.4.2.2 Séchage à froid

Le séchage à froid, ou plus communément appelé « Freeze Drying », s'apparente à la lyophilisation. Les sels métalliques précurseurs sont dissous dans le solvant approprié (souvent l'eau), puis congelés rapidement afin de préserver l'homogénéité chimique du mélange. Finalement, le solvant est éliminé du solide par sublimation sous vide poussé et la décomposition des sels, sous atmosphère oxydante, conduit à la formation de l'oxyde désiré. Cette faible pression permet d'évaporer le solvant sans que celui-ci ne passe par l'état liquide.

A l'instar de Nikolic *et coll.*<sup>135</sup> et de Gonzales *et coll.*,<sup>136</sup> l'utilisation d'un atomiseur est régulièrement citée pour distribuer la solution dans l'azote liquide, lors de la

congélation. Cela mène à la production de particules plus petites et d'une augmentation de la surface spécifique ( $\approx 12 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

### C.4.2.3 Séchage par atomisation

Le séchage par atomisation, ou nébulisation, est basé sur la vitesse d'évaporation du solvant utilisé pour dissoudre les sels métalliques précurseurs. Pour cela, la solution est pulvérisée dans un four à travers une buse. Johnson *et coll.*<sup>137</sup> ont ainsi pu synthétiser des oxydes de type  $\text{LaMnO}_3$  où le lanthane est partiellement substitué par du strontium et obtenir des matériaux possédant une surface spécifique comprises entre 9 et  $17 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ils ont également démontré que le séchage par atomisation offre une surface accessible plus importante par rapport au séchage à froid. En utilisant un système à trois niveaux de températures, Imai *et coll.*<sup>138</sup> ont synthétisé du  $\text{LaCoO}_3$  par nébulisation. L'ajout d'additif, tel que le  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dans la solution de précurseurs permet d'augmenter la SSA jusqu'à environ  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### C.4.2.4 Co-précipitation

La co-précipitation est une technique de préparation d'oxydes mixtes très largement employée dans la synthèse de catalyseur. Elle existe sous deux variantes déjà étudiées pour la formation de pérovskites.

Dans le premier cas, la méthode peut se rapprocher de la cristallisation de complexes. Cette méthode se réalise à partir d'une phase liquide pour la préparation d'oxyde mixte offrant une grande homogénéité de la phase pérovskite du solide. Toutefois, Courty et Marcilly.<sup>139</sup> ont rapporté des difficultés à préparer les complexes contenant le rapport stœchiométrique souhaité dans les catalyseurs. Gabal *et coll.*<sup>140</sup> ont synthétisé la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  à partir de complexes  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ratio 1 : 2). Grâce à l'analyse Mössbauer et à la thermogravimétrie, ils ont défini les différentes étapes de décomposition de ces complexes sous air. Ils ont ainsi démontré que la structure cristalline  $\text{LaFeO}_3$  ne pouvait être obtenue que lorsque la température atteignait environ  $1100^\circ\text{C}$  avec ce complexe comme précurseur. Comme pour la méthode céramique, l'utilisation de températures élevées diminue la surface accessible du matériau. Néanmoins, Nag *et coll.*<sup>141,142</sup> sont parvenus à synthétiser des pérovskites de type  $\text{LaBO}_3$  ( $\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}$ )

à partir du complexe  $\text{La}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Les températures nécessaires à la cristallisation des deux pérovskites sont de  $640^\circ\text{C}$  avec le cobalt et de  $800^\circ\text{C}$  avec le fer. Gallagher.<sup>143</sup> a réalisé le même type de synthèse mais à partir d'un complexe cyanure. Celle-ci commence par la précipitation de complexes bimétalliques dans la solution et, dans cet exemple, le complexe est la terre rare ferrocyanide  $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Cette dernière est calcinée à une température relativement basse (*i.e.*  $450^\circ\text{C}$  pour le  $\text{LaCoO}_3$ ,  $330^\circ\text{C}$  pour le  $\text{LaFeO}_3$ ).<sup>144</sup> La décomposition thermique du complexe se réalise alors en trois étapes : déshydratation, oxydation du cyanure anhydre et cristallisation de la phase pérovskite. La surface spécifique ainsi obtenue est de l'ordre de 10 à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  selon l'oxyde souhaité.<sup>145</sup>

La seconde possibilité est plus traditionnelle et est basée sur les travaux de Voorhoeve *et coll.*<sup>146</sup> Des précurseurs de diverses natures (hydroxyde, nitrate, etc...) des cations A et B sont dissous et à cette solution est ajoutée rapidement une base, ce qui induit la précipitation d'un solide. Il est ensuite lavé, séché et calciné afin d'obtenir la structure pérovskite désirée. La base utilisée dans cette méthode est une base forte telle que  $\text{KOH}$ ,<sup>147</sup>  $\text{NaOH}$ ,<sup>148</sup>  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,<sup>149</sup> ou l'hydroxyde Tétréthyl Ammonium (TEA)<sup>150</sup> en quantité sur-stœchiométrique. Ces bases peuvent également être appelées agents précipitants. Lorsque les précurseurs sont des carbonates, la base employée peut être du  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .<sup>147</sup> ou du  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .<sup>151</sup>

### C.4.2.5 Hydrolyse par flamme

Giacomuzzi *et coll.*<sup>152,153,154</sup> ont récemment mis en évidence la préparation de pérovskite *via* l'hydrolyse par flamme. Le principe de la synthèse est proche du séchage par atomisation. C'est-à-dire qu'une solution de sels précurseurs (nitrates ou acétates préférablement) est pulvérisée dans une flamme afin de cristalliser la structure désirée. Beaucoup de paramètres de synthèse, à savoir la température de la flamme, le débit de la solution, l'ajout d'additif ( $\text{HNO}_3$  et/ou acide citrique) dans la solution influent sur les propriétés physico-chimiques des oxydes. Une température élevée de flamme favorise une meilleure cristallinité, tandis que l'ajout d'additif diminue la SSA (de  $\approx 40 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $\approx 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) mais augmente de manière significative l'uniformité de la distribution de la taille des particules. Par ce procédé, on obtient des pérovskites de haute pureté possédant en outre une stabilité thermique élevée.

#### C.4.2.6 Complexation par l'acide citrique

Ce procédé de synthèse de pérovskite utilise les propriétés complexantes d'hydroxy-acides, et plus précisément de l'acide citrique.<sup>155,156</sup> Lorsque celui-ci est ajouté à une solution aqueuse contenant les sels de précurseurs dissous, un composé amorphe est alors produit. Il s'en suit une étape de séchage et une étape de calcination. Pechinni a déposé un brevet basé sur cette méthode<sup>157</sup> en rajoutant lors de la dissolution de l'éthylène-glycol qui polymérise avec l'acide. Popa *et coll.*<sup>158</sup> ont synthétisé l'oxyde mixte  $\text{LaFeO}_3$  par ce procédé et ont appliqué une température de calcination relativement faible, de l'ordre de 550°C pour cristalliser la pérovskite.

#### C.4.2.7 Méthodes par auto-combustion

Cette méthode par auto-combustion, ou également appelé méthode explosive, est la méthode choisie pour synthétiser les catalyseurs dans ces travaux. Elle sera donc développée de façon plus approfondie dans la première partie du chapitre 2.

Ce procédé permet d'obtenir des oxydes de type pérovskite avec de la verrerie très simple et dans un laps de temps relativement court (*i.e.* quelques heures). Le principe est d'utiliser des composés qui possèdent une forte enthalpie de décomposition lors de leur combustion. Ces produits carbonés sont nommés complexants ou carburants dans cette synthèse et sont placés dans une solution de sels de précurseurs, selon un certain rapport. Divers composés peuvent remplir ce rôle, tels que la glycine, l'alanine ou le glycérol étudié par Specchia *et coll.*<sup>159</sup> Civera *et coll.*<sup>160</sup> ont également employé cette méthode mais en utilisant de l'urée comme carburant pour la réaction. Sous l'effet de la température et si la fraction carburant/oxydant est adéquate, l'auto-combustion ou l'explosion du mélange a lieu, avec libération d'une grande quantité de gaz. A l'issue de cette étape, la structure pérovskite peut être obtenue mais une étape de calcination peut tout de même être aussi réalisée. Cette dernière permet en effet principalement d'éliminer toute trace de carbone résiduel, issue d'une combustion incomplète, mais peut également permettre une meilleure cristallisation de la structure si cette dernière n'a pas eu lieu lors de l'étape de combustion. C'est ainsi que Najjar *et coll.*<sup>105</sup> ont synthétisé des oxydes manganites avec de la glycine ou de l'acide citrique (en rapport

carburant/nitrate = 0,25). Ils ont réalisé la synthèse avec et sans calcination, les pérovskites étant cristallisées dans les deux cas, mais l'étape de calcination diminue la surface spécifique de manière significative. Chick *et coll.*<sup>161</sup> affirment que, par la méthode d'auto-combustion, il y a une excellente homogénéité de la phase pérovskite. L'étude menée par Specchia<sup>159</sup> a montré que lorsque la glycine est utilisée comme carburant, la manganite obtenue présente une SSA plus élevée par rapport à d'autres carburants comme l'alanine.

Wachowski *et coll.*<sup>162</sup> ont couplé la méthode d'auto-combustion, en utilisant la propriété explosive du nitrate d'ammonium, avec l'évaporation à sec afin de produire des pérovskites de type  $\text{LaBO}_3$  (B = Co, Fe, Ni, Cr). Cette méthode a permis d'obtenir des matériaux possédant une SSA de 21 à 35  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Patil *et coll.*<sup>163,164</sup> ont publié un bilan sur la méthode par auto-combustion pour la préparation de pérovskites. Ils y ont détaillé les différentes techniques (combustion à l'état solide ou liquide) à travers des exemples bibliographiques.

Gordes<sup>165</sup> et Lintz<sup>166</sup> ont décrit une méthode dérivée de la méthode par explosion, qui est appelé la pyrolyse goutte à goutte (Drip pyrolysis) et qui utilise les mêmes sels précurseurs. Il s'agit de produire en continu des oxydes, en introduisant goutte à goutte la solution dans un tube, généralement en rotation, chauffé à une température suffisante pour maintenir l'auto-allumage du combustible, ce qui permet de cristalliser la pérovskite en continu.

### C.5/ Applications des pérovskites

Les pérovskites présentent un grand intérêt scientifique comme le souligne le nombre de publications associées à cette famille de matériaux depuis une dizaine d'années (supérieur à 2000/an sur les cinq dernières années). La formule générale très versatile des pérovskites leur conférant des propriétés très variées et les voies de synthèse étant nombreuses, les domaines d'applications de ces matériaux sont très multiples.

Elles présentent notamment une excellente propriété de conductivité, qui en font des matériaux prometteurs dans les piles à combustible<sup>167,168,169,170,171,172</sup> (à haute et

basse température). Dans ce domaine, les pérovskites peuvent être utilisées à la fois comme électrodes ou électrolytes. L'oxyde mixte  $\text{SrTiO}_3$  a fait l'objet d'un important effort de recherche concernant son application dans les réactions de photo-catalyse, telles que la photo-oxydation du CO ou la photo-décomposition de l'eau en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ .<sup>173,174</sup> De plus, les pérovskites, et plus précisément les  $\text{LnBO}_3$ , sont stables sous atmosphère thermiques et chimiques et leurs propriétés semi-conductrices font de ces oxydes d'excellents détecteurs de gaz ( $\text{CO}$ <sup>175</sup>,  $\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>176</sup>, éthanol<sup>177</sup>).

Néanmoins, les pérovskites sont majoritairement utilisées comme catalyseurs hétérogènes appliqués à diverses réactions chimiques.

### C.5.1/ Réactions d'oxydation

#### C.5.1.1 Oxydation de CO

La réaction d'oxydation de CO est une réaction catalytique souvent étudiée et qui peut être présentée selon deux processus différents. :<sup>178</sup> (1) Tout d'abord intrafacial, c'est-à-dire que le catalyseur participe à la réaction en tant que réactif. Il est consommé puis régénéré *via* un cycle continu et la réaction se réalise dans le cœur du catalyseur, où l'oxygène se déplace très vite. (2) Ou alors suprafacial, où le catalyseur fournit les orbitales atomiques de symétrie et d'énergies appropriées pour l'activation des réactifs. Les pérovskites offrent un excellent modèle pour comprendre la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone et plus particulièrement afin de saisir la relation entre l'activité catalytique et les états électroniques dans lesquels sont présents les ions métalliques, ainsi que les défauts dans la structure pérovskite.<sup>178</sup>

Le premier à avoir utilisé des pérovskites pour l'oxydation de CO fut Parravano, en 1953 sur des pérovskites de type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .<sup>179</sup> Plus tard, Tilsted *et coll.*<sup>180</sup> et Tascon *et coll.*<sup>181</sup> ont balayé une grande partie des métaux de transition, en synthétisant une série d'oxydes de type  $\text{LaBO}_3$  (B = de V à Ni). Les résultats montrent une activité catalytique plus importante pour la cobaltite  $\text{LaCoO}_3$  (100% de conversion) et la manganite  $\text{LaMnO}_3$ , et au contraire, une efficacité moindre pour la chromite  $\text{LaCrO}_3$  (< 50% de conversion). Royer *et coll.*<sup>104</sup> ont comparé divers modes

de synthèse sur des oxydes de formule  $\text{LaCoO}_3$  et ont mis en évidence que les synthèses offrant une SSA plus élevée conduisent à des matériaux plus efficaces.

Les défauts de la structure des pérovskites ont également fait l'objet de recherches. Falcon *et coll.*<sup>182</sup> ont produit des pérovskites  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  avec  $\delta = 0,05$  à  $0,45$  présentant des lacunes anioniques. L'étude menée révèle une importante activité pour l'échantillon orthorhombique  $\text{LaCuO}_{2,55}$  et les plus faibles performances pour l'oxyde à structure monoclinique  $\text{LaCuO}_{2,95}$ . L'augmentation de l'instabilité structurelle générée par l'augmentation de la quantité de lacunes en oxygène abaisse la température de réduction du cuivre, ce qui explique la différence d'activité entre les 2 échantillons. Les auteurs ont également testé l'effet de substitution à partir de pérovskites de composition  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ).<sup>183</sup> L'activité des catalyseurs augmente avec le pourcentage de lanthanide substitué par le  $\text{Sr}^{2+}$ . Comme nous l'avons décrit précédemment, la substitution par un cation ayant un degré d'oxydation plus faible implique une sous-stœchiométrie en oxygène pour préserver l'électro-neutralité et permet d'accroître la réductibilité de l'oxyde. L'oxygène de réseau est ainsi plus libre et participe aux réactions RedOx externes, ce qui induit une augmentation de l'activité pour cette réaction d'oxydation de CO.<sup>114</sup>

### C.5.1.2 Oxydation d'hydrocarbures

C'est dans les années 1970 que Pedersen et Libby.<sup>184</sup> rapportèrent la possibilité d'utiliser des pérovskites pour l'oxydation d'hydrocarbures. Les hydrocarbures traités sont le méthane, l'éthane,<sup>185</sup> le propane,<sup>186</sup> et des composés halogénés.<sup>187</sup> ainsi que du toluène<sup>188</sup> pour la formation d'hydrogène.

Arai *et coll.*<sup>134</sup> ont observé une activité catalytique comparable entre des pérovskites  $\text{LaBO}_3$  ( $\text{B} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) et des catalyseurs conventionnels d'oxydation, tels que le platine ou le rhodium supportés sur alumine. Dans cette série, les auteurs ont noté que le  $\text{LaCoO}_3$  atteint 50% de conversion à plus basse température que le  $\text{LaMnO}_3$  ( $\text{Co} : 525^\circ\text{C}$ ,  $\text{Mn} : 579^\circ\text{C}$ ) pour des matériaux présentant une surface spécifique identique. En présence de manganites, où le lanthane est substitué partiellement par le strontium ( $x = 0,2$  et  $0,4$ ), l'activité catalytique augmente avec la présence de strontium dans la structure pérovskite. Un gain de  $100^\circ\text{C}$  est observé pour atteindre 50% de conversion quand  $x = 0,4$ . Royer *et coll.*<sup>117</sup> rapportent une

conversion complète du méthane (100% pour les pérovskites préparées par méthode citrate et par broyage mécanique). Encore une fois, les résultats dépendent de la méthode de synthèse et donc de la SSA. Finalement Ciambelli *et coll.*<sup>118</sup> donnent un rendement de 100% en CO<sub>2</sub> à partir de méthane sur des pérovskites de type AMnO<sub>3</sub> (A = La, Nd, Sm) à 750°C.

Les oxydes mixtes donnant les meilleurs résultats pour l'oxydation partielle du méthane, et plus particulièrement le reformage du méthane, sont le LaNiO<sub>3</sub> et le La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub><sup>189,190</sup>. La réduction en Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a clairement été mise en évidence afin d'augmenter la conversion du méthane.

### C.5.1.3 Oxydation d'alcools (méthanol et éthanol)

L'oxydation partielle ou totale du méthanol a fait l'objet de nombreuses recherches. Arakawa *et coll.*<sup>191,192</sup> ont notamment révélé une sélectivité en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O plus importante lorsque le rayon ionique du lanthanide était plus petit sur des pérovskites LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La – Gd). Levasseur *et coll.*<sup>103,193</sup> définissent le mécanisme d'oxydation totale du méthanol selon deux processus en fonction de la quantité et la disponibilité d'oxygène  $\alpha$ , qui correspond à un oxygène faiblement lié à la surface de la pérovskite : (1) l'oxydation passe par un intermédiaire, le carbonate monodenté pour les pérovskites ayant une quantité d'oxygène  $\alpha$  importante, comme le LaMnO<sub>3</sub>. (2) Un second intermédiaire apparaît, le carbonate bidenté pour les oxydes moins chargés en oxygène  $\alpha$ , tel que le LaCoO<sub>3</sub> et le LaFeO<sub>3</sub>. Cette voie mène à la protonation des sites vacants anioniques qui engendre la désactivation catalytique. Ainsi, la présence de lacunes d'oxygène est essentielle à la réaction d'oxydation.

La réaction d'oxydation d'éthanol a également été testée sur des pérovskites de type LaMnO<sub>3</sub> par Najjar *et coll.*<sup>105</sup> L'activité des pérovskites est associée au caractère basique des sites La-O et des propriétés RedOx du manganèse.

### C.5.2/ Traitement des polluants

Au regard des synthèses simples à mettre en place, de la grande stabilité thermique et de l'activité catalytique des pérovskites, celles-ci se présentent comme

une alternative sérieuse aux métaux nobles supportés pour la décomposition des produits azotés (NO<sub>x</sub>) et des gaz d'échappement. Si cela se confirmait, un bénéfice économique et énergétique serait indéniable étant donné le coût élevé des métaux nobles.

### C.5.2.1 Décomposition de N<sub>2</sub>O

En ce qui concerne l'élimination des produits azotés considérés comme gaz à effet de serre, la décomposition du N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> est un excellent choix de réactions pour évaluer l'activité de catalyseurs hétérogènes.<sup>126</sup> Wu *et coll.*<sup>109</sup> ont synthétisé des pérovskites non-stœchiométriques avec des lacunes de cation A ou B, La<sub>1-x</sub>CoO<sub>3</sub> ou LaCo<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>, respectivement. La présence à la surface des catalyseurs d'oxydes simples de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a un effet inhibiteur sur l'activité catalytique car ces derniers limitent l'accès à la pérovskite et la mobilité de l'oxygène. Gunasekaran *et coll.*<sup>194</sup> ont préparé une série de pérovskites La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MO<sub>3-δ</sub>, et ont observé une conversion de 90% de N<sub>2</sub>O à 600°C pour l'oxyde à base de cobalt. Ces valeurs sont très proches de la conversion obtenue sur un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à des températures supérieures à 500°C.

### C.5.2.2 Réduction de NO

Le monoxyde d'azote, fait évidemment partie de la famille des NO<sub>x</sub>, et il est également présent dans les gaz d'échappement. Comme l'ensemble de la famille des NO<sub>x</sub>, il contribue au réchauffement de la planète lorsqu'il est émis à la sortie des pots d'échappements par exemple. Il est donc important de l'éliminer. Parmi les solutions, il existe la voie de réduction du NO. Pour ce faire, il existe deux procédés qui diffèrent l'un de l'autre par l'emploi d'agents réducteurs ou pas.

Tout d'abord, sans agent réducteur, le NO se décompose en N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sur un catalyseur capable d'adsorber et de dissocier le NO sur les sites actifs, et de désorber également l'oxygène. L'étude de Yokoi *et coll.*<sup>195</sup> portant sur la réduction du NO sur des oxydes mixtes LaMO<sub>3</sub> (M = Cr, Fe, Ni, Co, Mn) a montré une corrélation entre l'activité catalytique des pérovskites et les paramètres caractéristiques de la désorption d'oxygène (quantité d'oxygène désorbé et température de désorption). Une température plus faible de désorption d'oxygène est corrélée à une meilleure

activité dans la décomposition du NO. Les variations de températures de désorption d'oxygène en fonction du cation B, peuvent être reliées aux interactions électroniques avec le métal de transition. En effet, il a été remarqué que la température de désorption d'oxygène et la force des liaisons M-O diminuent avec l'augmentation du numéro atomique du métal de transition présent.<sup>195</sup>

La réduction de NO en présence d'un agent réducteur est plus communément appliquée lorsqu'il s'agit de NO issu de gaz d'échappement. Le monoxyde de carbone a été souvent utilisé pour la réduction de NO car les deux composés sont présents à la sortie des véhicules et sont nuisibles pour l'environnement. Diverses pérovskites<sup>110,126,196,197</sup> ont déjà été testées pour cette réaction et l'oxyde à base de cobalt et de cuivre  $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{3\pm\delta}$  permet de convertir 80% de NO par le CO.<sup>126</sup> Chien *et coll.*<sup>198</sup> ont démontré une plus grande efficacité sur des pérovskites pré-réduites avec un état de réduction maintenu par la présence de CO. Les auteurs ont relié ce phénomène au fait qu'une pérovskite réduite possède une quantité de lacunes anioniques plus importante, ce qui est bénéfique pour la dissociation du NO. L'hydrogène,<sup>199</sup> l'éthylène,<sup>200</sup> et le propène<sup>201</sup> peuvent également jouer le rôle de réducteur.

### C.5.3/ Réaction Fischer - Tropsch

La réaction Fischer – Tropsch ou conversion de gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), ainsi que ses variantes, permettent de produire une distribution très variée de composés organiques, tels que des hydrocarbures, oléfines, alcools,... Ainsi, dans le but de favoriser la sélectivité vers un seul type de produit, le catalyseur doit apporter certaines propriétés. Les oxydes mixtes de type pérovskite, par la modularité aisée de leurs propriétés, offrent une excellente alternative aux catalyseurs existants.

Le type de pérovskite le plus couramment employé dans cette réaction est un oxyde de cobalt partiellement substitué par du cuivre  $\text{LaCo}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$  avant réduction sous hydrogène. Cette réduction a pour conséquence de former des espèces métalliques  $\text{Co}^0$  et  $\text{Cu}^0$  dispersées en surface et supportées sur  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Le cuivre diminue la température de réduction du cobalt.<sup>202</sup> Tien-Thao *et coll.*<sup>202</sup> ont étudié ce catalyseur et ont montré qu'il était le plus actif parmi une série de pérovskites  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , où x est compris entre 0 et 0,3, pour la synthèse d'alcools (méthanol,

éthanol...) à partir de gaz de synthèse. La sélectivité en alcools formés augmente ainsi de 30% à 50% pour des valeurs de  $x$  égales à 0 et 0,3, respectivement. L'ajout d'additif de type alcalin (Na, K, Li, Cs) lors de la synthèse a également fait l'objet de recherches par cette même équipe.<sup>203</sup> Les résultats obtenus montrent une augmentation de l'activité pour une teneur en alcalins comprise entre 0,04 et 0,01%Pds. Toutefois, en présence d'une trop forte quantité d'additif, l'activité du catalyseur chute car l'accès aux sites métalliques devient plus difficile. Les interactions entre les espèces  $\text{Co}^0$  et  $\text{Cu}^0$  à la surface du catalyseur sont responsables de la sélectivité plus importante en alcool formé. Bedel *et coll.*<sup>204</sup> confirment ce résultat mais avec du  $\text{Co}^0$  et du  $\text{Fe}^0$  en surface dont la présence permet d'augmenter la production d'alcool et de diminuer la réaction de méthanation. Le fer réduit augmente la formation de produits oxygénés. Finalement, la synthèse par broyage réactif est plus efficace que la complexation par acide citrique, ceci étant encore une fois à relier à une surface spécifique plus importante.

## Conclusion

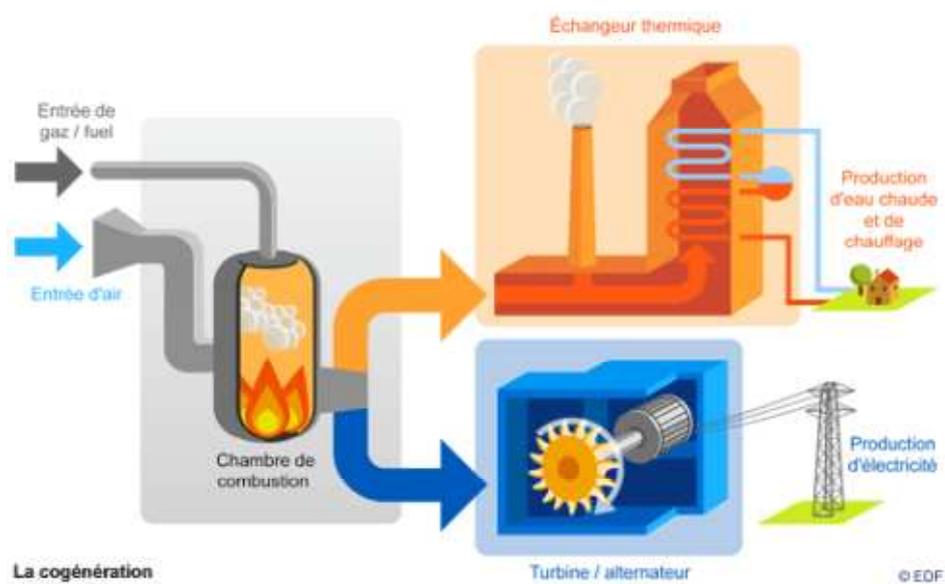
Il ressort de cette étude bibliographique que les ressources fossiles ont un grand impact sur le plan énergétique, mais qu'elles représentent également une source jusqu'à présent indispensable de molécules chimiques variées. Cependant, la raréfaction de ces ressources pousse à la recherche de sources alternatives de squelettes carbonés pour les besoins notamment de la chimie. La biomasse, qui est une ressource renouvelable, offre ainsi des perspectives prometteuses. Tout d'abord sur le plan énergétique, avec les carburants de première et de seconde génération, puis sur le plan de la chimie avec les nombreuses recherches effectuées pour valoriser la biomasse en produisant une variété de synthons chimiques.

Le projet de recherche de cette thèse entre dans ce cadre, pour la valorisation du bioéthanol *via* la réaction de Guerbet. Le bioéthanol est un produit très demandé pour ses propriétés en tant que biocarburants de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>nde</sup> génération, mais il offre aussi de larges perspectives en tant que molécule plateforme dans le but de créer des synthons chimiques biosourcés tel que le *n*-butanol visé par les présents travaux. La réaction de Guerbet implique un mécanisme multi-étapes et les

Les catalyseurs choisis doivent présenter différentes fonctions chimiques (déshydrogénation, acidité, basicité,...) afin de pouvoir les réaliser séquentiellement. Alors qu'ils n'ont jamais été appliqués à cette réaction, les oxydes mixtes de type pérovskite peuvent présenter ces diverses fonctions grâce à une modularité aisée de leur stœchiométrie et une grande variété d'éléments que l'on peut introduire dans leur structure, comme le montre la diversité des domaines d'applications de ces matériaux.

Dans nos travaux, plusieurs pérovskites stœchiométriques, non stœchiométriques ont été synthétisées puis testées sur un système expérimental catalytique en phase gazeuse.

## Annexe I



Annexe I : Représentation schématique de la cogénération.

Annexe II

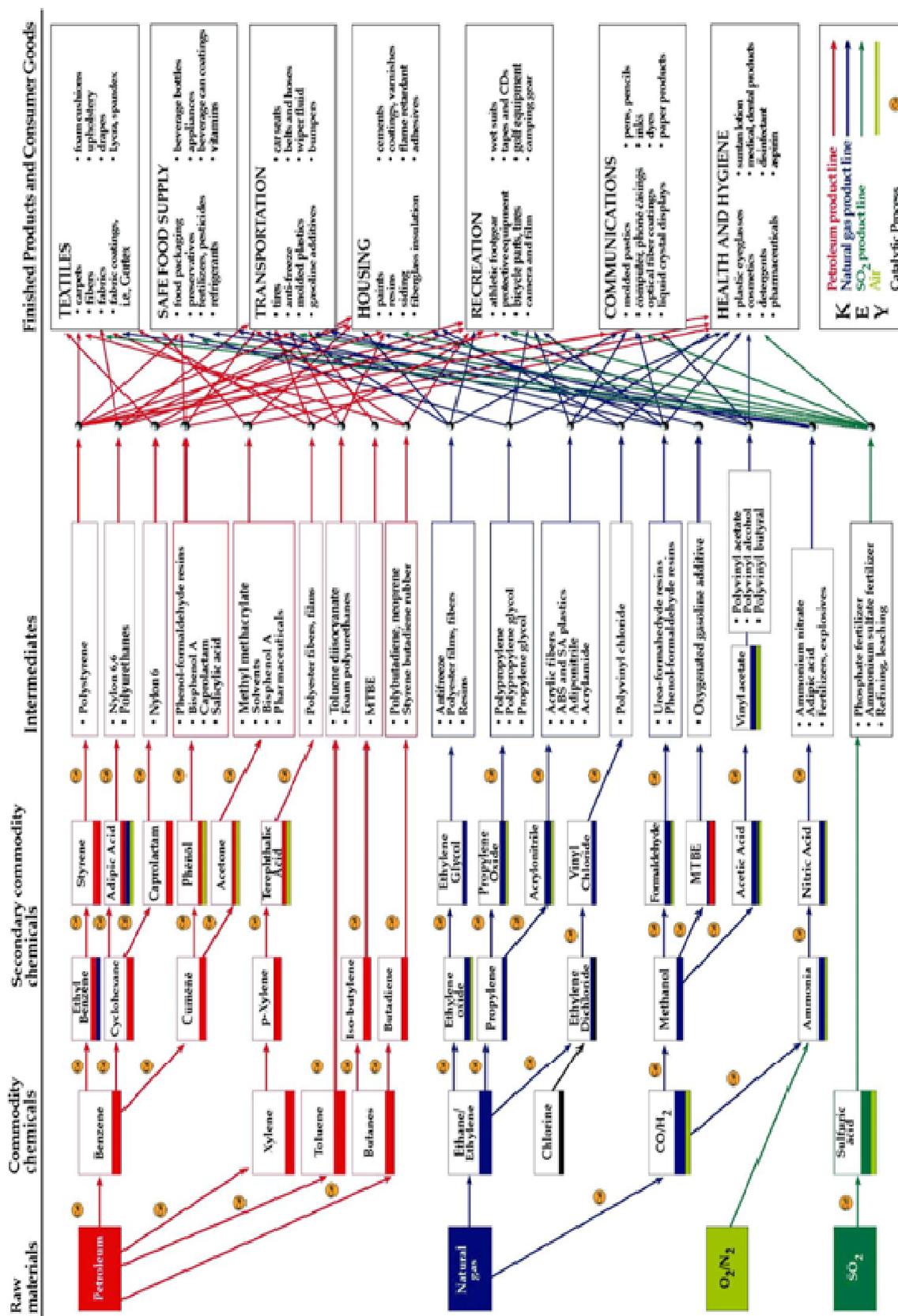


Figure 2 – An Example of a Flow-Chart for Products from Petroleum-based Feedstocks

Annexe IIa : Arbre produit issu des ressources fossiles.

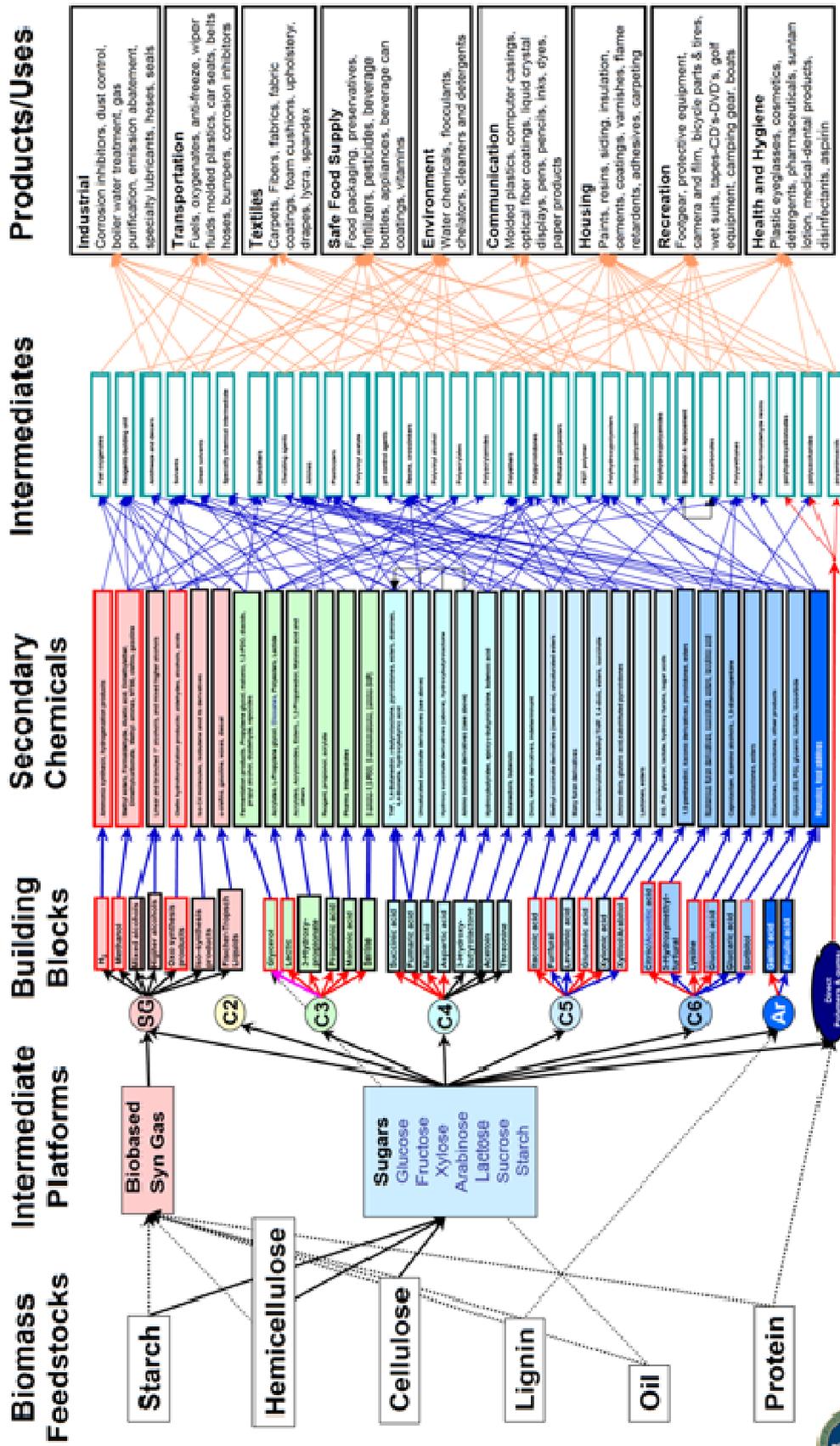
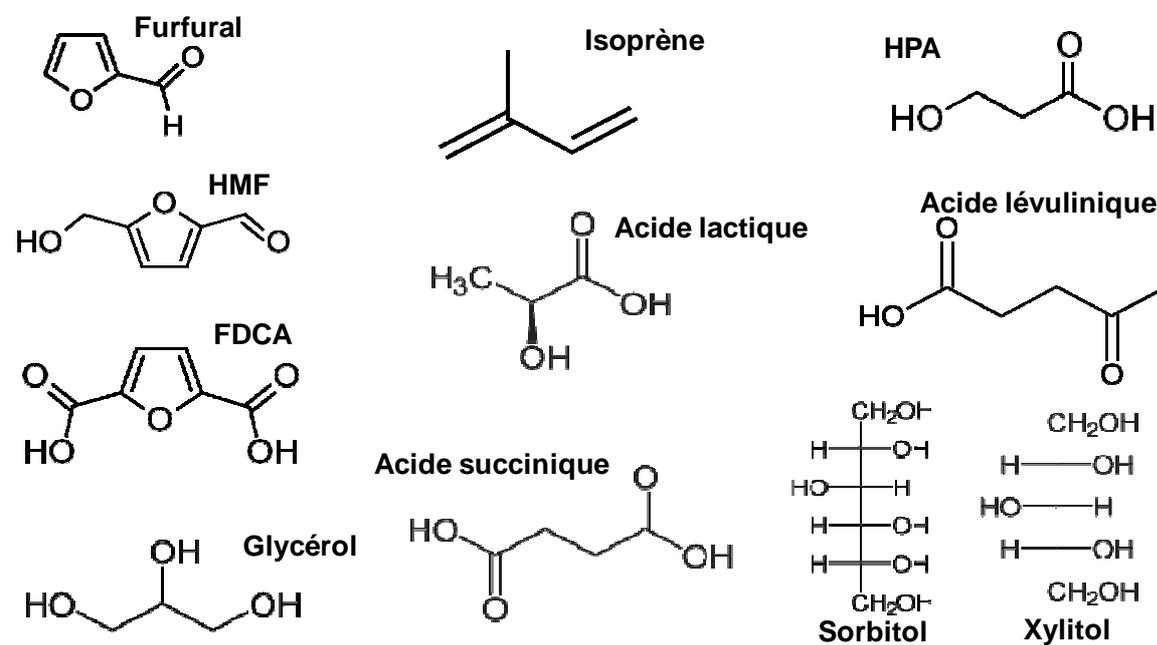


Figure 3 – Analogous Model of a Biobased Product Flow-chart for Biomass Feedstocks

Annexe IIb : Exemple d'arbre produit envisageable à partir des bioressources.

Annexe III



Annexe III : Exemples de molécules plateformes issues des bioressources.

## **Références**

- <sup>1</sup> DIRECTIVE 2009/28/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 23 avril 2009 relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables et modifiant puis abrogeant les directives 2001/77/CE et 2003/30/CE.
- <sup>2</sup> M. Hoogwik, A. Faaj, G. Berndes, D. Gielen, W. Turkenburg, *Biomass. Bioenergy* 25 (2003) 119-133.
- <sup>3</sup> H. De Cherisey, C. Roy, J-C. Pouet, Guide d'information à l'attention de l'administration et des établissements publics « Valorisation de la biomasse » Mars 2007.
- <sup>4</sup> <http://www.planete-energies.com/fr/l-energie-au-quotidien/qui-produit-qui-consomme-/les-energies-renouvelables/l-energie-de-la-biomasse-245.html>
- <sup>5</sup> R. D. Perlack, L. L. Whright, A. F. Turhollow, R. L. Graham, B. J. Stokes, D. C. Erbach, Report Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: The technical feasibility of a billion ton annual supply" U.S. Department of Commerce, April 2005.
- <sup>6</sup> D. Lorne de l'IFPen «Quelles ressources en biomasse pour un système énergétique durable ? » Panorama 2010.
- <sup>7</sup> Jason T. C. TzenS, George C. Liell, and Anthony H. C. Huang, *J. Biol. Chem.* 267 (1992) 15626 - 15634.
- <sup>8</sup> J. E. Holladay, J. J. Bozell, J .F. White, D. Johnson, Top Value-Added Chemicals from Biomass, Volume II-Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, PNNL-16983, October 2007.
- <sup>9</sup> F. Dumeignil, *Oléagineux. Corps Gras. Lipides.* 19 (2012)10-15.
- <sup>10</sup><http://ead.univ-angers.fr/~jaspard/Page2/TexteTD/5TDBioCellL1/1TDComparProEucar/1TDCompProEucar.htm>
- <sup>11</sup> <http://www.yellowtang.org/cells.php>
- <sup>12</sup> Dunning, C.E. 1969. The structure of longleaf pine latewood I. Cell-wall morphology and the effect of alkaline extraction. *Tappi J.* 52: 1326 –1335.
- <sup>13</sup> J. Bidlack, M. Malone, R. Benson, 'Molecular Structure and Component Integration of Secondary Cell Walls in Plants', *Proc. Okla. Acad. Sci.* 72: (1992) 51-56.
- <sup>14</sup> Regis B. Miller. Structure of Wood. Forest Products Laboratory. 1999. Wood handbook—Wood as an engineering material. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 463 p.
- Sjostrom, E., Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. Second edition ed. 1993, San Diego: Academic press. 292.
- <sup>15</sup> <http://www.practicalchemistry.org>
- <sup>16</sup>[http://www.reunion.iufm.fr/dep/physiques/phys-chimie/WEB%5Cclassification\\_chimique\\_des\\_glucides.pdf](http://www.reunion.iufm.fr/dep/physiques/phys-chimie/WEB%5Cclassification_chimique_des_glucides.pdf)
- <sup>17</sup> <http://en.academic.ru/dic.nsf/enwiki/3907>
- <sup>18</sup> J. H. Banoub, M. Delmas, *J. Mass. Spectrom.* 38 (2003) 900-903.

- <sup>19</sup> A. Arzate, ACER « Extraction et raffinage du sucre de canne » Novembre 2005.
- <sup>20</sup> L. da Costa Souza, S. PS. Chundawat, V. Balan, B. E. Dale, *Curr. Opin. Biotechnol.* 20 (2009) 339-347.
- <sup>21</sup> Y. Sun, J. Cheng, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 1-11.
- <sup>22</sup> CN. Hamelinck, G. Van Hooijdonk, APC. Faaij, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 384-410.
- <sup>23</sup> S. Mani, LG. Tabil, A. Opoku, An overview. In: ASAE/CSAE north-central intersectional meeting, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, September 27-28 2002.
- <sup>24</sup> J. Zhou, YH. Wang, J. Chu, YP. Zhuang, SL. Zhang, P. Yin, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6826-33.
- <sup>25</sup> SH. Kim, Manuscrit de thèse, Texas A and M University; Mai 2004.
- <sup>26</sup> F. Rezaei, TL. Richard, BE. Logan, *Biotechnol. Bioeng.* 101 (2008) 1163-1169.
- <sup>27</sup> BC. Saha, ACS. Symp. Ser. 889 (2004) 431-435.
- <sup>28</sup> [http://www.rhum-agricole.net/site/fab\\_fermentation](http://www.rhum-agricole.net/site/fab_fermentation)
- <sup>29</sup> M. Galbe, G. Zacchi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59 (2002) 618-628.
- <sup>30</sup> P. Gunasekaran, KC. Raj, *Curr. Sci.* 77 (1999) 56-68.
- <sup>31</sup> S. Tian, J. Zang, Y. Pan, J. Liu, Z. Yuan, Y. Yan et coll., *Front. Biol. China.* 3 (2008) 165-169.
- <sup>32</sup> S. Katahira, A. Mizuike, H. Fikuda, A. Kondo, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 72 (2001) 17-34.
- <sup>33</sup> XD. Shi, TW. Jeffries, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50 (1998) 339-345.
- <sup>34</sup> B. Hahn-Hagerdal, M. Galbe, MF. Gorwa-grauslund, G. Liden, G. Zacchi, *Trends. Biotechnol.* 24 (2006) 549-556.
- <sup>35</sup> Z. Abtahi, Master thesis, University College of Borås School of Engineering, Suède 2008.
- <sup>36</sup> B. Caylak, FV. Sukan, *Turk. J. Chem.* 22 (1998) 351-359.
- <sup>37</sup> A. Frison, K. Memmert, *Gen. Eng. News.* 22 (2002) 66-7.
- <sup>38</sup> U. Saarela, K. Leiviska, E. Juuso, Control Engineering Laboratory, Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu, Report A No. 21, Finland; June 2003.
- <sup>39</sup> RA. Silverstein, Master thesis, Biological and Agricultural Engineering, North Carolina State University, 16 Décembre 2004.
- <sup>40</sup> J. Zaldivar, J. Nielsen, L. Olsson, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56 (2001) 17-34.
- <sup>41</sup> R. Karuppiyah, A. Peschel, IE. Grossmann, M. Martin, W. Martinson, L. Zullo, *AIChE. J.* 54 (2008) 1499-1525.
- <sup>41</sup> J.J. Berzelius, *Traité de Chimie*, Tome 2, p487 (1838).
- <sup>43</sup> <http://www.iea.org/weo/>, World Energy Outlook (2008), Agence International de l'énergie (AIE).
- <sup>44</sup> <http://energie.edf.com>, La biomasse, (2012) .

- <sup>45</sup> I. Ahmed, A.K. Gupta, *Appl. Energ.* 86 (2009) 1732–1740.
- <sup>46</sup> L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *Biomass Bioenerg.* 24 (2003) 125–140.
- <sup>47</sup> N.B. Gao, A. Li, C. Quan, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 4271–4277.
- <sup>48</sup> M.K. Karmakar, A.B. Datta, *Bioresour. Technol.* 102 (2001) 1907–1913.
- <sup>49</sup> X. Xiao, X. Meng, D.D. Le, T. Takarada, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 1975–1981.
- <sup>50</sup> S.S. Toor, L. Rosendhal, A. Rudolf, *Rev. Energy.* 36 (2011) 2328-2342.
- <sup>51</sup> D.C. Elliott, D. Beckman, A.V. Bridgwater, J.P. Diebold, S.B. Gevert, Y. Solantausta. *Energy. Fuels.* 5 (1991) 399-410.
- <sup>52</sup> S. Czernik, A.V. Bridgwater, *Energy. Fuels.* 18 (2004) 590-598.
- <sup>53</sup> A.V. Bridgwater, *Biomass. Bioenergy.* 38 (2012) 68-94.
- <sup>54</sup> G. Chen, J. Andries, Z. Luo, H. Spliethoff, *Energy. Convers. Manage.* 44 (2003) 1875-1884.
- <sup>55</sup> O. Akgul, N. Shah, L.G. Papageorgiou, *Comput. Chem. Eng.* 42 (2012) 401-414.
- <sup>56</sup> K.S. Tyson, J. Bozell, R. Wallace, E. Petersen, L. Moens, NREL/TP-510-34796 “Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations”, Juin 2004.
- <sup>57</sup> B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, *Chem. Sus. Chem.* 2 (2009) 719-730.
- <sup>58</sup> M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 500-518.
- <sup>59</sup> M. Guerbet, *C. R. Acad. Sci.* 128 (1899) 1002
- <sup>60</sup> A.J. O’Lenick Jr., J.K. Parkinson, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 45 (1994) 247.
- <sup>61</sup> A.J. O’Lenick, Jr, J.K. Parkinson, *Recent. Res. Devel. in Oil Chem.* 1 (1997) 213
- <sup>62</sup> A.J. O’Lenick, Jr, *A Review of Guerbet Chemistry*, 2006, 1-15.
- <sup>63</sup> <http://www.biobutanol.com/>
- <sup>64</sup> 5,919,743 “Guerbet branched quaternary compounds in personal care applications”, issued Jul 1999, inventor; A. O’Lenick, Jr., assigned to Petroferm Inc.
- <sup>65</sup> [http://biochim-agro.univ-lille1.fr/lipides/co/Cours\\_C\\_6\\_b\\_1.html](http://biochim-agro.univ-lille1.fr/lipides/co/Cours_C_6_b_1.html)
- <sup>66</sup> 4,011,073.”Method for the production of guerbet collcohols utilizing insoluble lead catalysts”. P.G. Abend, P. Leenders 1977:6.
- <sup>67</sup> 3,119,880, »Condesation of alcohols », J. Kellar, J.G.D. Schulz, U.S. Patent. Office, 1961.
- <sup>68</sup> C. Carlini, M. Di Girolamo, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A.* 184 (2002) 273-280.
- <sup>69</sup> C. Carlini, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A.* 206 (2003) 409–418.
- <sup>70</sup> C. Carlini, M. Di Girolamo, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A.* 200 (2003) 137-146.

- <sup>71</sup> C. Carlini, M. Di Girolamo, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A*. 204-205 (2003) 721-728.
- <sup>72</sup> P.L. Burk, R.L. Pruett, K.S. Campo, *J. Mol. Catal.* 33 (1985) 15.
- <sup>73</sup> P.L. Burk, R.L. Pruett, K.S. Campo, *J. Mol. Catal.* 33 (1985) 1.
- <sup>74</sup> C. Carlini, C. Flego, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *J. Mol. Catal. A*. 220 (2004) 215-220.
- <sup>75</sup> T. Matsu-ura, S. Sakaguchi, Y. Obora, Y. Ishii, *JOC. Note* (2006).
- <sup>76</sup> A.S. Ndou, N.J. Coville, *Appl. Catal. A*. 275 (2004) 103-110.
- <sup>77</sup> A.S. Ndou, N.J. Coville, *Appl. Catal. A*. 251 (2003) 337-345.
- <sup>78</sup> T.W. Birky, J.T. Kozlowski, R.J. Davis, *J. Catal.* 298 (2013) 130-137.
- <sup>79</sup> V. Nagarajan, N.R. Kuloor, *Indian. J. Technol.* 9 (1971) 380-386.
- <sup>80</sup> J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia, *J. Catal.* 178 (1998) 499-510.
- <sup>81</sup> S. Ordonez, E. Diaz, M. Leon, L. Faba, *Catal. Today*. 167 (2010) 71-76.
- <sup>82</sup> C. Carlini, C. Flego, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *J. Mol. Catal. A* 232 (2005) 13-20.
- <sup>83</sup> M. Leon, E. Diaz, A. Vega, S. Ordonez, A. Auroux, *Appl. Catal. B*, 102 (2011) 590-599.
- <sup>84</sup> T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.* 259 (2008) 183.
- <sup>85</sup> S. Ogo, A. Onga, K. Yanagisawa, *Appl. Catal. A*. 402 (2011) 188-195.
- <sup>86</sup> N.L. Allan, M.J. Dayer, D.T. Kulp, W.C. Mackrodt, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 1035-1039.
- <sup>87</sup> [http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UC\\_Davis/UCD\\_Chem\\_124A%3A\\_Kauzlarich/ChemWiki\\_Module\\_Topics/Structure%3A\\_Perovskite\\_%28CaTiO3%29](http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UC_Davis/UCD_Chem_124A%3A_Kauzlarich/ChemWiki_Module_Topics/Structure%3A_Perovskite_%28CaTiO3%29)
- <sup>88</sup> J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 757.
- <sup>89</sup> <http://www.chemexplore.net/ReO3-NiO.htm>
- <sup>90</sup> V.M. Goldsmith, T. Barth, G. Lunde, W. Zachariasen, *Skr. Nor. Viedenk.-Akad, Oslo, K1. 1: Mat-Nat.* 2 ((1926) 8.
- <sup>91</sup> L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, *Advances in catalysis*. 36 (1989) 237-328.
- <sup>92</sup> S. Gellar, P.M. Raccah, *Phys. Rev. B*. 2 (1970) 1167.
- <sup>93</sup> C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1205.
- <sup>94</sup> R.I. Hines, "Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids", Thèse, Bristol, 1997.
- <sup>95</sup> P. Porta, *J. Solid. State. Chem.* 146 (1999) 291.
- <sup>96</sup> G.J. McCarthy, P.V. Gallagher, C. Sipe, *Mater. Res. Bull.* 8 (1973) 1277.
- <sup>97</sup> P. Levitz, M. Crespin, L. Gatineau, *J. Chem. Soc.* 2 (1983) 1181-1195.

- <sup>98</sup> C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, K. Vidyasagar, A.K. Ganguli, A. Ramanan, L. Ganapathi, J. Mater. Res. 1 (1986) 280- 294.
- <sup>99</sup> B.C. Todfield, W.R. Scott, J. Solid. Stae. Chem. 10 (1974) 183-194.
- <sup>100</sup> R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, A.S. Cooper, F.J. Disalvo, P.K. Gallagher, J. Solid. State. Chem. 14 (1975) 395-406.
- <sup>101</sup> E.M. Vogel, D.W. Johnson Jr, P.K. Gallagher, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977) 31-33.
- <sup>102</sup> F. Pactas, F.C. Buciuman, J. Zsako, Thermochem. Acta. 360 (2000) 71-76.
- <sup>103</sup> B. Levasseur, S. Kaliaguine, J. Solid. State. Chem. 181 (2008) 2953-2963.
- <sup>104</sup> S. Royer, H. Alamdari, D. Duprez, S. Kaliaguine, Appl. Catal. B. 58 (2005) 273-288.
- <sup>105</sup> H. Najjar, H. Batis, Appl. Catal. A. 383 (2010) 192-201.
- <sup>106</sup> K.S. Chan, J. Ma, S.Jaenicke, G.K. Chuah, Appl. Catal. A. 107 (1994) 201-227.
- <sup>107</sup> P.G. Dickens, M.S. Whittingham, Quart, Rev. Chem. Soc. 22 (1968) 30-44.
- <sup>108</sup> A. Magneli, Acta. Chem. Scand. 7 (1953) 315-324.
- <sup>109</sup> Y. Wu, X. Ni, A. Beaurain, C. Dujardin, P. Granger, Appl. Catal. B. 125 (2012) 149-157.
- <sup>110</sup> .C. Belessi, P.N. Trikalitis, A.K. Lavados, T.V. Bakas, P.J. Pomonis, Appl. Catal. A. 177 (1999) 53-68.
- <sup>111</sup> L. Simino, F. Garin, G. Maire, Appl. Catal. B. 11 (1997) 167-179.
- <sup>112</sup> R. Lago, G. Bini, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, J. Catal. 167 (1997) 198-209.
- <sup>113</sup> S.Irusta, M.P. Pina, M. Menendez, J. Santamaria, J. Catal. 179 (1998) 400-412.
- <sup>114</sup> M. Futai, C. Yonghua, L. Louhui, React. Kinet. Catal. Lett. 31 (1986) 47-53.
- <sup>115</sup> L. Wachowski, S. Zielinski, A. Burewicz, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 106 (1981) 217-225.
- <sup>116</sup> P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, Appl. Catal. B. 29 (2001) 239-250.
- <sup>117</sup> S. Royer, F. Bérubé, S. Kaliaguine, Appl. Catal. A. 282 (2005) 273-284.
- <sup>118</sup> P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo, M. Turco, Appl. Catal. B. 24 (2000) 243-253.
- <sup>119</sup> L. Lisi, G. Bagnasco, P. Ciambelli, S. De Rossi, P. Porta, G. Russo, M. Turco, J. Solid. State. Chem. 146 (1999) 176-183.
- <sup>120</sup> S. Ponce, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B. 24 (2000) 193-205.
- <sup>121</sup> J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, J. Catal. 93 (1985) 83-91.
- <sup>122</sup> H. Falcon, M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, J.L.G. Fierro, Solid. State. Ionics. 131 (2000) 237-248.
- <sup>123</sup> R. Doshi, C.B. Alcock, J.J. Carberry, Catal. Lett. 18 (1993) 337-343.

- <sup>124</sup> F. Li H. Zheng, D. Jia, X. Xin, Z. Xue, *Mater. Lett.* 53 (2002) 282-286.
- <sup>125</sup> T. Ito, Q. Zhang, F. Saito, *Powder. Technol.* 143-144 (2004) 170-173.
- <sup>126</sup> R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *J. Mol. Catal.* 258 (2006) 22-34.
- <sup>127</sup> S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, *Appl. Catal. A.* 209 (2001) 345-358.
- <sup>128</sup> L. Shu, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B.* 16 (1998) L303.
- <sup>129</sup> US Patent 6,017,504, S. Kaliaguine, A. Van Neste, 2000.
- <sup>130</sup> J. Xue, J. Wang, T. Weiseng, *J. Alloy. Compd.* 308 (2000) 139-143.
- <sup>131</sup> A.S. Kulkarni, R.V. Jayaram, *J. Mol. Catal. A.* 223 (2004) 107-110.
- <sup>132</sup> M. Panneerselvam, K.J. Rao, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 596-601.
- <sup>133</sup> N. Yi, Y. Cao, Y. Su, W.L. Dai, H.Y. He, K.N. Fan, *J. Catal.* 230 (2005) 249-253.
- <sup>134</sup> H. Arai, T. Yamada, K. Egushi, T. Seiyama, *Appl. Catal.* 26 (1986) 265-276.
- <sup>135</sup> N. Nikolic, La.Mancic, Z. Marinkovic, O. Milosevic, M.M. Ristic, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 26 (2001) 35-41.
- <sup>136</sup> A. Gonzales, E. Martinez Tamayoa, A. Beltran Portera, . V. Cortes, Corberan, *Catal. Today.* 33 (1997) 361-369.
- <sup>137</sup> D.W. Johnson, P.K. Gallagher, F. Shrey, W.W. Rhodes, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55 (1975) 520-523.
- <sup>138</sup> H. Imai, K. Takami, M. Naito, *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 1293-1300.
- <sup>139</sup> P. Courty, C. Marcilly, dans "Preparation of catalysts" I, B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet eds 119, Elsevier, Amsterdam (1976).
- <sup>140</sup> M.A. Gabal, S.S. Ata-Allah, A.O. Al-Youbi, S.N. Basahel, S.A. Al-Thabaiti, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 7597-7603.
- <sup>141</sup> K. Nag, A. Roy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 1983-1987.
- <sup>142</sup> K. Nag, A. Roy, *Thermochim. Acta.* 17 (1976) 247-251.
- <sup>143</sup> P.K. Gallagher, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 225-238.
- <sup>144</sup> Y. Sadaoka, H. Aono, E. Traversa, M. Sakamoto, *J. Alloy. Compd.* 278 (1998) 135-141.
- <sup>145</sup> J.M.D. Tascon, S. Mendioroz, I.g Tejuca, *Z. Phys. Chem.* 124 (1981) 109-127.
- <sup>146</sup> R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, D.H. Johnson, *Sci.* **177**, 353 (1972); **180**, 62 (1973).
- <sup>147</sup> P.K. Gallagher, D.W. Johnson Jr, F. Shrey, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 1345-1352.
- <sup>148</sup> A.D. Jadhav, A.G. Gaikwad, V. Samuel, V. Ravi, *Mat. Letters.* 61 (2007) 2030-2032.
- <sup>149</sup> S. Nakayama, *J. Mat. Sci.* 36 (2001) 5643-5648.
- <sup>150</sup> M. Crepin, W.K. Hall, *J. Catal.* 69 (1981) 359-370.

- <sup>151</sup> M. Daturi, G. Busca, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2115-2126.
- <sup>152</sup> R.A.M. Giacomuzzi, M. Portinari, I. Rossetti, L. Forni, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130A (2000) 197-202.
- <sup>153</sup> R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Olivia, L. Forni, *Appl. Catal. B.* 28 (2000) 55-64.
- <sup>154</sup> I. Rossetti, L. Forni, *Appl. Catal. B.* 33 (2001) 345-352.
- <sup>155</sup> 1,282,307, Patent, P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly, A. Sugier, 1972.
- <sup>156</sup> P. Courty, H. Ajot, C. Marcilly, *Powder. Technol.* 7 (1973) 21-38.
- <sup>157</sup> 3,330,697, Patent, M.P. Pecchini, 1967.
- <sup>158</sup> M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, *Solid. State. Ionics.* 154-155 (2002) 435-445.
- <sup>159</sup> S. Specchia, A. Civera, G. Sarracco, *Chem. Eng. Sci.* 59( 2004) 5091-5098.
- <sup>160</sup> A. Civera. M. Pavese. G. Saracco, V. Specchia. *Catal. Today.* 83 (2003) 199-211.
- <sup>161</sup> L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos, *Mater. Lett.* 10 (1990) 6-12.
- <sup>162</sup> L. Wachowski, *Surf. Coat. Technol.* 29 (1986) 303-311.
- <sup>163</sup> K.C. Patil, S.T. Aruma, S. Ekambaram, *Curr.Opin. Solid. State. Mater.* 2 (1997) 158-165.
- <sup>164</sup> K.C. Patil, S.T. Aruma. T. Mimani, *Curr.Opin. Solid. State. Mater.* 6 (2002) 507-512.
- <sup>165</sup> P. Gordes, N. Christiansen, E.J. Jensen, J. Villadsen, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 1053-1058.
- <sup>166</sup> H.G. Lintz, S. Zühlke : dans " Prepartion of catalysts VII", (1998) 421.
- <sup>167</sup> C.S. Tedmon Jr, H.S. Spacil, S.P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1170-1175.
- <sup>168</sup> T. Takahashi, H. Iwahara, *Energy. Convers.* 11 (1971) 105-111.
- <sup>169</sup> J.O.M. Bockris, J. McHardy, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 61.
- <sup>170</sup> H. Obayashi, T. Kudo, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 1409-1413.
- <sup>171</sup> J.M. Bockris, T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 290-302.
- <sup>172</sup> D.B. Meadowcroft, *Nature.* 226 (1970) 847-848.
- <sup>173</sup> M.S. Wrighton, A.B. Ellis, P.T. Wolczanski, D.L. Morse, H.B. Abrahamson, D.S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2774-2779.
- <sup>174</sup> H. Van Damme, W.K. Hall, *J. Catal.* 69 (1981) 371-383.
- <sup>175</sup> L. Malavasi, C. Tealdi, G. Flor, G. Chiodelli, V. Cervetto, A. Montenero, M. Borellan, *Sens. Actuators. B.* 105 (2005) 407-411.
- <sup>176</sup> T. Arakawa, S. Tsuchi-ya, J. Shiokawa, *J. Mater, Res. Bull.* 16 (1981) 97-103.
- <sup>177</sup> P. Song, H. Qin, L. Zhang, K. An, Z. Lin, J. Hu, M. Jiang, *Sens. Actuators B.* 104 (2005) 312-317.
- <sup>178</sup> R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 272 (1976) 3.

- <sup>179</sup> G.J. Parravano, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1953) 1497-1500.
- <sup>180</sup> B.G. Tilset, H. Fellvag, A. Kjekshus, A. Slagtern, I. Dahl, *Appl. Catal. A.* 147 (1996) 189-205.
- <sup>181</sup> J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, *React. Kinet. Catal. Lett.* 15 (1980) 185-191.
- <sup>182</sup> H. Falcon, M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A.* 26 (2000) 131-142.
- <sup>183</sup> H. Falcon, M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, J.L.G. Fierro, *Solid. State. Ionics.* 131 (2000) 237-248.
- <sup>184</sup> A. Perderson, W.F. Libby, *Sci*, 176 (1972) 1355-1356.
- <sup>185</sup> H. Wang, C. Tablet, T. Schiestel, J. Caro, *Catal. Today.* 118 (2006) 98-103.
- <sup>186</sup> N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Grange, L.E. Cadús, *J. Catal.* 231 (2005) 232-244.
- <sup>187</sup> R. Spinicci, M. Fatianti, P. Marini, S. De Rossi, P. Porta, *J. Mol. Catal. A.* 197 (2003) 147-155.
- <sup>188</sup> D.D. Argawal, G.S. Goswami, *React. Kinet. Catal. Lett.* 53 (1994) 441-449.
- <sup>189</sup> C. Batiot-Dupeyrat, G.A. Sierro Gallego, F. Mondragon, J.M. Barrault, J.M. Tatibouët, *Catal. Today.* 107-108 (2005) 474-480.
- <sup>190</sup> G.A. Sierro Gallego, F. Mondragon, J. Barrault, J.M. Tatibouët, C. Batiot-Dupeyrat, *Appl. Catal. A.* 311 (2006) 164-171.
- <sup>191</sup> T. Arakawa, S.I. Tsuchi-Ya, J. Shiokawa, *J. Catal.* 74 (1982) 317-322.
- <sup>192</sup> T. Arakawa, N. Ohara, H. Kurachi, J. Shiokawa, *J. Coll. Interf. Sci.* 108 (1985) 407-410.
- <sup>193</sup> B. Levasseur, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A.* 343 (2008) 29-38.
- <sup>194</sup> N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J.J. Carberry, *Catal. Lett.* 35 (1995) 373-382.
- <sup>195</sup> Y. Yokoi, H. Uchida, *Catal. Today.* 42 (1998) 167-174.
- <sup>196</sup> R. Zhang, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *J. Catal.* 242 (2006) 241-253.
- <sup>197</sup> A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. B.* 165 (1997) 73-85.
- <sup>198</sup> M.W. Chien, I.M. Pearson, K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 14 (1975) 131-134.
- <sup>199</sup> D. Ferri, L. Forni, M.A.P. Dekkers, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. B.* 16 (1998) 339-345.
- <sup>200</sup> T. Harada, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Surf. Sci.* 121-122 (1997) 505-508.
- <sup>201</sup> R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B.* 64 (2006) 220-233.
- <sup>202</sup> N. Tien-Thao, H. Alamdari, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A.* 311 (2006) 204-212.
- <sup>203</sup> N. Tien-Thao, M.H. Zahedi-Niaki, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *J. Catal.* 245 (2007) 348-357.
- <sup>204</sup> L. Bedel, A.C. Roger, C. Estournes, A. Kiennemann, *Catal. Today.* 85 (2003) 207-218.

## Chapitre 2 : Partie expérimentale

---

Méthodes de synthèse, de caractérisations et description des tests catalytiques

---



Ce second chapitre est consacré à la description des moyens mis en œuvre pour synthétiser et décrire les catalyseurs de cette étude, ainsi que pour évaluer leur réactivité. Ainsi, nous y détaillons la voie de préparation choisie pour la synthèse des pérovskites, les techniques de caractérisation des solides préparés, ainsi que le dispositif catalytique grâce auquel l'activité des pérovskites sera déterminée pour la réaction de Guerbet à partir d'éthanol.

## A/ Méthode de synthèse des catalyseurs

Dans le chapitre précédent, différentes techniques de préparation des pérovskites ont été décrites. En catalyse hétérogène, le choix d'un mode de synthèse est souvent dicté par les propriétés texturales finales que l'on veut obtenir par rapport aux contraintes de la réaction envisagée. On peut citer par exemple la surface spécifique (SSA) qui joue habituellement un rôle important.

Ainsi, pour l'étude de la réaction de Guerbet, les oxydes mixtes ont été synthétisés par la méthode d'auto-combustion.

### A.1/ Principe de la réaction par auto-combustion

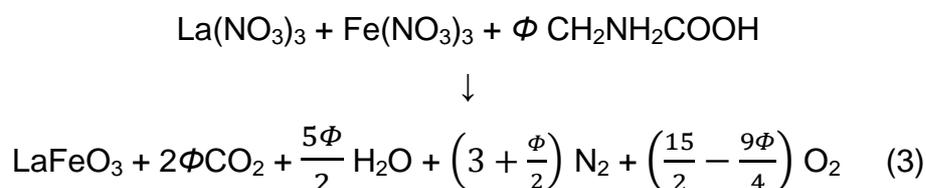
Cette méthode repose sur les propriétés explosives de certains composés chimiques comme cela a été décrit dans la section C.4.2.2 du chapitre précédent. Les travaux de Chick *et coll.*<sup>1,2</sup> sont à l'avant-garde de la préparation d'oxydes mixtes par le procédé d'auto-combustion. La synthèse des catalyseurs de la présente étude (pérovskites) est basée sur ces recherches qui décrivent le mélange de précurseurs de type nitrates avec la glycine ( $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ ) comme combustible, cette dernière étant la plus prometteuse. En effet, les nitrates des métaux de transition utilisés, *i.e.*,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , sont d'excellents candidats pour ces synthèses car ils présentent une bonne solubilité et stabilité dans l'eau ainsi qu'une grande disponibilité commerciale. De plus, ces sels apportent une fraction importante d'oxygène, faisant des nitrates le principal oxydant pour la combustion. D'autre part, l'acide aminé utilisé, la glycine, présente également une excellente

solubilité dans l'eau. La quantité de glycine introduite lors de la synthèse correspond à la quantité minimale nécessaire pour l'étape de combustion.

La synthèse de pérovskites est donc basée sur la réaction de combustion entre un combustible, la glycine, et un comburant (nitrates et oxygène de l'air). Les équations 1 et 2 représentent respectivement la réaction permettant l'obtention de la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  et la combustion de la glycine :



La combustion de la glycine est une réaction fortement exothermique, et ce dégagement d'énergie sous forme de chaleur permet la cristallisation de l'oxyde mixte désiré. Cependant, la quantité de combustible à introduire pour se placer en conditions stœchiométriques dépend de la quantité de précurseur considérée. Ainsi, la valeur exacte du rapport molaire entre les nitrates et la glycine ' $\Phi$ ' peut être déterminée grâce à l'équation bilan de la synthèse de pérovskite suivante :



Lorsque la combustion de la glycine est réalisée en rapport stœchiométrique avec les nitrates, la quantité d'oxygène est nulle. Ainsi, le facteur  $\left(\frac{15}{2} - \frac{9\Phi}{4}\right)$  est égal à 0 et la valeur de  $\Phi$  est donc de 3,33. Néanmoins, cette valeur diffère dès lors que les nitrates sont de compositions différentes, tels que les précurseurs de type  $\text{B}(\text{NO}_3)_2$  ou que la stœchiométrie de la perovskite n'est pas respectée, comme il en sera question dans ce travail.

L'emploi de précurseurs disponibles à faible coût, un temps de synthèse rapide et la possibilité d'obtenir des pérovskites avec une grande surface spécifique ont été les paramètres primordiaux lors de la sélection de cette méthode de préparation pour nos catalyseurs.

## A.2/ Mode opératoire

Le mode opératoire utilisé pour la préparation d'oxydes mixtes de type pérovskite peut être décrit de la manière suivante (Figure 1) :

■ Les précurseurs nitrates sont dissous dans un minimum d'eau distillée ( $\approx 10$  à 20 mL) dans un cristalliseur puis la glycine est ajoutée en quantité désirée (Figure 1a) ;

■ Le mélange obtenu est chauffé sur plaque chauffante à une température comprise entre 100 et 150°C afin d'évaporer le solvant. Une solution visqueuse ayant la texture d'un "gel" est obtenue (Figure 1b) ;

■ Une fois le « gel » formé, la température est augmentée brusquement jusqu'à environ 370°C afin d'initier l'auto-ignition (auto allumage) de la glycine. Le gel entre alors en ébullition puis s'enflamme spontanément pour former un solide (Figure 1b - c).

La phase pérovskite est généralement cristallisée après la combustion, mais une étape de calcination est effectuée dans un four tubulaire à 600°C (rampe de 2°C/min), avec un palier de 8 h sous 300 mL/min d'air afin d'éliminer les résidus carbonés provenant d'une combustion incomplète de la glycine lors de la synthèse. Finalement, le solide est pressé sous 2 tonnes par  $\text{cm}^2$  puis broyé et tamisé afin d'obtenir une poudre homogène d'une granulométrie de 80 nm.

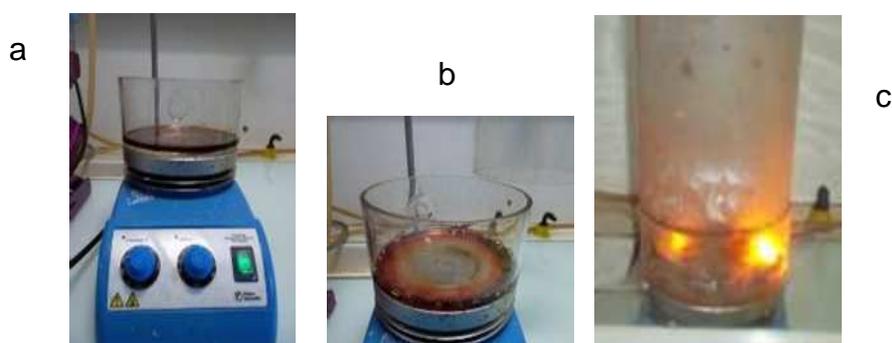


Figure 1 : (a) Nitrates et glycine en solution avant évaporation; (b) gel en ébullition; (c) étape d'auto-combustion.

Les pérovskites synthétisées dans cette étude sont à base de lanthane, élément A situé dans la cavité dodécaédrique de la maille élémentaire. D'après la littérature, peu d'études ont été menées sur les caractères à la fois acides et basiques des pérovskites. Comme susmentionné, le lanthane, qui selon Sato *et coll.*<sup>3</sup> représente l'élément de terre rare possédant l'oxyde simple le plus basique, a été choisi comme base pour la synthèse de nos matériaux. En effet, le caractère basique est primordial pour l'activité de nos catalyseurs car il permet la première étape de la réaction de Guerbet. Le Tableau 1 ci-dessous répertorie les précurseurs employés dans cette étude :

Tableau 1 : Précurseurs employés pour la synthèse des pérovskites.

Réactifs	Masse Molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	433,01	99,99	Aldrich
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	404,00	99,99	Aldrich
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	375,13	99,99	Aldrich
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	400,21	99,99	Aldrich
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	290,81	99,99	Aldrich
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	291,03	99,99	Aldrich
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	277,56	99,99	Aldrich
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	251,01	99,99	Aldrich
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> COOH	75,02	>99	Aldrich

### A.3/ Nomenclature

Dans cette partie est répertoriée l'ensemble des catalyseurs synthétisés et testés lors de cette étude. Il y sera également explicité le code nomenclature pour chaque famille d'oxydes mixtes.

Les chapitres 3, 4 et 5 comportent 4 familles de catalyseurs qui seront labellisés de la manière suivante :

- Pérovskites de type LaBO<sub>3</sub>, où B = Ni, Mn, Fe, Co et Cr.

Nomenclature : **LaB**

- Pérovskites de type  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ , où  $x = 0,1$  et  $0,2$

Nomenclature : **LaFeAl<sub>x</sub>**

- Pérovskites de type  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ , où  $x = 0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,8$  et  $1$

Nomenclature : **La<sub>1+x</sub>Fe**

■ Pérovskite de type  $\text{La}_{opt}\text{Fe}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ , où  $y = 0,1$  et  $0,2$  pour  $\text{B}' = \text{Co}$  et  $\text{Cu}$ , et  $y = 0,01$  et  $0,05$  pour  $\text{B}' = \text{Ni}$ . L'indice « *opt* » fait référence à la valeur du facteur d'excès en lanthane (série précédente), pour lequel l'activité est la plus intéressante.

Nomenclature : **La<sub>opt</sub>FeB'<sub>y</sub>**

## B/Caractérisation des pérovskites

Les solides synthétisés ont été caractérisés par un ensemble de techniques physico-chimiques, permettant ainsi de mieux comprendre leur structure, leurs propriétés et leur réactivité.

### B.1/ Mesure de la surface spécifique (B.E.T)

La surface spécifique, ou surface accessible des catalyseurs après calcination, a été mesurée selon la méthode établie par Brunauer, Emmett et Teller.<sup>4</sup> sur un appareil Micromeritics Flowsorb III. La surface spécifique est calculée à l'aide de l'équation 4 donnant l'expression de l'isotherme, et de l'équation 5 qui permet de calculer l'aire développée pour un rapport  $P/P^0$  égal à  $0,3$ .<sup>5</sup>

$$\left[ \frac{P}{q(P^0 - P)} \right] = \frac{1}{C q_m} + \frac{C-1}{C q_m} \left[ \frac{P}{P^0} \right] \quad (4)$$

$$A = q_m N_a s \quad (5)$$

avec  $P^0$  : pression de vapeur saturante ;

$P$  : pression d'équilibre ;

$q$  : quantité de  $\text{N}_2$  totale adsorbé (mol) ;

$q_m$  : quantité de  $\text{N}_2$  adsorbé pour le recouvrement de la surface du solide par une monocouche (mol) ;

$C$  : constante B.E.T caractéristique de la chaleur d'adsorption du couple adsorbat- adsorbant ;

$A$  : aire développée ( $m^2$ ) ;

$N_a$  : nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) ;

$s$  : hypothèse sur l'aire occupée par une molécule de  $N_2$ . ( $16,2 \text{ \AA}^2$  à 77K).

Le principe repose sur l'adsorption d'azote  $-196^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'une monocouche partielle ou complète à la surface du catalyseur puis d'une désorption à température ambiante. La quantité de catalyseur insérée dans la cellule en forme de U est fonction de la surface spécifique supposée. Dans notre cas, la littérature prévoit des pérovskites présentant des valeurs de SSA comprises entre 5 et  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  lorsque celles-ci sont obtenues par auto-combustion,<sup>6,7</sup> ce qui implique d'utiliser de 100 à 200 mg de catalyseur pour l'analyse. Le catalyseur est préalablement dégazé à  $150^\circ\text{C}$  pendant 1h30 sous un mélange gazeux  $\text{He}/\text{N}_2$  (70/30) pour éliminer les traces d'eau et de composés adsorbés. Lors de la désorption, la quantité d'azote libérée est quantifiée à l'aide d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector) et la surface développée est indiquée en mètres carrés par l'appareil. Cette valeur est ensuite divisée par la masse de catalyseur après dégazage, afin d'obtenir la surface spécifique en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## B.2/ Analyse élémentaire par plasma à couplage inductif (ICP)

L'analyse élémentaire permet de connaître la fraction massique (%Pds) des éléments composant l'oxyde mixte. Ces expériences ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS, à Solaize en France, en utilisant un appareil Thermo-Fischer X7 ICP-MS.

## B.3/ Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique permettant de déterminer la nature des phases cristallisées composant le catalyseur mais également d'évaluer la taille des cristallites.

Ces caractérisations ont été réalisées sur un diffractomètre D8 Advanced Brüker AXS équipé d'un goniomètre de type  $\theta/\theta$  (échantillon fixe). La source de rayons X est une anticathode de cuivre caractérisée par une longueur d'onde  $\lambda$  égale à 1,5406 Å correspondant à la raie Cu-K $_{\alpha 1}$ . Les diffractogrammes sont enregistrés dans un domaine angulaire  $2\theta$  compris entre 20 et 90°, avec un pas d'angle de 0,04° et un temps d'acquisition de 0,04 s par pas.

Le retraitement des diffractogrammes est exécuté sur le logiciel EVA (Diffrac-Plus), possédant une base de données très détaillée formée de milliers de phases cristallines, plus couramment appelée fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). Ces fichiers sont employés pour identifier les phases contenues dans chaque catalyseur. De plus, grâce à la loi de Debye-Sherrer (équation 6),<sup>8</sup> la taille des cristallites peut être estimée à partir des diffractogrammes par la formule suivante :

$$t_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

où  $t_p$  : taille des cristallites en Å ;

$K$  : constante de Sherrer égale à 0,89 (pour les profils gaussiens) ;

$\lambda$  : longueur d'onde du rayon incident égale à 1,5406 Å ;

$\beta$  : largeur à mi-hauteur corrigée pour le pic de diffraction en radians ;

$\theta$  : angle de diffraction en radians.

La valeur de  $\beta$  doit être corrigée à cause de l'élargissement des pics induit par l'appareil. Pour cela, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction d'un échantillon de LaB<sub>6</sub> sert de référence, et le paramètre  $\beta$  est calculé par la formule suivante (équation 7) :

$$\beta = \sqrt{B_{exp}^2 - B_{ref}^2} \quad (7)$$

Ainsi, une largeur à mi-hauteur plus petite représente des particules plus grandes et *vice versa*.

Un affinement des paramètres de maille a été réalisé en utilisant la méthode de Le Bail.<sup>9,10</sup> sur une série de catalyseurs. Cette technique est utilisée pour définir un

profil cristallographique (*i.e.*, modèle) se rapprochant du diffractogramme expérimental. Ce modèle prend en compte à la fois les différents paramètres de la maille élémentaire ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), et le groupe d'espace de la phase étudiée. La variation de ces paramètres permet d'étudier l'influence de la présence d'autres phases et/ou les effets générés lors de la substitution d'un atome par un autre sur la structure de nos catalyseurs. Pour cela, le logiciel FullProf Suite, et plus particulièrement WinPlotR, a été utilisé.

## B.4/ Spectroscopie de Photoélectrons de rayons X (SPX)

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons de rayons X est employée pour déterminer la composition chimique de la surface de nos matériaux (jusqu'à 10 nm de profondeur) mais également la nature, et plus particulièrement les degrés d'oxydation dans lesquels se trouvent les éléments.

Le principe (Figure 2) de cette analyse est d'irradier l'échantillon grâce à des rayons X monochromatiques ayant une énergie spécifique  $h\nu$  [où  $h$  est la constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s), et  $\nu$  la fréquence de l'irradiation] dans une chambre hermétique où le vide est très poussé ( $10^{-7}$  Pa). L'irradiation d'un élément va générer des photoélectrons ayant une énergie cinétique  $E_{kin}$  caractéristique de l'orbitale impliquée. Le nombre d'électrons éjectés ainsi que leur énergie cinétique vont être enregistrés par les détecteurs et le spectre SPX correspond donc à un tracé du nombre d'électrons détectés en fonction de leur énergie de liaison (*Binding Energy*  $BE$ ). Le bilan énergétique de l'analyse SPX peut donc s'écrire  $BE = h\nu - E_{kin} - W_f$ , où  $W_f$  est une fonction de travail. Grâce à des tables de données et à la littérature, chaque pic peut être attribué, fournissant des informations sur l'atome analysé, la liaison dans laquelle il est impliqué, etc.... L'intégration des pics corrigée de la section efficace relative à chaque élément autorise une analyse semi-quantitative atomique à la surface des échantillons. Le retraitement des données SPX a été effectué *via* le logiciel CasaXPS.

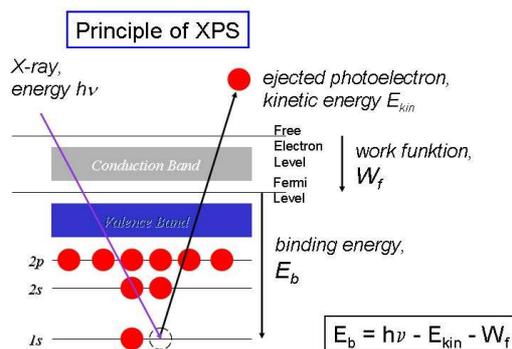


Figure 2 : Principe de l'analyse SPX.<sup>11</sup>

Les analyses SPX ont été réalisées sur un spectromètre VG ESCALAB 220XL, utilisant une source de radiation à l'aluminium d'énergie 1486,6 eV (Al- $K_{\alpha 1}$ ). Les niveaux d'énergie ciblés dans ce projet sont : La 3d, Fe 2p, Cu 2p, Co 2p, Ni 2p, Al 2p, O 1s et C 1s, tous obtenus à une énergie de passage de 40 eV. Le pic du carbone C 1s, pour les liaisons C-C/H, est employé pour calibrer le signal en énergie, en fixant la position de ce pic à 285,0 eV.

## B.5/ Réduction en Température Programmée (RTP)

La réduction en température programmée est une technique d'analyse permettant de suivre la réduction d'un échantillon en fonction de la température. Le dihydrogène ( $H_2$ ) est le gaz réducteur utilisé pour cette réaction. Ce type d'analyse offre la possibilité de connaître la réductibilité des matériaux grâce à la quantité de  $H_2$  consommée. La réduction d'un oxyde métallique MO par l'hydrogène peut être écrite de la manière suivante (équation 9) :



Lors de la réalisation de l'analyse RTP, divers paramètres tels que la concentration en hydrogène, la vitesse de montée en température et le débit total de gaz doivent être déterminés. Différentes masses de catalyseur ont été balayées afin d'optimiser les conditions opératoires de ces analyses. En effet, il est avéré que la résolution du thermogramme est meilleure si les paramètres caractéristiques  $K$  et  $P$  respectent la gamme de valeurs suivantes :<sup>12</sup>

$$K = S_0 / (V \times C_0) \quad \text{pour } 55 < K < 155 \quad \text{en s} \quad (10)$$

$$P = K \times D \quad \text{pour } 20 < P < 50 \quad \text{en } ^\circ\text{C} \quad (11)$$

avec  $S_0$  : quantité initiale d'espèces réductibles (en mole) ;

$V \times C_0$  : débit molaire du gaz réducteur (en mole/s) ;

$D$  : rampe de la montée en température ( $^\circ\text{C/s}$ ).

L'analyse quantitative est réalisée par modélisation des pics de consommation d'hydrogène *via* le logiciel Origin 8.5 Academic.

Ainsi, le débit total a été fixé à 50 mL/min d'hydrogène dans l'hélium, avec une concentration de 5% en hydrogène, et la vitesse de chauffe choisie est de 10 $^\circ\text{C/min}$ . Un prétraitement sous argon à 600 $^\circ\text{C}$  (rampe de 10 $^\circ\text{C/min}$ ) est effectué afin d'éliminer les traces d'eau et les espèces physisorbées. L'appareil sur lequel ont été réalisées ces expériences est un Micromeritics AutoChem II.

## B.6/ Spectrométrie Infra-Rouge (IR)

L'expérimentation par spectrométrie Infra-Rouge (IR) en transmission permet de mettre en évidence les types de liaisons chimiques présents au sein de l'échantillon analysé grâce aux bandes caractéristiques de ceux-ci. Des pastilles ont été préparées dans un premier temps par broyage d'un mélange de catalyseur et de bromure de potassium (KBr) sec avec un pourcentage massique de catalyseur de 1%. Ensuite, des pastilles de 30 mg sont formées à l'aide d'une presse et placées dans le porte échantillon du spectromètre IR. Une moyenne de 64 scans est enregistrée entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  à température ambiante et sous vide, par l'intermédiaire d'un Spectromètre IR à transformé de Fourier Nicolet 460.

## B.7/ Résonance Paramagnétique Electronique *in situ* (RPE-*in situ*)

La résonance paramagnétique électronique est utilisée dans le but d'observer les espèces chimiques possédant au moins un électron non apparié, c'est-à-dire avec l'orbitale de valence partiellement incomplète. Cette expérience est également

communément appelé Résonance de Spin Electronique (RSE) à cause des transitions électroniques d'un niveau d'énergie de spin à un autre. En effet, lorsqu'une radiation de micro-onde, à fréquence fixe, est envoyée sur un composé possédant des électrons non-appariés, les niveaux d'énergie accessibles sont divisés en deux nouveaux niveaux d'énergie : un de basse énergie avec un spin  $M_s = -1/2$  et un de haute énergie avec un spin  $M_s = +1/2$ . Lorsque le champ magnétique externe est augmenté, le gap d'énergie entre les deux niveaux de spin s'agrandit jusqu'à rentrer en résonance avec la fréquence de radiation des micro-ondes. Ceci implique une transition d'électrons du niveau de basse énergie à celui de haute énergie, qui est considérée comme une adsorption partielle de l'intensité des micro-ondes. Le pic d'adsorption étant assez large, l'analyse de la première dérivée permet une mesure plus précise de l'espace entre les pics. Ainsi, un spectre RPE représente la première dérivée de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique moléculaire en fonction de la force du champ magnétique appliqué.

La valeur du facteur  $g$  ( $g_e + \Delta g$ ), avec  $g$  le facteur de Landé et  $g_e$  le facteur de Landé d'un électron libre ( $g_e = 2,0023$ ), est caractéristique de l'interaction entre l'électron excité et la structure électronique de la molécule. Celui-ci est propre à chaque composé et en permet ainsi l'identification. Expérimentalement, le facteur  $g$  est déterminé au point d'inflexion du spectre de la première dérivée, comme il y est montré sur la Figure 3, selon l'équation 12 :

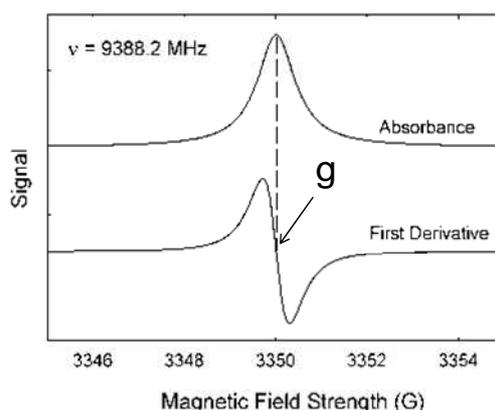


Figure 3 : Illustration d'un spectre d'adsorption et d'un spectre RPE.<sup>13</sup>

$$h\nu = (g_e + \Delta g)\beta B \quad (12)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence des micro-ondes,  $\beta$  le magnéton de Bohr et  $B$  la force du champ magnétique.

### **Appareillage et mode opératoire**

Deux analyses RPE *in situ* ont été effectuées sur le catalyseur le plus actif en présence d'éthanol pur dans l'hélium (8,5/91,5 %mol) et d'un mélange éthanol/eau dans l'hélium (8,5/1,8/89,7 %mol). La teneur en éthanol est gardée constante (8,5 %mol, identique à celle du test catalytique). Les expériences ont été menées à des températures de 300 et 350°C, avec un palier de 3 h pour la température la plus élevée.

Les enregistrements des spectres ont été réalisés sur un spectromètre X-Band BRUKER ELEXYS E580 opérant à une fréquence de modulation fixe de 100 kHz et d'une amplitude de modulation de 2 G. La puissance des radiations des micro-ondes a été fixée à 1 mW. Quant à l'échantillon, il a été placé dans une cellule en U sur un fritté, où les réactifs gazeux arrivent par le bas.

## **B.8/ Test isopropanol : étude de la basicité et de l'acidité**

Le but de cette étude est d'intensifier le caractère basique et/ou acide de nos pérovskites par transformation catalytique du 2-propanol (ou *isopropanol*). Trikalitis *et coll.*<sup>14</sup> ont étudié cette réaction et en ont résumé les études préalables. En effet, en fonction des caractéristiques acido-basiques de nos échantillons, l'*isopropanol* peut se transformer en divers produits, tels que le propylène, l'acétone ou le *diisopropyléther*, comme montré sur la Figure 4.

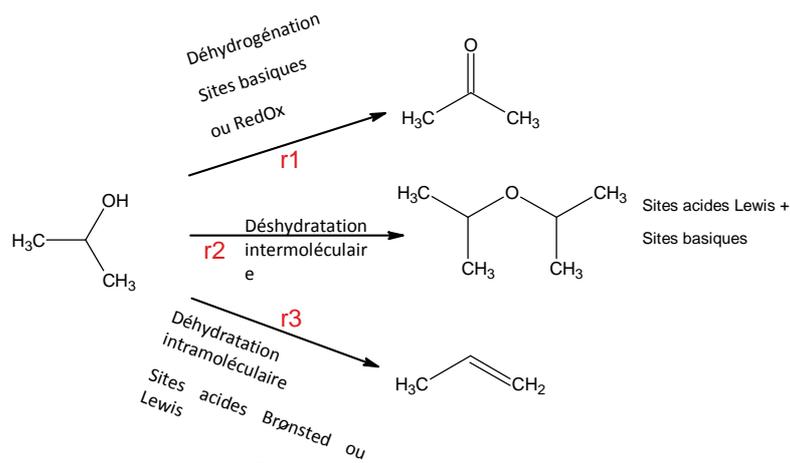


Figure 4 : Schéma réactionnel de la décomposition catalytique de l'isopropanol.

La réaction 1 est une déshydrogénation sur sites basiques ou RedOx pour former de l'acétone. Les réactions 2 et 3 sont des déshydratations se réalisant sur des sites acides pour créer une molécule de propylène ou de diisopropyléther si la déshydratation est intra ou intermoléculaire, respectivement.

Ainsi, le rapport des sélectivités en acétone et en propylène donne une information sur le caractère plutôt acide ou plutôt basique de nos catalyseurs.

L'énergie d'activation apparente de la réaction globale (*i.e.*, conversion de l'isopropanol), mais aussi les énergies apparentes des réactions de formation des différents produits sont souvent calculées pour caractériser les solides. Dans ce manuscrit, les énergies de formation de l'acétone et du propylène ont été déterminées grâce à la loi d'Arrhénius. Afin de pouvoir tracer l'énergie de formation en fonction de la température, la conversion en isopropanol a été limitée à 30% pour conserver un ordre de réaction de 1. Ainsi la loi d'Arrhénius linéarisée peut s'écrire :  $\ln(r) = \ln(A) - Ea/RT$ , avec  $r$  la constante de vitesse,  $A$  le facteur pré-exponentiel,  $R$  la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K), et  $T$  la température (en K).

### Appareillage et mode opératoire

Le test catalytique est un test en lit fixe. Un débit d'hélium (40 mL/min) traverse un réservoir d'isopropanol à température ambiante. Le bulleur est surmonté d'un saturateur/réfrigérant qui permet de maintenir un flux constant d'isopropanol. La réaction est donc réalisée sous un mélange gazeux d'isopropanol et d'hélium avec

un ratio 4,5/95,5 %vol. Le mélange gazeux est ensuite envoyé dans un réacteur à lit fixe contenant un mélange catalyseur/carborundum (100 mg/100 mg). Finalement, les produits de réaction sont analysés par chromatographie phase gaz (GC). L'emploi d'une faible concentration en *isopropanol* permet d'éviter la formation de produits lourds et limite ainsi la conversion à 3 produits principaux, à savoir l'acétone, le propylène et le *diisopropyléther*.

La température du saturateur est maintenue à 10°C pour une quantité molaire d'éthanol d'environ 1,80 mol/L. Le système analytique est une GC Alpha MOS équipée d'une colonne HP-INNOWAX (30 m x 0,250 mm x 0,5 µm) et d'un détecteur à ionisation par flamme (FID). La durée d'une analyse est de 10 min avec un four maintenu à 50°C. Dans ces conditions, tous les produits analysés sont correctement séparés. Le logiciel d'acquisition et de retraitement des spectres est Winilab III. La quantité initiale d'*isopropanol* est déterminée en by-passant (blancs ou inlets) le réacteur et les températures de tests varient entre 250 et 330°C en fonction de la conversion (< à 30%).

### B.9/ Analyse ThermoGravimétrique et Spectrométrie de masse (ATG-SM)

La thermogravimétrie est une technique où la perte de masse de l'échantillon est représentée en fonction du temps ou de la température sous atmosphère contrôlée. Dans le but d'améliorer la visibilité des pertes de masses, la dérivée de la thermogravimétrie (DTG) est fréquemment tracée.

#### **Equipement et conditions expérimentales**

L'ATG a été réalisé sur un instrument permettant la mesure de perte de masse de type SERATAN 92-16. L'échantillon est déposé dans un creuset en alumine préalablement taré. Les analyses sont effectuées entre 25 et 800°C, avec une rampe de 10°C/min sous un débit de 20 mL/min d'argon. Un spectromètre de masse OMNISTAR a été placé à la sortie de l'ATG pour analyser la nature des espèces désorbées (OH :  $m/z = 17$  ; H<sub>2</sub>O :  $m/z = 18$  ; C :  $m/z = 12$  ; CO :  $m/z = 28$  ; CO<sub>2</sub> :  $m/z = 44$ ).

## B.10/ Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de l'aluminium

La RMN est une technique sélective, quantitative et non destructive qui permet la caractérisation à courte distance des matériaux à l'état solide (cristallins ou désordonnés) ou liquide. Elle sonde l'environnement du noyau observé (spin nucléaire  $> 0$ ) au travers des interactions entre les spins nucléaires et les champs magnétiques locaux dans le matériau.

### Principe<sup>15</sup>

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique  $B_0$ , les noyaux de spins non nuls sont soumis à l'interaction Zeeman. Celle-ci résulte du couplage entre le moment magnétique nucléaire associé au spin et le champ externe  $B_0$ . Cette interaction provoque la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du spin nucléaire en  $(2I + 1)$  niveaux distincts et équidistants, séparés d'une énergie correspondant à la fréquence de Larmor  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  (où  $\gamma$  représente le rapport gyromagnétique caractéristique à chaque noyau). C'est entre ces niveaux d'énergie que les transitions RMN sont induites, en irradiant le système avec un champ radiofréquence oscillant  $B_1$  polarisé perpendiculairement au champ  $B_0$  de fréquence  $\omega_f$ , et d'amplitude  $\omega_1 = \gamma B_1$ .

Les niveaux d'énergie Zeeman sont perturbés par des interactions entre le système de spins et les champs magnétiques locaux dans le matériau. Ces différentes interactions traduisent l'influence du milieu sur le noyau et fournissent ainsi des informations structurales et dynamiques sur l'environnement local du noyau observé.

A l'état solide, et contrairement à l'état liquide, les mouvements moléculaires sont trop lents pour pouvoir moyenniser les interactions anisotropes dont la partie spatiale dépend de l'orientation de la cristallite par rapport au champ statique  $B_0$ . Ainsi, dans le cas d'un échantillon polycristallin sous forme de poudre, toutes les orientations possibles sont représentées et le spectre RMN est constitué de raies larges résultant de la superposition de toutes ces contributions.

### **Conditions expérimentales**

Les étapes principales de l'acquisition du signal RMN après une simple impulsion radiofréquence sont retracées sur la Figure 5. Au départ, tous les spins sont alignés suivant le champ principal  $\vec{B}_0$ , ce qui correspond à l'aimantation macroscopique d'équilibre orientée selon l'axe principal Z. En appliquant un champ magnétique radiofréquence  $\vec{B}_1$  (de fréquence  $\omega_0$ ) perpendiculaire au champ  $\vec{B}_0$  pendant un temps très court (temps d'impulsion de quelques  $\mu\text{s}$ ), l'aimantation macroscopique tourne autour de  $\vec{B}_1$  d'un angle proportionnel à l'intensité de  $B_1$  et à la durée de l'impulsion. A la fin de l'excitation, l'aimantation revient à sa position d'équilibre dans un mouvement de précession libre autour de  $\vec{B}_0$ . C'est ce signal de précession libre (FID pour Free Induction Decay) qui est l'objet de la mesure RMN. Le spectre RMN s'obtient par transformée de Fourier de ce signal. Après l'impulsion radiofréquence, un temps mort (de l'ordre de quelques  $\mu\text{s}$ ) avant l'acquisition du signal est nécessaire pour supprimer la traînée de l'impulsion, dont l'intensité empêche la détection du signal de précession libre, et permettre au système électronique de basculer du mode émission au mode réception. Pour augmenter le rapport signal/bruit ( $\propto \sqrt{n}$ , avec  $n$  étant le nombre de mesures), il est nécessaire d'enregistrer plusieurs FIDs. Le temps de recyclage correspond au temps d'attente nécessaire au retour à l'équilibre du système de spins avant l'acquisition d'un autre signal. Il est déterminé à partir du temps de relaxation longitudinale du noyau et est optimisé suivant la durée de l'impulsion de manière à obtenir des spectres quantitatifs.

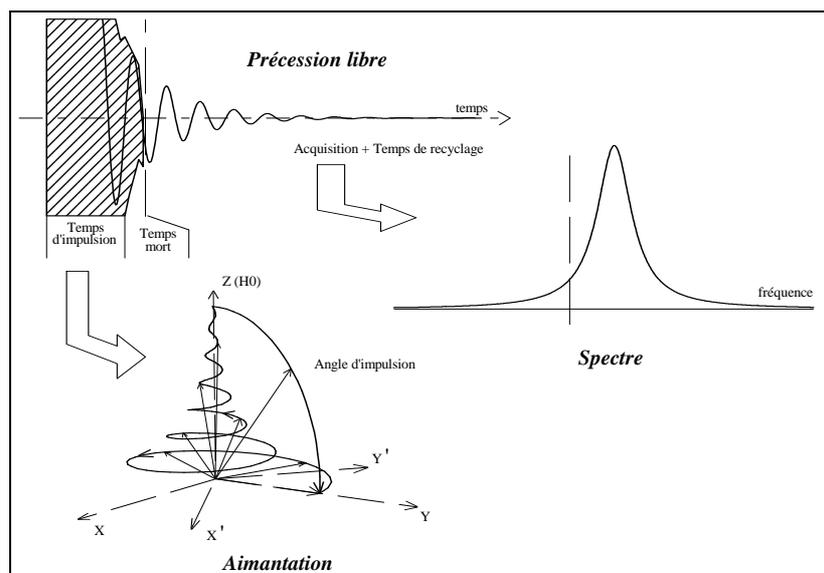


Figure 5 : Représentation du déroulement d'une expérience de RMN.

### Cas de $^{27}\text{Al}$

L'aluminium 27 est un noyau quadripolaire de spin 5/2, 100% abondant, et c'est l'interaction quadripolaire qui domine largement sa réponse spectrale (moment quadripolaire  $Q = 1,49 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2$ ). Les spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  ont été réalisés dans un champ magnétique statique de 7 T (fréquence de Larmor de  $^{27}\text{Al}$   $\nu_0 = 78,2 \text{ MHz}$ ) à une vitesse de rotation de 12 kHz. Une solution aqueuse 1 M de nitrate d'aluminium a été utilisée comme référence de déplacement chimique. La séquence d'excitation utilisée est une simple impulsion de courte durée  $\pi/18$  (0,5  $\mu\text{s}$ ) qui assure une excitation quantitative des sites ayant des couplages quadripolaires différents.

## C/ Test catalytique

Le test catalytique employé dans ce projet a été spécifiquement élaboré au laboratoire pour réaliser plusieurs tests en parallèle (quatre réacteurs). Le test catalytique actuel peut être décrit en plusieurs parties, à savoir l'alimentation en réactif et gaz vecteur (Partie 1), la distribution et les réacteurs (Partie 2), et le système analytique (Partie 3), représentés sur la Figure 6.

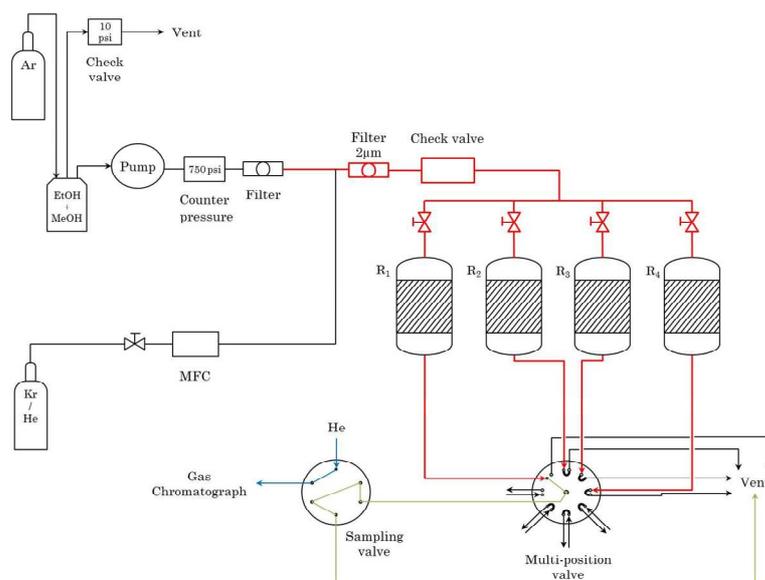


Figure 6 : Schéma du système catalytique multi-réacteurs.

## C.1/ Système catalytique multi-réacteurs

### C.1.1/ Alimentation

Le gaz vecteur choisi pour la réaction est de l'hélium contenant 5000 ppm de krypton servant d'étalon interne lors des analyses. Le débit de gaz vecteur est contrôlé par un régulateur de débit massique (Brooks 5850S). L'éthanol liquide (Merck, 99,99%), contenu dans un réservoir, est envoyé dans les lignes grâce à une pompe Agilent Technologies 1260 Infinity équipée de deux pistons fonctionnant en série. Ce type de pompe permet l'envoi d'un liquide avec un débit constant et permettant d'atteindre une teneur en éthanol comprise entre 8,5 et 9 mol%. Ensuite, le gaz vecteur et l'éthanol liquide se mélangent à l'intérieur d'un évaporateur. Cet évaporateur, conçu spécifiquement au laboratoire, est un tube en inox (diamètre : 1/4 de pouce ; longueur : environ 12 cm) rempli de SiC, maintenu par de la laine de verre, chauffé (par un cordon chauffant) à une température d'environ 120°C. A la sortie de celui-ci et jusqu'à la sortie du système analytique, les lignes sont constamment chauffées à 120°C dans le but de maintenir le réactif et les produits de réaction à l'état gazeux.

### C.1.2/ Distribution du mélange réactionnel et préparation des réacteurs

Les détails de cette partie du montage réactionnel sont confidentiels. Cependant, on peut en expliquer le principe. Le mélange gazeux éthanol / hélium réalisé, celui-ci est distribué sur 4 réacteurs avec la même concentration en alcool. Les réacteurs utilisés sont des réacteurs en verre. Dans les réacteurs, le lit catalytique est placé entre deux couches SiC, elles-mêmes comprises entre deux couches de laine de quartz.

La couche supérieure de laine de quartz du réacteur est utilisée pour maintenir le lit catalytique, tandis que la couche inférieure de laine de quartz sert de filtre, piégeant les impuretés (*i.e.*, principalement les particules fines de carborundum) à la sortie du lit catalytique. Le catalyseur est mélangé avec du carborundum (SiC) en quantité équivalente (200 mg de chaque) dans le but de limiter les points chauds au sein du lit catalytique. A la sortie du réacteur, le mélange réactionnel est acheminé jusqu'au chromatographe en phase gaz pour analyse. Trois réacteurs sur quatre ont pu être utilisés en raison d'un problème de four sur le dernier réacteur.

### C.1.3/ Système analytique

Le système analytique est composé d'un chromatographe Agilent 7890A muni d'une « boîte de vannes » (Figure 7) chauffée à 120°C, qui analyse les gaz issus des réacteurs de manière séquentielle. C'est cette « boîte de vanne » qui permet de sélectionner le réacteur à l'aide d'une vanne multi-positions (1→8). Elle permet également, *via* un réglage fin, de basculer les molécules polaires et les molécules apolaires vers les colonnes et les détecteurs appropriés. Dans notre cas, ce temps de basculement est de 2,3 minutes, induisant une séparation idéale des composés. Un chromatogramme lors d'un test catalytique à 400°C est représenté sur la Figure 8.

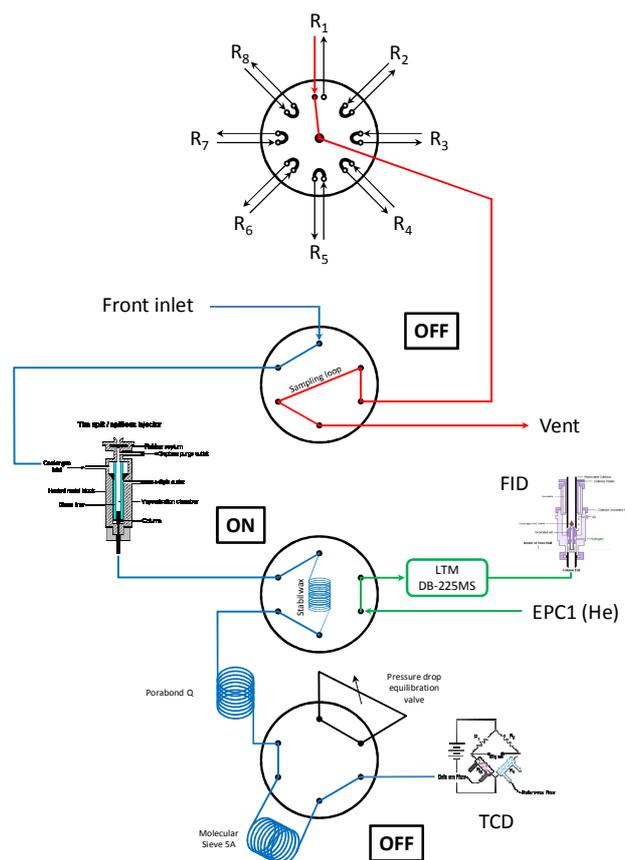


Figure 7 : Schéma du système analytique.

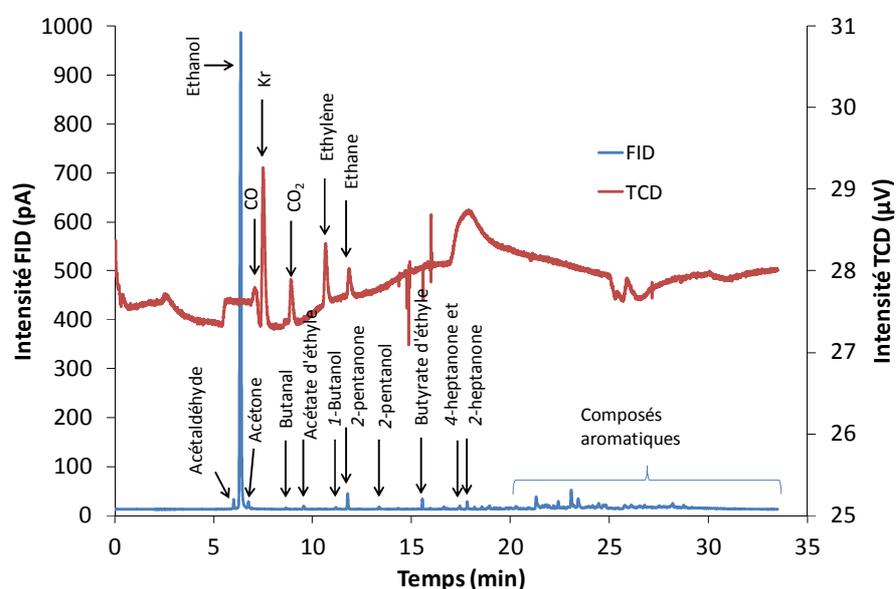


Figure 8 : Exemple de chromatogramme obtenu lors d'un test catalytique.

Le four de la GC contient 3 colonnes, jouant chacune un rôle particulier. Le mélange réactionnel passe tout d'abord au travers d'une colonne Restek STABILAX-DB (15 m x 0,25 mm x 0,5 µm) qui conduit à une séparation des

composés polaires et apolaires. Ces derniers (CO, CO<sub>2</sub>, Kr, éthylène, éthane) sont envoyés sur une autre colonne Agilent HP-PLOT/Q (30 m x 0,25 mm x 1 µm) afin d'y être séparés et analysés par un détecteur à conductivité thermique (TCD). Les produits polaires (éthanol, acétaldéhyde, acétone, isopropanol, acétate d'éthyle, butanal, butanol, 2-pentanone, 2-pentanol, butyrate d'éthyle, 2-heptanone, 4-heptanone) sont quant à eux orientés vers une autre colonne, une Phenomenex - Zebron ZB-Bioethanol (30 m x 0,25 mm x 1 µm), puis analysés à l'aide d'un détecteur à ionisation par flamme (FID).

Le retraitement des analyses est possible grâce au logiciel Chemstation, où l'intégration des pics correspondant aux produits de réaction est réalisée.

## C.2/ Caractérisation des réacteurs

Les réacteurs ont fait l'objet de plusieurs expériences afin de valider le système multi-réacteurs. Le premier paramètre caractérisé a été l'homogénéité thermique des réacteurs le long du lit catalytique. Pour ce faire, deux tests ont été effectués, où la température du « four » a été fixée aux températures désirées (200 et 400°C) et la température le long du lit catalytique a été enregistrée. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la Figure 9. Les résultats montrent une homogénéité parfaite dans la zone du lit catalytique (catalyseur + SiC), et une baisse de la température au niveau des zones contenant de la laine de quartz. Cette diminution résulte probablement de la faible densité et de la mauvaise conductivité thermique de la laine de quartz. Le même phénomène a été enregistré à l'entrée du réacteur. Les variations de températures dans la zone homogène (40 à 50 mm) sont inférieures à 3,5% et 5,5% respectivement à 400 et 200°C.

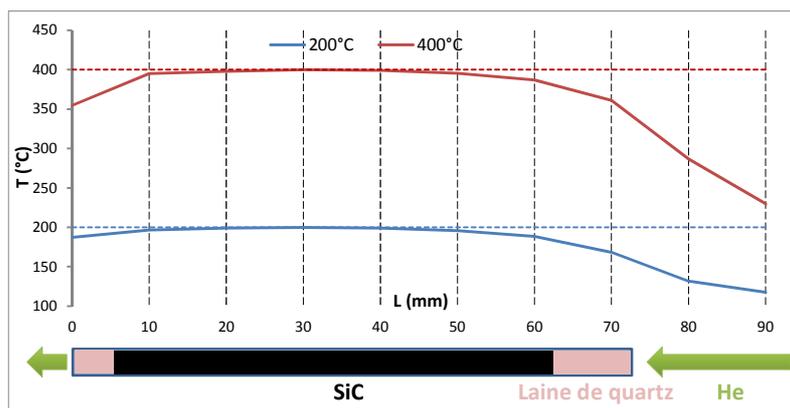


Figure 9 : Profil de température dans les réacteurs.

La perte de charge induite par les réacteurs a également été caractérisée et a été corrélée aux résultats obtenus avec l'équation d'Ergun<sup>16</sup>. Cette loi empirique autorise le calcul de la perte de charge causée par l'écoulement d'un fluide incompressible à travers un milieu granuleux. Les valeurs expérimentales et théoriques sont présentées dans le Tableau 2 suivant :

Tableau 2 : Variation de la pression en fonction du débit et du chargement des réacteurs en SiC.

$\Delta P$ (bar, 28 ml/min)				
Remplissage réacteur	Vide	Catalyseur+SiC (71mm) SiC seul pour Ergun	SiC (55mm)	SiC (30mm)
Mesuré	0.028	0.097	0.084	0.051
Ergun		0.103	0.080	0.044

$\Delta P$ (bar, 56 ml/min)				
Remplissage réacteur	Vide	Catalyseur+SiC (71mm) SiC seul pour Ergun	SiC (55mm)	SiC (30mm)
Mesuré	0.055	0.192	0.166	0.103
Ergun		0.210	0.162	0.089

Dans le Tableau 2, on remarque que, pour un débit de 28 mL/min, la perte de charge induite par un réacteur chargé (catalyseur + SiC), est d'environ 0,1 bar. La diminution de la hauteur du lit catalytique diminue la perte de charge créée par celui-ci. Il faut aussi noter que lorsque le débit est doublé, la perte de charge double également. Mais, quelles que soient les conditions de débit ou de granulométrie, la perte de charge reste très faible et les valeurs expérimentales correspondent à celles calculées par la loi d'Ergun.

Le Tableau 3 présente la surpression induite lors de la dilution du catalyseur par le SiC dans diverses proportions, mais également l'effet que génère la connexion d'un ou plusieurs réacteurs contenant du SiC entre de la laine de quartz. L'ensemble des expériences a été réalisé avec un débit d'hélium identique pour chaque réacteur de 40 mL/min.

La quantité de SiC utilisée impliquée ne donne lieu à aucune augmentation de la pression (d'environ 1,5 bar) dans le bâti catalytique pour un seul réacteur. Si 2 réacteurs sont connectés en parallèle, la pression induite par ceux-ci augmente jusqu'à 2 bar. On peut également dire que, quelle que soit la combinaison de réacteurs associés (R1R2, R1R3 ou R2R3) la pression ne varie pas, ce qui signifie que les 3 réacteurs se comportent de manière identique. Enfin, la connexion de trois réacteurs en parallèle ne conduit pas à une augmentation de pression par rapport à celle observée pour deux réacteurs en parallèle.

Tableau 3 : Etude de la pression induite par le nombre de réacteurs connectés et la quantité de SiC.

<b>Nombre de réacteurs connectés</b>	<b>Ratio Catalyseur/SiC</b>	<b>Débit (mL/min)</b>	<b>Pression (bar)</b>
1	1/1	40	1,537
1	1/2	40	1,528
1	1/3	40	1,530
1	1/4	40	1,536
<b>2 (R1R2)</b>	1/1	80	1,97
<b>2(R1R3)</b>	1/1	80	1,98
<b>3(R1R2R3)</b>	1/1	120	2,01

Afin de vérifier la reproductibilité du remplissage, trois réacteurs ont été remplis dans les mêmes conditions, puis connectés au bâti sous flux de gaz vecteur. Une mesure de la pression engendrée a été mesurée à la sortie des réacteurs. Les résultats démontrent une influence importante de la préparation puisque les résultats des mesures sont de 1,974, 1,702 et de 1,775 bars respectivement. L'outil développé pour s'affranchir de ce problème est confidentiel.

Pour terminer, la caractérisation hydrodynamique des réacteurs *via* la mesure de la Distribution en Temps de Séjour (DTS) sous flux d'He/Kr a été réalisée. La distribution en temps de séjour correspond au temps que met un fluide pour traverser l'ensemble d'un réacteur chimique. De ce test, il en sera déduit la nature de l'écoulement et les éventuelles non-idéalités des réacteurs. Il existe deux types d'injections afin de déterminer la DTS, l'injection par impulsion et l'injection par échelon, et c'est cette dernière qui a été choisie. En effet, le réacteur testé a été placé sous un flux continu d'hélium pur, et à un temps  $t = 0$ , un basculement de vanne permet l'envoi de 5000 ppm de krypton dans l'hélium seul. Un spectromètre de masse est installé à la sortie du réacteur et permet de connaître la quantité de krypton ( $m/z = 84$ ) traversant le réacteur. La Figure 10 présente les résultats de ces expériences :

$$\text{Axe ordonné} = \frac{\text{Intensité du pic de Kr à temps } t}{\text{Intensité du pic de Kr à un temps } t_{\text{infini}} (=5000\text{ppm})} * 100 \quad (13)$$

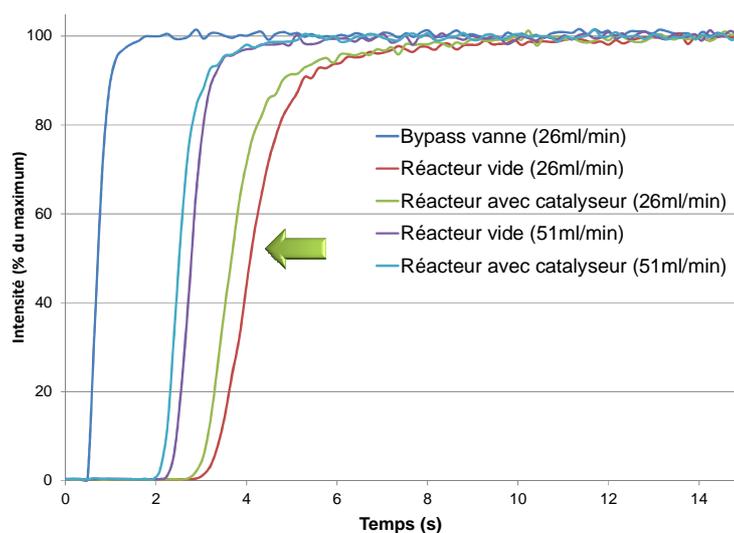


Figure 10 : Distribution en temps de séjour pour des réacteurs catalytiques vides et remplis sous divers débit d'He/Kr.

L'écoulement des gaz au sein de nos réacteurs, présenté sur la Figure 10, est en accord avec un écoulement de type piston. Quand le débit d'He/Kr est de 26 mL/min, il faut environ 6 s pour que les 5000 ppm de krypton traversent le réacteur, qu'il soit vide ou chargé. La DTS est divisé de moitié si le débit est doublé. L'idéalité du réacteur est moindre à faible débit comme le montre la pente des

courbes plus obliques. Une non-idéalité peut avoir plusieurs causes, citons par exemple une zone stagnante ou des chemins préférentiels.

### C.3/ Mode opératoire des tests catalytiques et méthode de traitement des données

#### C.3.1/ Mode opératoire

Premièrement, les réacteurs sont chargés puis connectés. Un flux de 40mL/min d'hélium/krypton est ensuite envoyé sur chacun des réacteurs. Une période de 15 à 20 minutes permet de stabiliser la distribution des gaz, puis l'éthanol est introduit. Le débit d'éthanol est fixé à 0,075  $\mu\text{L}/\text{min}$ , soit 0,025  $\mu\text{L}/\text{min}$  pour chaque réacteur ce qui correspond à une fraction molaire en éthanol de 8,5%.

Après 10 minutes, les analyses des blancs sont initialisées. Ces analyses permettent de vérifier la quantité initiale d'éthanol passant dans chaque réacteur. Ces expériences sont réalisées en utilisant les réacteurs chauffés à 120°C. A cette température, aucun autre produit que l'éthanol n'est détecté impliquant que la conversion de ce dernier est nulle. Une dizaine d'expériences par réacteur est réalisée. Afin de valider la stabilité des injections nous mesurons la déviation standard relative (RSD, équation 14), et si la valeur est inférieure à 5% sur chaque réacteur et entre les réacteurs, alors le système est validé et le test catalytique proprement dit peut être démarré. Si le débit d'éthanol n'est pas stable après cette période, une ou plusieurs séquences sont lancées.

$$\text{RSD} = \left[ \frac{\text{Ecart-type}}{\text{Moyenne}} \right] * 100 \quad (14)$$

Les températures de test ont été fixées à 300, 350, 375 et 400°C. Les analyses à 375°C ne sont pas réalisées pour l'ensemble des catalyseurs, mais seulement sur certains oxydes mixtes, afin d'obtenir une valeur supplémentaire qui permettra d'interpréter l'activité des échantillons à iso-conversion.

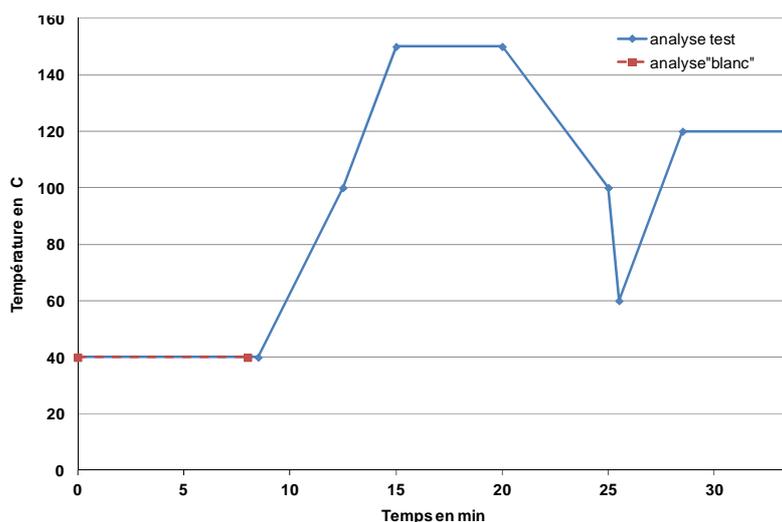


Figure 11 : Programmation en température du four de la GC : ■ pour les blanc ; ◆ pour les analyses de test.

Comme énoncé dans la partie sur le montage du test catalytique, les produits de réaction sont séparés par diverses colonnes placées dans le four du chromatographe. Il a donc fallu chercher la meilleure programmation en température (Figure 11) de celui-ci afin d'optimiser la séparation des molécules chimiques. Ainsi, l'optimisation de la programmation en température du four a permis une durée d'analyse de 36 minutes, comprenant 33,5 minutes pour l'analyse en elle-même et 2,5 minutes de « Post-run » permettant la descente en température du four avant l'analyse suivante.

L'appareillage développé lors de cette thèse nous a permis soit de travailler sur différents catalyseurs dans chacun des réacteurs, soit de travailler avec le même catalyseur dans chacun des réacteurs à des températures différentes (Annexe 1). Cet outil de choix nous a permis de gagner un facteur 2 en temps lors des mesures d'activités catalytiques par rapport à un lit fixe classique.

### C.3.2/ Retraitement des données

Les performances catalytiques de nos catalyseurs sont exprimées à l'aide de plusieurs grandeurs : la conversion en éthanol, la sélectivité pour chaque produit et le rendement. Les formules utilisées pour définir les valeurs de ces grandeurs sont présentées ci-dessous :

$$X_{EtOH} = \frac{n_{EtOH,i} - n_{EtOH,f}}{n_{EtOH,i}} \quad (15)$$

Où  $X_{EtOH}$  correspond à la conversion, et les indices  $n_{EtOH,i}$  et  $n_{EtOH,f}$  à la quantité molaire en éthanol initiale et finale respectivement.

Pour les produits de réaction, on parle de sélectivité et de rendement pour décrire leurs quantifications :

$$S_B = \frac{n_{carbone,B}^o * n_B}{n_{carbone,EtOH}^o * (n_{EtOH,i} - n_{EtOH,f})} \quad (16)$$

$$Y_B = X_{EtOH} * S_B \quad (17)$$

avec  $S_B$ : la sélectivité en produit B ;

$n_{carbone,EtOH}^o$  : le nombre de carbone de l'éthanol (i.e., 2) ;

$n_{carbone,B}^o$  : le nombre de carbones du produit B ;

$n_B$  : le nombre de moles en produit B ;

$Y_B$  : le rendement du produit B.

Ensuite, pour valider les résultats obtenus lors du test catalytique, le bilan carbone est calculé. Cette grandeur permet de vérifier que l'on a la même quantité de molécules carbonées en entrée et en sortie des réacteurs. Entre 90 et 110%, le bilan carbone est considéré comme correct. L'équation 18 suivante donne l'expression de la balance carbone :

$$BC = 100 * \left[ 100 - \left( \left( \sum n_{carbone,B}^o * n_B \right) - n_{carbone,EtOH}^o \right) \right] \quad (18)$$

### C.3.3/ Test de reproductibilité

Le test de reproductibilité consiste à réaliser deux tests exactement dans les mêmes conditions pour valider le test catalytique. Cela implique l'emploi du même catalyseur, du même débit de mélange réactif et une programmation en température identique. Ainsi, de cette expérience on pourra en déduire une marge d'erreur pour l'ensemble des échantillons testés. Le catalyseur  $LaFeO_3$  a été choisi de manière arbitraire pour ce test. Les résultats et conclusions sont présentés sur la Figure 12.

Entre les deux expériences effectuées sur la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$ , on observe une conversion en éthanol très proche avec moins de 1% d'écart. Sur les sélectivités des produits de réaction, on remarque que pour la majorité des produits l'écart entre les sélectivités des deux tests est faible. Cependant, on peut aussi noter une différence plus marquée pour certains d'entre eux, allant jusqu'à un maximum d'écart de  $\pm 4\%$  pour l'éthane et le  $\text{CO}_2$ , ce qui reste correct.

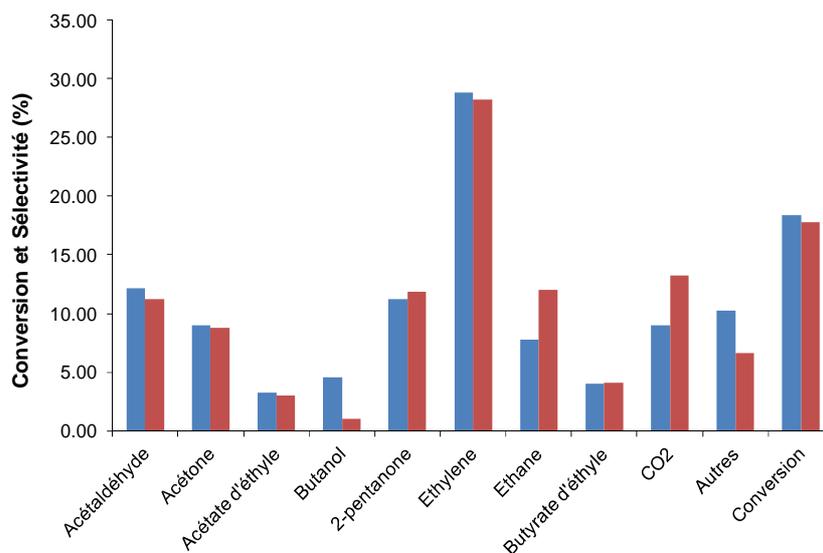


Figure 12 : Conversion d'éthanol et sélectivités en produit à 400°C réalisés 2 fois sur la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$ .

A la vue des résultats sur les deux tests, on peut conclure que la reproductibilité des tests catalytiques est bonne avec un pourcentage d'erreur n'excédant pas les 4%.

## Annexe I

(a)

Réacteur	Séquence	Température en °C	Temps en min	Nombres d'analyses
R1	1	120	0	
		300	435	5
		350	536	5
	2	400	8	0
		400	515	5
		120	Fin	

Réacteur	Séquence	Température en °C	Temps en min	Nombres d'analyses
R2	1	120	0	
		300	435	5
		350	512	4
	2	400	4	1
		400	543	5
		120	Fin	

Réacteur	Séquence	Température en °C	Temps en min	Nombres d'analyses
R3	1	120	0	
		300	435	5
		350	476	4
	2	400	40	1
		400	543	5
		120	Fin	

(b)

Réacteur	Séquence	Température en °C	Temps en min	Nombres d'analyses
R1	1	120	0	
		300	978	9
R2	1	120	32	
		350	946	9
R3	1	120	66	
		375	912	9
	2	400	324 - 612	9 - 17

Annexe I : Programmation en température des réacteurs : (a) 3 catalyseurs différents ; (b) le même catalyseur dans 3 réacteurs.

## Références

---

- <sup>1</sup> L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos, *Mater. Lett*, 10 (1990) 6-12.
- <sup>2</sup> 5,114,702, US.Patent, L.R. Pederson, L.A. Chick, G.J. Exarhos, 1992.
- <sup>3</sup> S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Gotoh, *Appl. Catal. A*, 356 (2009) 57-63.
- <sup>4</sup> S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc*, 60 (1938) 309
- <sup>5</sup> G.Scacchi, M.Bouchy, J.F.Foucaut, O.Zahraa, *Livre Cinétique et catalyse 2008* 401-402.
- <sup>6</sup> H. Najjar, H. Batis, *Appl. Catal. A*, 383 (2010) 192-201.
- <sup>7</sup> G. Valderrama, C.U. de Navarro, M. R. Goldwasser, *J. Power. Sources*, 234 (2013) 31-37
- <sup>8</sup> P. Sherrer, (1918) 98-100.
- <sup>9</sup> A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 447-452.
- <sup>10</sup> P. Amoros, D. Beltran-Porter, A. Le Bail, G. Férey & G. Villeneuve, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem*, 25 (1988) 599-607.
- <sup>11</sup> <http://www.ifw-dresden.de/institutes/ikm/organisation/dep-31/methods/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps>
- <sup>12</sup> D.A. Monti, A. Baiker, *J. Catal*, 83 (1983) 323-335.
- <sup>13</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/File:EPR\\_Lines.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:EPR_Lines.png).
- <sup>14</sup> P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. A*, 131 (1995) 309-322.
- <sup>15</sup> <http://glycobase.univ-lille1.fr/documents/livreRMN.PDF>
- <sup>16</sup> S. Ergun, *Chem. Eng Progr*, 48 (1952) 654.

## Chapitre 3 : Caractérisations

---



Ce chapitre est structuré en 4 parties présentant respectivement les résultats de caractérisation sur les 4 familles de catalyseurs étudiées.

## A/ Pérovskites de type $\text{LaBO}_3$ , avec $B = \text{Ni, Fe, Mn, Co et Cr}$

La première famille de catalyseurs étudiée concerne les pérovskites de type  $\text{LaBO}_3$  avec  $B = \text{Ni, Fe, Mn, Co et Cr}$ . Son étude nous permettra de sélectionner l'élément B le mieux adapté pour la préparation des familles suivantes.

Avant toute présentation des résultats de caractérisation, il apparaît nécessaire de rappeler les valeurs de deux paramètres essentiels : le facteur de tolérance  $t$  (cf. chapitre 1) et le facteur  $\Phi$  (cf. chapitre 2). Rappelons que le facteur de tolérance  $t$  permet de prévoir si la structure pérovskite peut être effectivement obtenue alors que  $\Phi$  correspond au facteur permettant de connaître la quantité de glycine à utiliser lors de la synthèse par auto-combustion. Le Tableau 1 ci-dessous regroupe les valeurs obtenues pour les différentes formulations étudiées :

Tableau 1 : Récapitulatif des facteurs de tolérance et de  $\Phi$  pour des oxydes mixtes de type  $\text{LaBO}_3$ .

---

Catalyseur	Facteur de tolérance	Valeur de $\Phi$
<b>LaNi</b>	0,83	2,67
<b>LaMn</b>	0,83	2,67
<b>LaFe</b>	0,89	3,33
<b>LaCo</b>	0,84	2,67
<b>LaCr</b>	0,85	3,33

---

Les valeurs du facteur de tolérance, calculées à partir des rayons ioniques de Shannon<sup>1</sup> indiquent que les différentes pérovskites envisagées peuvent être obtenues. La différence observée pour le facteur  $\Phi$  provient directement du nombre de nitrates présents dans les précurseurs,  $\text{B}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{B}(\text{NO}_3)_3$ .

## A.1/ Analyses structurales (DRX)

Pour cette première série, l'analyse DRX a été réalisée avant et après calcination afin de valider la formation de la structure pérovskite lors de l'auto-combustion. Les diffractogrammes sont présentés sur les Figure 1a et b ci-dessous :

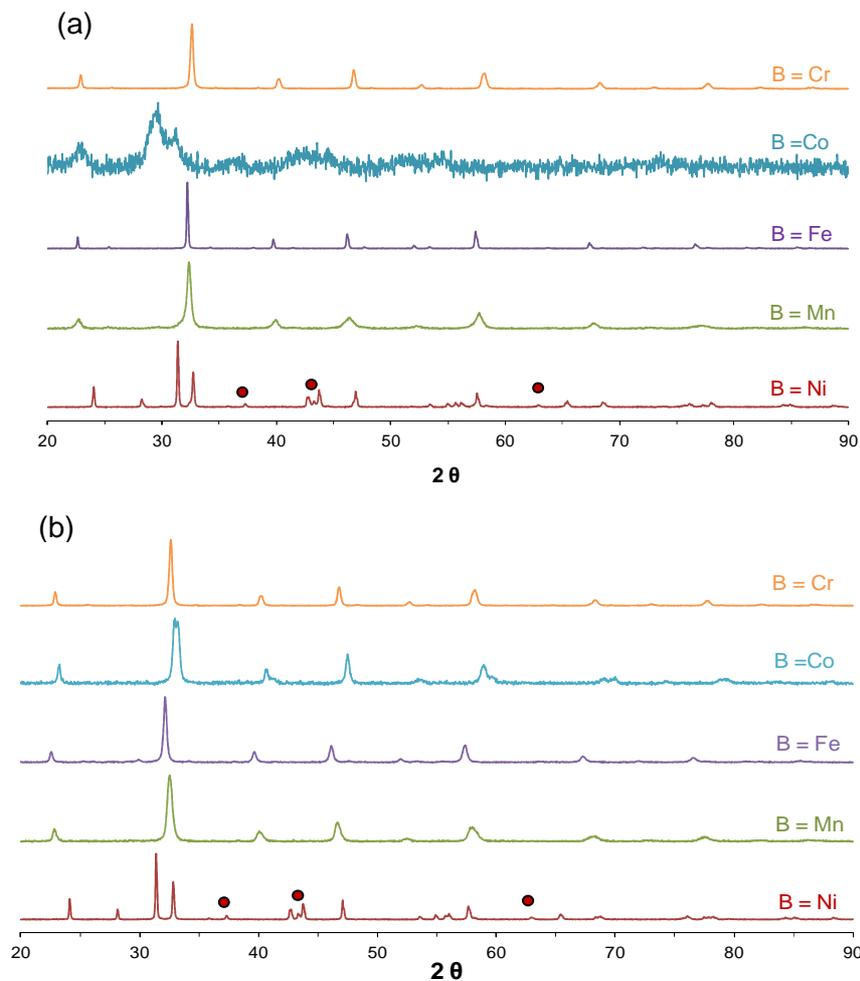


Figure 1 : Diffractogramme des pérovskites  $\text{LaBO}_3$  a) avant b) après calcination.  
:NiO. •

On peut noter qu'entre les diffractogrammes obtenus avant et après calcination, il n'y a aucune différence hormis pour la synthèse du composé  $\text{LaCoO}_3$ . Pour ce dernier, la cristallisation n'a pas eu lieu à la suite de la première étape de la synthèse et on retrouve un diffractogramme caractéristique d'un échantillon amorphe ou cristallisé mais présentant de nombreux défauts.

En comparant les différents pics présents sur ces diffractogrammes à la base de données JCPDS, nous avons identifié les différentes phases obtenues.

Tout d'abord, le catalyseur à base de nickel (nommé LaNi) est formé de deux phases :

- $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (Fiche JCPDS # 00-034-0314), avec une structure spinelle et une symétrie tétragonale ;
- $\text{NiO}$  (Fiche JCPDS # 01-089-5881).

Dans la littérature, la synthèse de la pérovskite  $\text{LaNiO}_3$  par auto-combustion est généralement menée à des températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$  (température de la calcination dans ce travail ; cf. chapitre 2). Martinez-Juarez *et coll.*<sup>2</sup> ainsi que Soares *et coll.*<sup>3</sup> ont préparé du  $\text{LaNiO}_3$  par auto-combustion mais à une température de calcination de  $900^\circ\text{C}$ . Martinez-Juarez montre un diffractogramme complètement amorphe pour une calcination à  $500^\circ\text{C}$ . Le nickel se présente donc avec un degré d'oxydation +II, et non +III comme il l'aurait été dans une structure pérovskite.

Pour l'échantillon LaMn, la DRX révèle la présence d'une seule phase cristallisée :

- $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  (Fiche JCPDS # 00-051-1516), dans une symétrie rhomboédrique.

La nature de la phase principale est une pérovskite en sur-stœchiométrie d'oxygène, qui peut également s'écrire sous la forme  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Ce type de non-stœchiométrie est souvent observé lorsque le métal de transition est du manganèse qui se trouve à des degrés d'oxydation mixtes + III et +IV.<sup>4,5</sup>

Les pérovskites LaFe et LaCr semblent parfaitement cristallisées, et ce, même avant calcination. Les phases en présence sont respectivement le  $\text{LaFeO}_3$  (Fiche JCPDS # 01-070-7777) et le  $\text{LaCrO}_3$  (Fiche JCPDS # 01-089-8770). Ces deux phases cristallisent dans une symétrie orthorhombique. Aucune autre phase à base de lanthane de fer ou de chrome n'est visible sur le diffractogramme.

L'oxyde mixte cobaltite,  $\text{LaCoO}_3$  (Fiche JCPDS # 01-084-0848), de symétrie rhomboédrique<sup>6,7</sup> est l'unique phase cristallisée après calcination.

La nature des phases cristallines identifiées sur chaque échantillon est résumée dans le Tableau 2 suivant.

Tableau 2 : Récapitulatif des données structurales déterminées sur la série LaBO<sub>3</sub>.

Catalyseur	Phases observées (JCPDS)	Type de maille
<b>LaNi</b>	La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (00-034-0314) NiO (01-089-5881)	tétragonale
<b>LaMn</b>	La <sub>1-x</sub> Mn <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> (00-051-1516)	rhomboédrique
<b>LaFe</b>	LaFeO <sub>3</sub> (01-070-7777)	orthorhombique
<b>LaCo</b>	LaCoO <sub>3</sub> (01-084-0848)	rhomboédrique
<b>LaCr</b>	LaCrO <sub>3</sub> (01-089-8770)	orthorhombique

A l'aide des diffractogrammes et de l'équation de Debye-Sherrer (*cf.* chapitre 2), les tailles de cristallites des phases principales ont été calculées et sont reportées dans le Tableau 3. La taille des particules varie entre 17 et 32 nm pour les échantillons cristallisés dans la structure pérovskite. Pour toutes les compositions présentant la structure pérovskite, la calcination engendre une diminution de la taille des cristallites alors que dans le cas du LaNi, le phénomène inverse a lieu.

## A.2/ Surface spécifique

Les mesures de surface spécifique (SSA) donnent la surface de nos échantillons accessible aux molécules afin de s'y adsorber, par exemple, afin de permettre une réaction surfacique. Dans le cas des pérovskites, la valeur de la SSA est fortement dépendante de la méthode de préparation choisie. En effet, il a été montré une relation directe entre le procédé de synthèse et la surface accessible.<sup>8,9</sup> Les valeurs expérimentales de nos oxydes mixtes sont présentées dans le Tableau 3 ci-dessous :

Tableau 3 : Surface spécifique et taille de particule ( $t_p$ ) des pérovskites de type  $\text{LaBO}_3$  avant et après calcination.

Catalyseurs	LaNi	LaMn	LaFe	LaCo	LaCr
SSA avant calcination ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	5	3	5	2	2
SSA après calcination ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	6	10	9	11	13
$t_p$ avant calcination (nm)	54	21	55	N.D. (échantillon peu cristallisé)	
$t_p$ après calcination (nm)	65	17	27	25	32

Les catalyseurs présentent des surfaces spécifiques proches les unes des autres. Hormis pour l'échantillon à base de nickel, la surface accessible atteint environ  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ces valeurs sont en accord avec les études préalables sur les pérovskites issues d'une auto-combustion. Les extrema trouvés dans la littérature sont de  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  pour du  $\text{LaCrO}_3$ .<sup>10</sup> et d'environ  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  pour du  $\text{LaCoO}_3$ .<sup>11</sup> Il est à noter que la calcination engendre un accroissement de la SSA comme cela avait déjà été montré par Civera *et coll.*<sup>12</sup> Les auteurs avaient attribué ce phénomène à une vitesse de réaction plus rapide qui promeut la nucléation des grains.

### A.3/ Analyse des propriétés RedOx : RTP

Le résultat des expériences menées sur la réductibilité des métaux de transition en position B de la pérovskite est très variable selon leur nature (Figure 2).

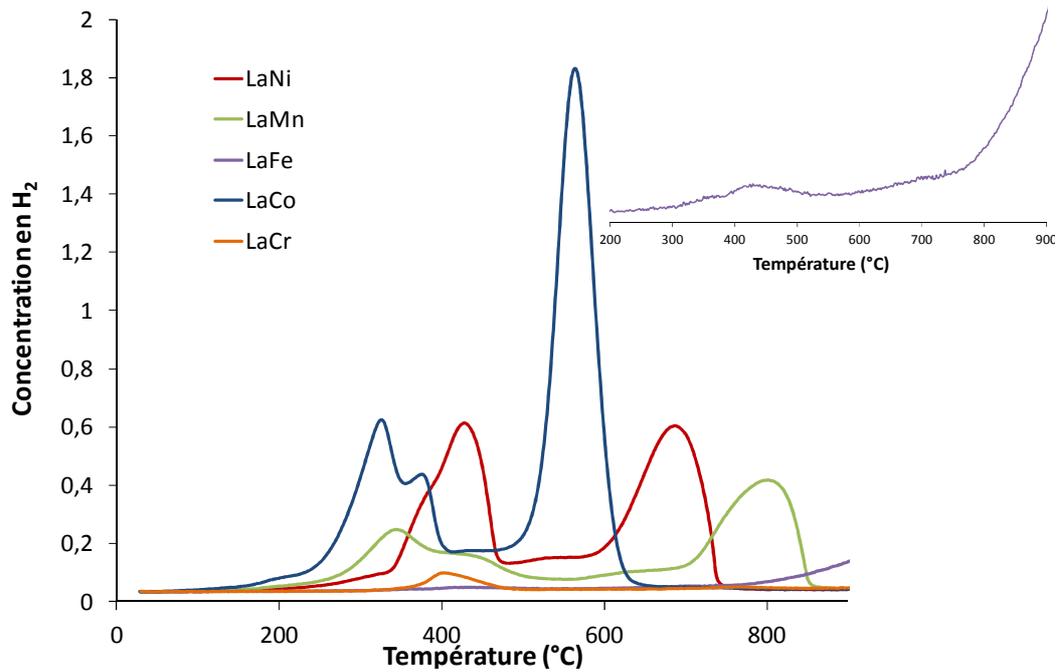
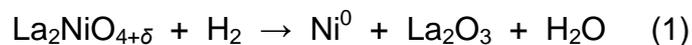


Figure 2 : Profils RTP des catalyseurs de la série  $\text{LaBO}_3$  calcinée et zoom dans l'encadré en haut à droite du  $\text{LaFeO}_3$ .

L'analyse RTP du catalyseur à base de nickel montre 2 pics majoritaires centrés à  $428^\circ\text{C}$  et  $687^\circ\text{C}$ . Le premier pic présente un épaulement vers  $378^\circ\text{C}$ . Cet épaulement traduit la réduction du  $\text{NiO}$  que nous avons décelé par DRX en accord avec la littérature.<sup>13</sup> Les deux autres pics correspondent à la réduction de la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Sierra Gallego *et coll.*<sup>14</sup> ont attribué le pic à basse température à la réduction de  $\text{Ni}^{3+}$  en faible quantité et démontré ainsi la non-stœchiométrie de la structure spinelle de formule  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .<sup>15</sup> Le pic à haute température est attribué à la réduction du nickel selon le mécanisme suivant :



Cette réduction du Ni est accompagnée d'une destruction de la structure du  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .<sup>14</sup> L'analyse quantitative montre la réduction totale du  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}^0$ , 0,14 mmol d' $\text{H}_2$  ayant été consommées pour réduire les 0,14 mmol de  $\text{Ni}^{2+}$  de l'échantillon.

La pérovskite de type manganite présente également un profil RTP avec trois pics, cette fois bien distincts, localisés respectivement à 343, 435 et  $800^\circ\text{C}$ . Ce type de matériaux a déjà été caractérisé précédemment.<sup>5,16</sup> Le premier pic est attribué à

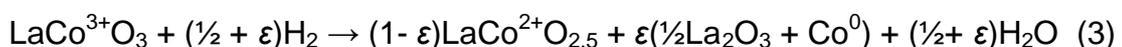
la réduction de  $Mn^{4+}$ , identifié précédemment par DRX dans la phase  $La_{1-x}Mn_{1-x}O_3$  en  $Mn^{3+}$ . L'analyse quantitative a permis de connaître la quantité de cette espèce, et la formule générale de notre échantillon est ainsi  $LaMn^{4+}_{0,2}Mn^{3+}_{0,8}O_{3+\delta}$ . Cette quantité de  $Mn^{4+}$  est en accord avec les études précédentes.<sup>17</sup> A l'issue du processus conduisant à l'observation de ce premier pic de réduction, la pérovskite stœchiométrique  $LaMn^{3+}O_3$  est formée. Les deux autres pics sont attribués à la réduction du  $Mn^{3+}$  (435°C) de surface et du  $Mn^{3+}$  de cœur (800°C) en  $Mn^{2+}$ .<sup>16</sup> Le manganèse se retrouve sous forme de MnO, avec un degré d'oxydation stable +II, et, dans le même temps, la structure pérovskite s'effondre.

Dans la gamme de températures étudiées, la pérovskite  $LaFeO_3$  reste stable et les atomes de fer restent dans leur état d'oxydation +III. Il a été montré par J. Faye<sup>18</sup> que les pérovskites de type  $AFeO_3$  préparées par voie explosive possèdent une température de réduction d'environ 1000°C dans ces mêmes conditions. On peut noter la présence d'un pic centré à 440°C, sur le zoom effectué, qui correspond à la réduction d'une faible quantité de  $Fe^{4+}$  de structure en  $Fe^{3+}$  et/ou de  $Fe^{3+}$  de surface plus réactif en  $Fe^{2+}$ .<sup>19</sup>

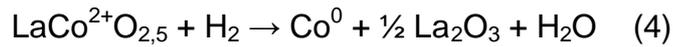
La Figure 2 montre, pour l'échantillon  $LaCoO_3$ , 3 pics de réduction centrés à 325, 350 et 563°C, respectivement. Ce profil RTP a déjà été rencontré dans la littérature.<sup>4, 20</sup> Le mécanisme de réduction de ce matériau fait encore débat. Il peut avoir lieu en 2 étapes : à basse température, le  $Co^{3+}$  est réduit en  $Co^{2+}$ , puis, à haute température, il y aurait réduction totale du  $Co^{2+}$  en  $Co^0$ , ou en 3 étapes comprenant les deux précédentes auxquelles s'ajoute une étape de réduction d'une partie du  $Co^{3+}$  (cobalt de surface très réactif) directement à basse température en cobalt métallique. Bedel *et coll.*<sup>21</sup> ont déterminé une proportion de 5% de  $Co^{3+}$  réduit directement en  $Co^0$ . Ces deux schémas de réduction peuvent être transcrits par les équations suivantes :



Et:



Auxquelles s'ajoute la seconde étape commune aux deux schémas :



L'analyse quantitative permet de trancher entre ces deux mécanismes de réduction en révélant que seulement 91% du Co initial est réduit du degrés +II en  $\text{Co}^0$  lors de la seconde étape, ce qui signifie qu'une partie du cobalt de départ a été directement réduite de  $\text{Co}^{3+}$  en  $\text{Co}^0$  préalablement. Nous sommes donc dans le cas de l'équation 3.

Finalement, l'analyse de l'oxyde mixte chromite montre un pic de réduction très peu intense, correspondant à la réduction de moins de 5% du chrome initial, localisé à environ 400°C. Les pérovskites à base de chrome sont plus généralement employées dans des applications telles que les piles à combustible, il n'y a donc pas beaucoup d'études menées sur la réductibilité du chrome. Par analogie aux autres échantillons, on peut attribuer cette réduction à des atomes de chrome de surface qui sont, par nature, ainsi plus réductibles. Tilset *et coll.*<sup>22</sup> ont obtenu une réduction d'une infime quantité de chrome à 650°C (conditions d'analyses très différentes) pour une pérovskite  $\text{LaCrO}_3$ . Zwinkels *et coll.*<sup>23</sup> ont synthétisé des pérovskites chromites et les ont déposées sur divers supports. Grâce à des analyses RTP, ils ont conclu que le chrome restait stable à son degré d'oxydation +III tout au long de la réduction dans la gamme de températures considérée.

Ainsi, nous savons que dans les pérovskites  $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{LaCrO}_3$ , le fer et le chrome présente une réduction des espèces de surface à basse température, mais les structures pérovskites sont conservées jusqu'à 900°C. La manganite présente également ce phénomène après la réduction du  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  mais la structure pérovskite est détruite à 800°C, tandis que la cobaltite est détruite à 560°C en passant par la brownmillerite. Sur le Tableau 4 sont reportées les quantités d'hydrogène consommées pour la réduction des pérovskites de type  $\text{LaBO}_3$ .

Tableau 4 : Quantité d'hydrogène consommée dans les conditions opératoires de l'analyse RTP sur la série  $\text{LaBO}_3$ .

Catalyseurs	LaNi	LaMn	LaFe	LaCo	LaCr
Quantité $\text{H}_{2,\text{Th}}$ consommée (mol)	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$
Quantité $\text{H}_{2,\text{Exp}}$ consommée (mol)	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$< 1,10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,10^{-5}$

Les solides à base de fer et de chrome présentent une très faible quantité d'hydrogène consommé car ces échantillons ne se réduisent que très partiellement. Sur la manganite, la quantité d'hydrogène consommé déterminée expérimentalement est inférieure à la valeur théorique car le manganèse ne se réduit que partiellement jusqu'à un degré d'oxydation +II dans nos conditions opératoires. Par contre, les valeurs théoriques de la consommation d'hydrogène pour la réduction totale du nickel et du cobalt sont très proches des valeurs expérimentales, ce qui confirme la réduction totale (degré d'oxydation 0) de ces métaux, comme cela a été démontré précédemment.

### B/Pérovskites de type $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ où $x = 0,1$ et $0,2$

Dans cette seconde partie, les catalyseurs étudiés sont des pérovskites présentant une substitution partielle du fer par de l'aluminium. Nous avons décidé de continuer sur la pérovskite à base de fer car les résultats catalytiques (décrits dans le chapitre suivant) montrent une grande hétérogénéité des produits de réaction, permettant ainsi de visualiser clairement l'influence de la modification des propriétés des solides sur leur réactivité. L'objectif de cet ajout d'aluminium est d'augmenter les propriétés acides de nos catalyseurs et ainsi plus particulièrement d'évaluer l'influence de ce paramètre sur l'activité catalytique des matériaux.

Comme dans la partie A, nous avons reporté dans Tableau 5 les valeurs du facteur de tolérance et du paramètre  $\Phi$ . Dans cette série, en substituant partiellement le fer par de l'aluminium, on peut former deux oxydes mixtes de type pérovskite de formules générales  $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{LaAlO}_3$ . Ainsi, dans le Tableau 5 sont reportés les facteurs de tolérance pour la deuxième pérovskite cristallisée car, comme nous l'avons vu précédemment, la cristallisation du  $\text{LaFeO}_3$  est possible.

Tableau 5 : Récapitulatif des facteurs de tolérance et du paramètre  $\Phi$  pour des oxydes mixtes de type  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ .

Catalyseurs	Facteur de tolérance	Valeur de $\Phi$
<b>LaFe</b>	0,89	3,33
<b>LaFeAl<sub>0,1</sub></b>	0,89	3,33
<b>LaFeAl<sub>0,2</sub></b>	0,89	3,33

L'aluminium (0,535 Å) et le fer (0,55 Å) ayant des rayons ioniques très proches, ainsi que la même stœchiométrie en espèces nitrates au sein des précurseurs utilisés, nous obtenons naturellement les mêmes valeurs pour  $t$  et  $\Phi$  pour les matériaux envisagés.

### B.1/ Analyse structurale (DRX)

Les diffractogrammes pour la série  $\text{LaAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  sont présentés sur la Figure 3. Les pics de diffraction caractéristiques de la phase  $\text{LaFeO}_3$  sont détectés. Néanmoins, il existe un décalage au niveau de la position de ces pics par rapport à la fiche JCPDS # 01-070-7777. Ce décalage peut être dû à une différence de hauteur de l'échantillon sur l'appareil ou à une insertion d'aluminium au sein de la maille pérovskite en substitution du fer comme cela a déjà été reporté dans la littérature.<sup>24,25</sup> Afin d'approfondir l'interprétation de ces résultats, nous avons réalisé un affinement des paramètres de maille *via* la méthode de Le Bail (*cf.* §B.1.2).

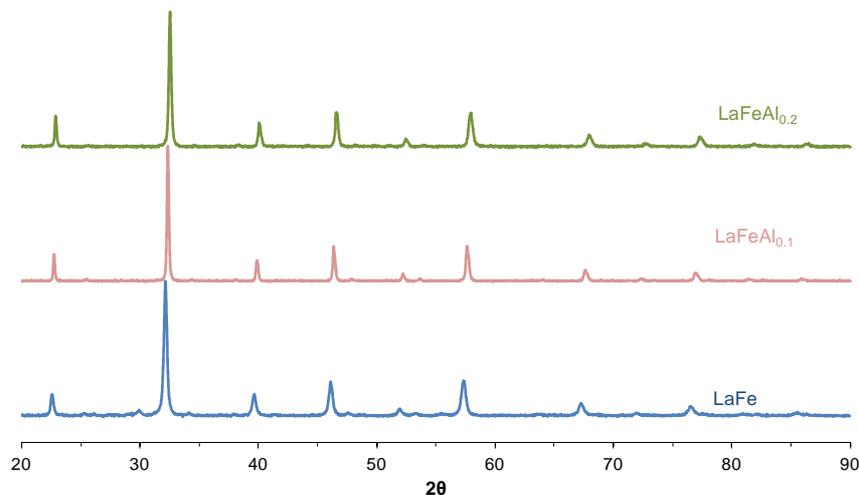


Figure 3 : Diffractogrammes de la série pérovskite  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ .

#### **Affinement Le Bail**

Grâce au retraitement des diffractogrammes par la méthode de Le Bail, les paramètres de maille de la pérovskite  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ont été déterminés. Nous avons réalisé cet affinement en utilisant une symétrie orthorhombique et le groupe d'espace  $\text{Pnma}$ . La Figure 4 montre par exemple, le résultat de l'affinement réalisé sur l'échantillon  $\text{LaFeAl}_{0,1}$  et le bon accord entre le diffractogramme expérimental

(noir) et le diffractogramme calculé (rouge). L'écart entre les deux étant matérialisé par la courbe bleue située en dessous. Les paramètres obtenus sont présentés dans le Tableau 6 ci-après.

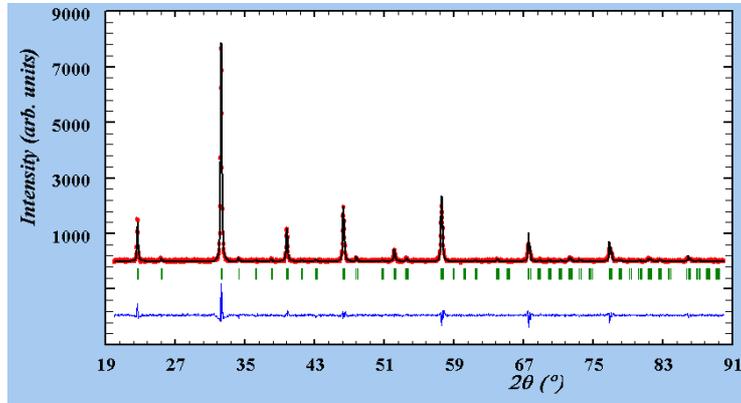


Figure 4 : Exemple d'affinement suivant la méthode Le Bail pour l'échantillon  $\text{LaFeAl}_{0,1}$ .

Tableau 6 : Paramètres de maille et taille de cristallites pour les pérovskites de types  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ .

Catalyseur	LaFe	LaFeAl <sub>0,1</sub>	LaFeAl <sub>0,2</sub>
<b>a (Å)</b>	5,545	5,539	5,522
<b>b (Å)</b>	5,588	5,550	5,544
<b>c (Å)</b>	7,841	7,831	7,806
<b>t<sub>p</sub> (nm)</b>	27	37	39

Les paramètres de la maille élémentaire  $a$ ,  $b$  et  $c$  diminuent avec le taux de fer substitué, ce qui est en accord avec le fait que le rayon ionique de l'aluminium soit inférieur à celui du fer (*i.e.* 0,535 Å pour l'aluminium +III et 0,55 Å pour le fer +III). Afin de visualiser l'environnement et la géométrie des atomes d'aluminium nous avons également réalisé des expériences de RMN MAS du  $^{27}\text{Al}$  sur les deux échantillons substitués au fer.

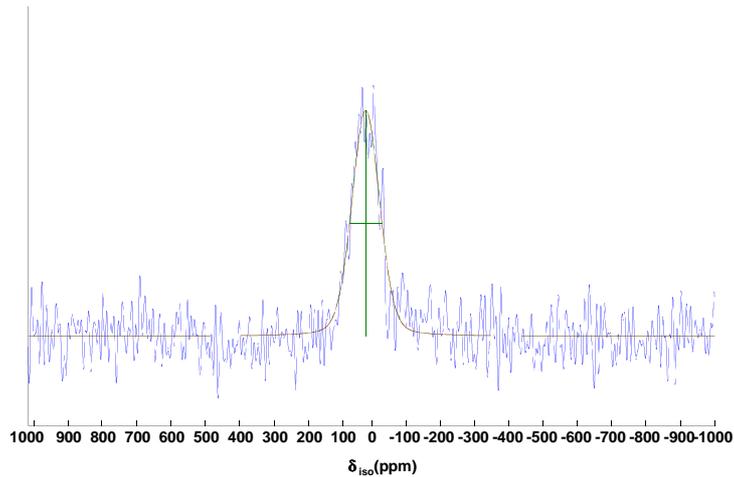


Figure 5 : Spectre RMN MAS de l'Al<sup>27</sup> pour le catalyseur LaFe<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figure 5 présente le spectre MAS de l'échantillon LaFe<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>. Il est composé d'une raie unique centrée sur 16 ppm caractéristique d'aluminium en environnement octaédrique, en accord avec la position du cation B dans la structure pérovskite (site occupé par le Fe). Il est à noter que le rapport signal/bruit est très mauvais malgré le nombre important de scans appliqués lors de cette expérience (*i.e.*  $ns = 53000$ ), ceci étant dû au caractère paramagnétique du Fe<sup>3+</sup>.<sup>26</sup> Ce phénomène, couplé au fait que l'échantillon LaFe<sub>0,9</sub>Al<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub> possède une quantité encore plus faible d'atome d'aluminium, ne nous a pas permis d'obtenir le spectre RMN MAS de celui-ci.

Enfin, nous avons calculé la taille des cristallites de LaFeO<sub>3</sub> en fonction du taux de substitution *via* la loi de Debye-Sherrer (Tableau 6). Celle-ci augmente avec la quantité d'aluminium introduite dans la stœchiométrie des matériaux et varie entre 27 nm et 37 et 39 nm lorsque l'on introduit 10 et 20% d'aluminium respectivement.

## B.2/ Surface spécifique

Nous avons mesuré la surface spécifique des catalyseurs de cette série. Les résultats sont reportés dans le Tableau 7. On peut noter que l'insertion d'aluminium en substitution du fer n'a que peu d'influence sur cette grandeur.

Tableau 7 : Surface spécifique  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ .

Catalyseurs	LaFe	LaFeAl <sub>0,1</sub>	LaFeAl <sub>0,2</sub>
SSA (m <sup>2</sup> /g)	9	8	9

### B.3/ Etude de l'acidité des catalyseurs

Il existe de nombreuses techniques pour étudier l'acidité d'un échantillon (*i.e.* Désorption en Température Programmée de  $\text{NH}_3$  (DTP- $\text{NH}_3$ ), adsorption de molécules sondes suivies par infrarouge ou encore micro calorimétrie). Du fait de la faible SSA de nos échantillons, les analyses par DTP  $\text{NH}_3$  n'ont pas été concluantes. Nous nous sommes donc tournés vers une technique plus sensible afin d'obtenir les informations désirées.

C'est pour cette raison que nous avons mis en oeuvre la réaction modèle de transformation catalytique de l'*isopropanol* (décrite dans le Chapitre 2 §B.8). En étudiant la sélectivité en produits formés, et plus précisément en acétone et en propylène (produits majoritaires), le caractère acide et basique des échantillons a été évalué. Notons que les propriétés acides et basiques des pérovskites n'étant pas les caractéristiques les plus recherchées dans les domaines d'applications usuels de ces matériaux, il existe peu de littérature sur ces propriétés.<sup>27</sup>. Les Figure 6a et 6b présentent les sélectivités en acétone ( $S_a$ ) et en propylène ( $S_p$ ) à *iso-conversion* de 30% et le rapport  $S_a/S_p$  en fonction du taux de substitution.

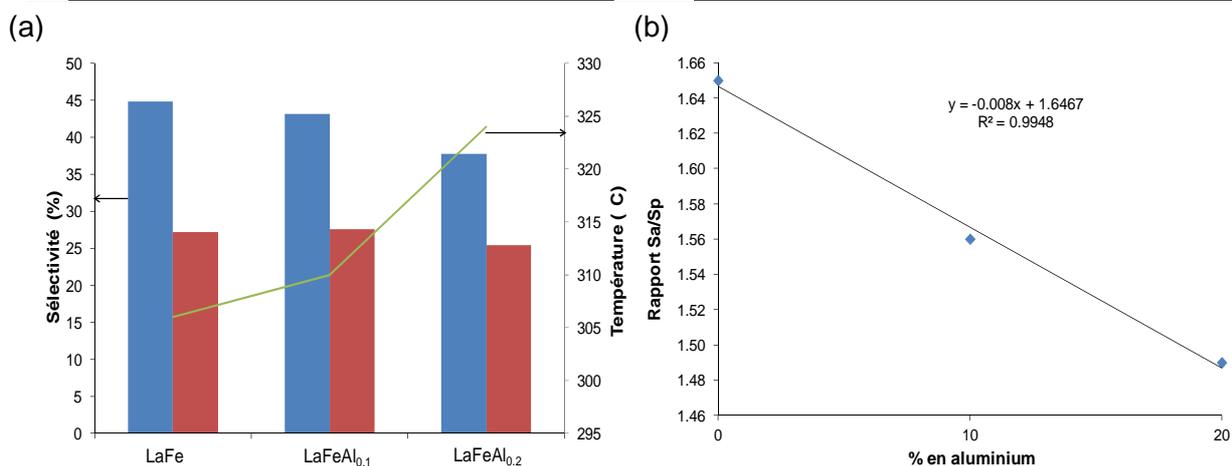


Figure 6 : (a) Sélectivité en acétone Sélectivité en propylène — Température pour obtenir 30% de conversion de l'isopropanol, (b) Rapport  $Sa/Sp$  à iso-conversion en fonction de la teneur en aluminium.

Sur la Figure 6a, on observe une diminution de la sélectivité en acétone de 45% à 38% pour des valeurs de  $x$  égale à 0 et 0,2 tandis que la sélectivité en propylène reste stable aux alentours de 26%. Cela suggère une diminution des propriétés basiques des échantillons, laquelle est confirmée par la Figure 6b. En effet, le rapport des sélectivités en acétone ( $Sa$ ) et propylène ( $Sp$ ) décroît avec le taux d'aluminium dans le réseau.

Avant l'ajout d'aluminium, l'acidité des catalyseurs était uniquement due à l'acidité de Lewis du fer, mais les propriétés acides de l'aluminium sont bien connues.<sup>28,29</sup> Cependant, celui-ci ne semble pas faire croître l'acidité mais empêcherait plutôt l'accessibilité aux sites basiques. Cette hypothèse est confirmée à l'aide des résultats obtenus par les analyses SPX présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Energies de liaison (BE) et abondance relative des éléments composants la série  $LaFe_{1-x}Al_xO_3$ .

Catalyseur	C 1s		O 1s		La 3d <sub>5/2</sub>		Fe 2p		Al 2p	
	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%
LaFe	285,0	30,6	529,3	46,7	834	15,0	710	7,3	/	/
LaFe <sub>0,9</sub> Al <sub>0,1</sub>	285,0	25,0	529,8	52,0	834,3	14,7	710,8	6,0	73,0	2,3
LaFe <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub>	285,0	27,8	529,8	49,7	834,5	13,7	710,9	5,3	73,6	3,4

La quantité d'aluminium en surface augmente avec le taux de substitution tandis que celle du lanthane diminue. Ainsi, l'aluminium présent dans une géométrie octaédrique est localisé principalement à la surface des échantillons et diminue par conséquent l'accessibilité aux sites basiques fournis par le lanthane, qui sont à l'origine de la réaction de déshydrogénation menant à la formation d'acétone.

### C/Pérovskites de type $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ où $x = 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,8$ et $1$

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le caractère basique des catalyseurs est aussi une propriété importante pour réaliser la réaction de Guerbet. Afin d'appréhender l'influence de la basicité, nous avons préparé des échantillons présentant un excès de lanthane dans le but d'obtenir un catalyseur pour ainsi dire « bi-phasique » mêlant intimement la structure pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  et l'oxyde simple de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Ainsi, cette série d'échantillons présentant une échelle de basicité suffisamment large devrait nous permettre, dans un second temps, d'optimiser la formulation du composé.

La phase pérovskite étant toujours la même, *i.e.*  $\text{LaFeO}_3$  car les résultats sont moins probants avec l'aluminium (diminution de la conversion avec la teneur aluminium comme nous allons le voir dans le chapitre suivant), le facteur de tolérance ne changera pas. Cependant, en modifiant la quantité initiale de nitrate de lanthane, afin de se placer en sur-stœchiométrie, c'est le facteur  $\phi$  qui change comme nous le montrons dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Facteur de tolérance et de  $\phi$  pour les oxydes mixtes de type  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

Catalyseur	Facteur de tolérance	Valeur de $\phi$
$\text{La}_{1,1}\text{Fe}$	0,89	3,50
$\text{La}_{1,3}\text{Fe}$	0,89	3,87
$\text{La}_{1,5}\text{Fe}$	0,89	4,17
$\text{La}_{1,8}\text{Fe}$	0,89	4,67
$\text{La}_2\text{Fe}$	0,89	5,00

## C.1/ Analyse structurale

### C.1.1/ Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de la série d'oxydes mixtes de type  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$  vont permettre d'identifier sous quelle forme l'excès de lanthane est effectivement cristallisé (s'il est impliqué dans une phase amorphe, l'information sera apportée par l'analyse SPX). La Figure 7 présente les diffractogrammes normalisés après calcination à 600°C.

Pour  $x = 0$ , la seule phase cristallisée est la phase pérovskite, avec une symétrie orthorhombique (Fiche JCPDS # 01-070-7777), à savoir  $\text{LaFeO}_3$ . Cette phase est détectée sur l'ensemble des échantillons de la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$  et ne semble subir aucune altération structurale, aucun décalage des pics de diffraction n'étant observé. Lorsque la teneur en lanthane augmente, une seconde phase apparaît. Il s'agit de l'oxyde simple de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Cette phase cristallise dans un système hexagonal et une symétrie  $P63/mmc$  (Fiche JCPDS # 01-074-2430). Wu *et coll.*<sup>30</sup> ont réalisé le même genre d'étude, mais sur un système légèrement différent en synthétisant des pérovskites en défaut de cobalt de type  $\text{LaCo}_{0,6}\text{O}_3$ . Ils ont pu observer dans ce cas, la présence simultanée des phases pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

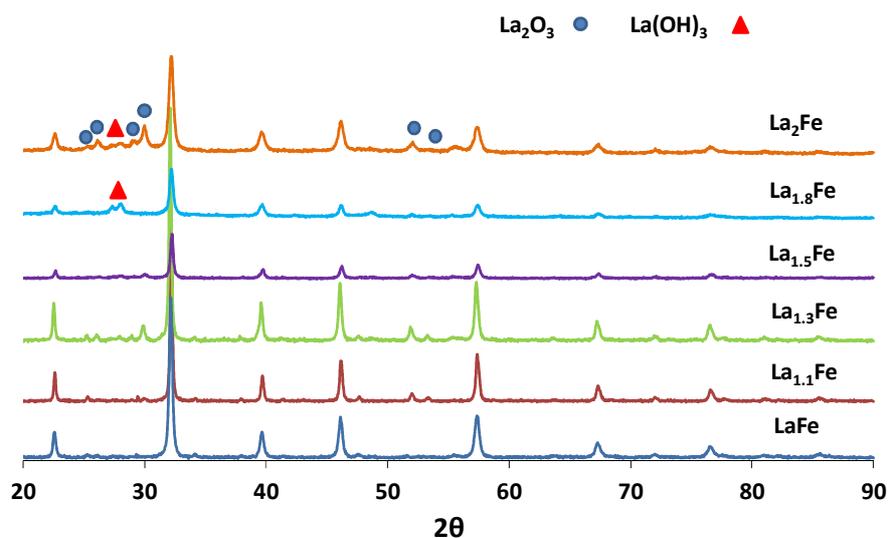


Figure 7 : Diffractogrammes des pérovskites de type  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

L'intensité du pic majoritaire de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , localisé à  $29,9^\circ$ , augmente avec  $x$  jusqu'à  $x = 0,3$  pouvant ainsi indiquer que la concentration de cet oxyde est de plus en plus importante. Toutefois la prudence est de mise car des variations de l'intensité d'un pic de DRX peuvent soit être causées par l'augmentation de la quantité mais aussi par une meilleure cristallinité des particules. En effet, plus un solide est cristallin plus son intensité sera importante. A partir de  $\text{La}_{1,5}\text{Fe}$ , du  $\text{La}(\text{OH})_3$  (Fiche JCPDS # 00-036-1841) de symétrie hexagonale est formé. La formation de l'hydroxyde de lanthane résulte de l'hydratation de l'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Ce phénomène persiste avec l'augmentation de  $x$  et a déjà été observé par Wu *et coll.*<sup>30</sup> sur une pérovskite non-stœchiométrique  $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$  vieillie.

La taille des cristallites de  $\text{LaFeO}_3$  a également été déterminée à partir des diffractogrammes. Les valeurs sont données dans le Tableau 10, et sont comprises entre 40 et 22 nm avec l'augmentation de la quantité de lanthane introduite, de  $x = 0,1$  à 1.

### C.1.2/ Analyse infrarouge (IR)

Trois spectres IR ont été enregistrés entre  $400$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$  sur l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ , correspondant respectivement au catalyseur frais, au catalyseur récupéré après test catalytique sous flux d'éthanol, et au catalyseur récupéré après test catalytique sous flux éthanol/eau (80/20) (Figure 8).

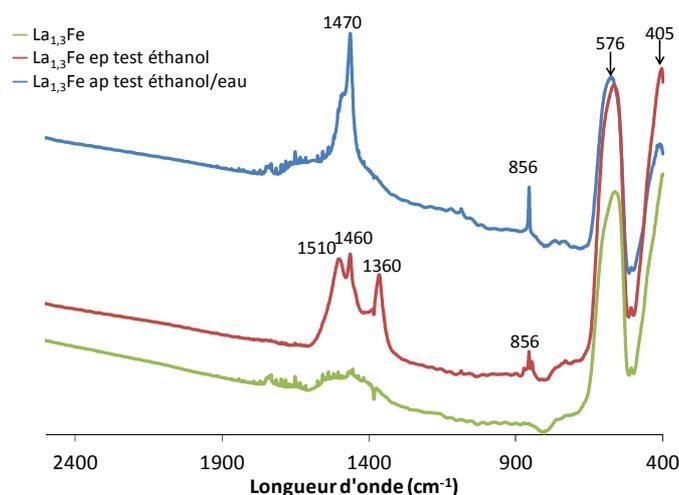


Figure 8 : Spectres IR du catalyseur  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$  : — frais ; — après test éthanol ; — après test mélange éthanol/eau (80/20).

Sur le catalyseur frais, on observe 3 bandes, dont 2 sont fines et intenses à 405 et 576  $\text{cm}^{-1}$  et une troisième très large comprise entre 1300 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Les deux bandes fines sont respectivement attribuées à un mode de déformation de O—Fe—O et d'élongation de Fe—O tous deux caractéristiques de la présence d'octaèdres  $\text{FeO}_6$ .<sup>31</sup> La bande large est quant à elle attribuée à des modes de déformation des groupements OH, probablement liés à des espèces carbonates. Notons que l'intensité des bandes est relativement faible en raison du fort taux de dilution de l'échantillon dans le KBr.

Sur les deux spectres obtenus avec le catalyseur récupéré après test, les bandes fines dues à la présence d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  sont toujours présentes, ce qui suggère que la structure pérovskite n'est pas modifiée lors des tests catalytiques. Cependant, on remarque l'apparition de bandes à 1360, 1460 et 1510  $\text{cm}^{-1}$  après le test sous éthanol. On peut interpréter l'origine de ces bandes de deux façons : soit il s'agit de vibrations de déformation de liaison C—H,<sup>31</sup> soit il s'agit de modes de vibrations d'espèces carbonates présentes à la surface des échantillons<sup>32</sup>. Les deux hypothèses sont envisageables car, après le test, il est possible de retrouver à la surface du solide des produits de réactions adsorbés mais aussi du  $\text{CO}_2$  adsorbé. Mais, si l'on associe ces bandes avec celle observée à 856  $\text{cm}^{-1}$  - attribuable au mode  $\nu_1$  de vibration des ions carbonates.<sup>33</sup> - on peut supposer que les bandes fines entre 1300 et 1510  $\text{cm}^{-1}$  sont bien caractéristiques d'espèces carbonates. Enfin, sur le solide analysé après test sous éthanol/eau, on retrouve les bandes caractéristiques des espèces carbonates de manière beaucoup plus intense, ce qui peut être expliqué par une importante formation de  $\text{CO}_2$  sous ce mélange gazeux (voir la partie du chapitre 4 concernant les tests éthanol/eau).

### C.2/ Surface spécifique

Les valeurs des surfaces spécifiques des pérovskites  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$  sont présentées dans le Tableau 10. Elles sont comprises entre 9 et 21  $\text{m}^2/\text{g}$  et augmentent avec la valeur de x. On peut corrélérer cette forte augmentation de SSA avec l'apparition des phases secondaires  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}(\text{OH})_3$  qui développent typiquement des SSAs plus importantes que celles de la pérovskite.<sup>34,35</sup>

Tableau 10 : Surface spécifique et taille de cristallite pour les pérovskites de type  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

Catalyseur	LaFe	La <sub>1,1</sub> Fe	La <sub>1,3</sub> Fe	La <sub>1,5</sub> Fe	La <sub>1,8</sub> Fe	La <sub>2</sub> Fe
<b>SSA (m<sup>2</sup>/g)</b>	9,0	9,5	9,6	9,4	11,7	21
<b>t<sub>p</sub> (nm)</b>	27	40	38	31	25	22

### C.3/ Analyse RTP

Des analyses RTP ont été réalisées sur trois échantillons de la série LaFe, à savoir le LaFe lui-même, La<sub>1,1</sub>Fe et La<sub>1,3</sub>Fe, afin d'observer l'influence de l'insertion de lanthane en excès sur la réduction soit du Fe<sup>4+</sup> en Fe<sup>3+</sup> soit du Fe<sup>3+</sup> de surface (plus réactif : voir la partie A) en Fe<sup>2+</sup>. Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 9.

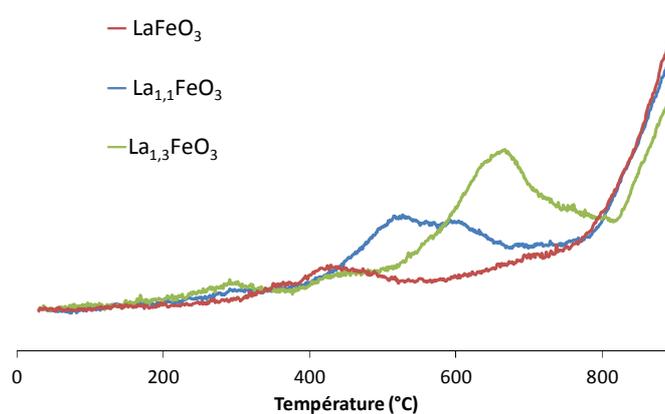


Figure 9 : Profils RTP des catalyseurs de la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$  calcinée ( $x = 0 ; 0,1 ; 0,3$ ).

Sur la pérovskite stœchiométrique, un seul pic avait été observé à 440°C et attribué à la réduction, soit du Fe<sup>4+</sup> en Fe<sup>3+</sup> soit du Fe<sup>3+</sup> de surface (plus réactif) en Fe<sup>2+</sup> (partie A). A présent, sur le solide légèrement plus chargé en lanthane, le La<sub>1,1</sub>Fe, un pic de réduction est observé à 530°C et sur le solide La<sub>1,3</sub>Fe un seul pic de réduction apparaît à 660°C. Il faut également préciser qu'à part le fer +III, aucune autre espèce fer n'est mise en évidence par analyse DRX ou SPX (présentée juste après). Tout ceci nous amène à la conclusion que le pic de réduction observé sur les deux échantillons enrichis en lanthane correspond à la réduction de la même espèce

de fer que sur la pérovskite stœchiométrique, mais qui se décale vers des températures plus élevées. Ce déplacement de la température vers des valeurs plus hautes est dû à la présence de phase cristalline de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) à la surface de l'échantillon, limitant ainsi l'accès aux atomes de fer. Par contre, on observe très peu d'influence de l'ajout de lanthane sur la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$ , laquelle s'amorce à  $780^\circ\text{C}$ .

## C.4/ Composition chimique

### C.4.1/ Analyse élémentaire (ICP)

La composition chimique des catalyseurs préparés est déterminée par analyse ICP pour confirmer la quantité de lanthane en excès introduit, et est répertoriée dans le Tableau 11. Les résultats ont montré que le rapport désiré entre le lanthane et le fer est en parfait accord avec les valeurs mesurées.

Tableau 11 : Concentration massique en lanthane et fer théoriques et obtenues par ICP; rapport atomique La/Fe théorique, et obtenu par ICP ainsi que par SPX.

Elément	LaFe	La <sub>1,1</sub> Fe	La <sub>1,3</sub> Fe	La <sub>1,5</sub> Fe	La <sub>1,8</sub> Fe	La <sub>2</sub> Fe
<b>La<sub>exp</sub></b>	55,7	57,1	59,0	59,2	59,9	61,2
<b>Fe<sub>exp</sub></b>	22,06	20,75	18,06	15,88	13,36	12,22
<b>La/Fe<sub>Th</sub></b>	1,00	1,10	1,30	1,50	1,80	2,00
<b>La/Fe<sub>ICP</sub></b>	1,02	1,11	1,31	1,50	1,80	2,01
<b>La/Fe<sub>SPX</sub></b>	2,04	3,26	4,36	5,70	6,30	6,97

### C.4.2/ Analyse de surface (SPX)

La nature et l'abondance relative des espèces de surface sont déterminées par spectroscopie de photoélectrons des rayons X. Le Tableau 12 rassemble les énergies de liaisons ( $BEs$ ) des orbitales C 1s (référence), O 1s, Fe 2p<sub>3/2</sub> et La 3d<sub>5/2</sub>

ainsi que les abondances relatives des espèces déterminées à partir des aires de pics.

Tableau 12 : Energies de liaison (*BE*) et abondance relative des éléments composants la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

Catalyseur	C 1s		O 1s		La 3d <sub>5/2</sub>		Fe 2p <sub>3/2</sub>	
	<i>BE</i> (eV)	at%	<i>BE</i> (eV)	at%	<i>BE</i> (eV)	at%	<i>BE</i> (eV)	at%
<b>LaFe</b>	285,0	30,6	529,3	46,7	834,0	15,0	710,0	7,3
<b>La<sub>1,1</sub>Fe</b>	285,0	28,2	529,1	49,3	834,4	17,3	710,1	5,3
<b>La<sub>1,3</sub>Fe</b>	285,0	23,7	529,0	52,8	834,6	19,2	710,4	4,4
<b>La<sub>1,5</sub>Fe</b>	285,0	23,5	528,9	53,8	834,5	19,4	709,9	3,4
<b>La<sub>1,8</sub>Fe</b>	285,0	23,9	528,9	54,2	834,1	18,9	709,9	3,0
<b>La<sub>2</sub>Fe</b>	285,0	21,2	529,0	55,7	834,6	20,2	710,0	2,9

L'orbitale Fe 2p présente un doublet correspondant aux couplages spin-orbite (SO) 2p<sub>1/2</sub> à 724,0 eV et 2p<sub>3/2</sub> à 710,4 eV. Elles sont distantes de 14,4 eV (Figure 10). Chacun des pics est accompagné d'un pic satellite situé à 8,4eV ± 0,2, lequel est caractéristique de l'espèce Fe<sup>3+</sup>.<sup>36</sup> La quantité de fer en surface diminue avec l'augmentation de x.

La partie du spectre correspondant au niveau La 3d montre également un doublet correspondant aux couplages SO 3/2 (851,0 eV) et 5/2 (833,8 eV). Un pic satellite est aussi présent à une énergie supérieure de 3,8 eV par rapport à chacun des pics centraux correspondants. Il est compliqué de différencier sur ce spectre les composantes attribuées à la pérovskite, à l'oxyde et à l'hydroxyde de lanthane, comme rapporté dans la littérature (Figure 10).<sup>37,38</sup> L'abondance surfacique du lanthane augmente avec la valeur de x de 15,0% à 20,2%, tout d'abord de manière linéaire jusqu'à x égal à 3 puis se stabilise pour les valeurs supérieures de x (Figure 11).

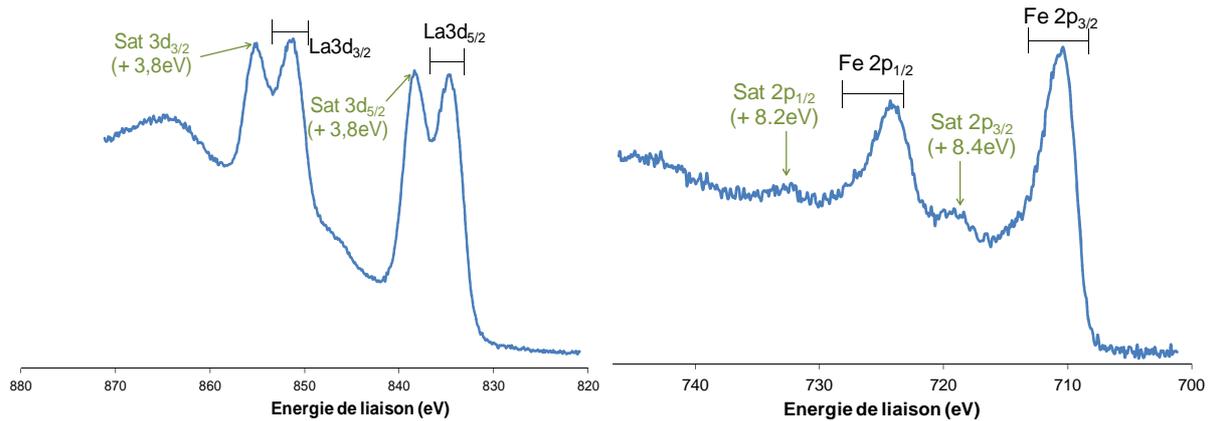


Figure 10 : Spectre SPX du Lanthane 3d et du fer 2p pour l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ .

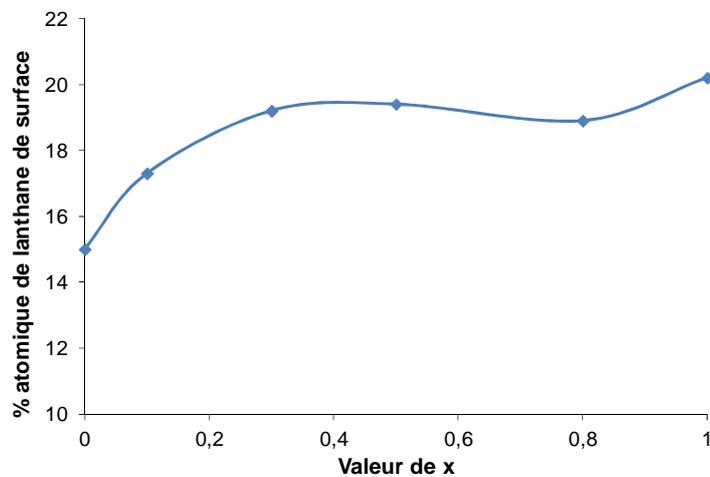


Figure 11 : Evolution de la quantité relative de lanthane en surface en fonction du taux de substitution  $x$  sur la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

Grâce aux mesures d'abondance relative des différents atomes à la surface des matériaux, le rapport La/Fe a été calculé et est présenté dans le Tableau 11. Pour l'ensemble des échantillons, le rapport La/Fe obtenu par SPX est nettement supérieur au rapport obtenu par ICP. Cette différence est déjà très marquée pour la pérovskite pure  $\text{LaFeO}_3$  (rapport multiplié par 2) et elle ne cesse de croître avec l'augmentation de  $x$  pour atteindre une valeur en surface multipliée par 3,5 par rapport à la valeur correspondant à la composition massique. Cet enrichissement du lanthane en surface est à corrélérer avec l'augmentation de la quantité des phases secondaires  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}(\text{OH})_3$ , toutes deux détectées par DRX. Un phénomène analogue a été reporté par Faye sur des pérovskites non-stœchiométriques de type  $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ .<sup>18</sup> Le fer, dans les octaèdres  $\text{FeO}_6$ , est ainsi de moins en moins accessible.

La Figure 12 présente le spectre SPX de l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$  pour les niveaux O 1s et C 1s. Le spectre du niveau 1s de l'oxygène peut être décomposé en 4 composantes localisées à 529,1, 530,4, 531,3 et 533,7 eV respectivement. Les deux premiers pics ont été attribués aux oxygènes appartenant à la phase pérovskite<sup>39,40</sup> et à l'oxyde simple de lanthane<sup>41</sup> respectivement. La troisième contribution comprend à la fois les atomes d'oxygènes présents dans la phase hydroxyde de lanthane et au sein des espèces carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ .<sup>42</sup> Enfin, le dernier pic correspond aux oxygènes présents au sein de molécules d'eau adsorbées à la surface des matériaux.<sup>43,44</sup>

La composante relative au niveau 1s du carbone peut également être déconvoluée avec 3 pics différents. Les deux premiers correspondent aux carbones de contamination et sont localisés à une BE de 285,0 eV (référence des spectres) appliquée aux entités C-C, et à 286,8 eV pour les entités C-OH. Le dernier pic ( $BE = 289,3$  eV) correspond aux atomes de carbone présents au sein d'espèces carbonates.<sup>42</sup> Thermiquement stable, les carbonates se forment facilement par la réaction entre le lanthane de surface et le  $\text{CO}_2$  de l'air.<sup>45</sup> ou avec le  $\text{CO}_2$  libéré lors de la combustion de l'acide-amino.<sup>46</sup> La phase carbonate est présente dans un état amorphe ou très dispersé, aucune trace de carbonate de lanthane n'ayant été identifiée par DRX.

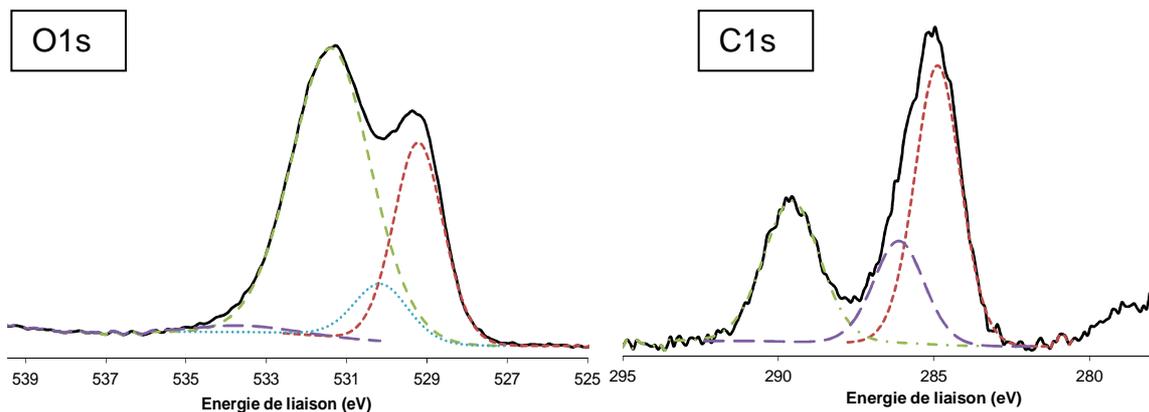


Figure 12 : Spectres SPX. Niveau O 1s (--- $\text{O}_{\text{LaFeO}_3}$ , \*\*\*\* $\text{O}_{\text{La}_2\text{O}_3}$  - -  $\text{O}_{\text{CO}_3^{2-} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}(\text{OH})_3}$ , - -  $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) et niveau C 1s (---C<sub>C-C</sub>, - - C<sub>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></sub> - - C<sub>C-OH</sub>) pour le  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$ .

Les résultats des déconvolutions sur l'ensemble de la série sont reportés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Distribution atomique des contributions issue de la décomposition spectrale des niveaux O 1s et C 1s pour la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

Catalyseur	O 1s décomposition spectrale (at%) <sup>a</sup>				C 1s décomposition spectrale (at%) <sup>b</sup>			$\frac{\text{O}_{\text{CO}_3^{2-}}}{\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}}$ Th=3
	$\text{O}_{\text{LaFeO}_3}$	$\text{O}_{\text{La}_2\text{O}_3}$	$\text{O}_{\text{CO}_3^{2-}} + \text{O}_{\text{La}(\text{OH})_3}$	$\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$	$\text{C}_{\text{C-C}}$	$\text{C}_{\text{C-OH}}$	
LaFe	60,0		34,2	5,8	14,7	73,4	11,9	3,55
La <sub>1,1</sub> Fe	42,2	3,5	50,8	3,5	25,9	62,8	11,3	3,42
La <sub>1,3</sub> Fe	30,3	9,1	59,3	1,3	30,3	56,0	13,7	4,37
La <sub>1,5</sub> Fe	22,7	7,6	68,5	1,3	33,2	53,9	12,9	4,72
La <sub>1,8</sub> Fe	17,2	6,8	74,8	1,3	33,5	53,5	13,0	5,06
La <sub>2</sub> Fe	17,4	12,1	69,6	1,0	43,2	44,9	12,0	4,23

**a** : Décomposition du niveau O 1s avec 4 contributions :  $\text{O}_{\text{LaFeO}_3}$  (529,1eV),  $\text{O}_{\text{La}_2\text{O}_3}$  (530,4eV)  $\text{O}_{\text{CO}_3^{2-} + \text{La}(\text{OH})_3}$  (531,3 eV), et  $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  (533,7 eV); **b** : décomposition du niveau C 1s avec 3 contributions :  $\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$  (289,4 eV) et  $\text{C}_{\text{C-C}}$  (285,0 eV),  $\text{C}_{\text{C-O}}$  (286,8 eV).

Les résultats obtenus sur le niveau O 1s montrent clairement une diminution en surface de la quantité de la phase  $\text{LaFeO}_3$  au profit des espèces oxydes et/ou hydroxydes de lanthanes et des espèces carbonates. On note une légère diminution de la contribution des oxygènes du  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur les échantillons  $\text{La}_{1,5}\text{Fe}$  et  $\text{La}_{1,8}\text{Fe}$  au profit des espèces hydroxydes et carbonates. Ces résultats sont à corréliser avec l'analyse semi-quantitative réalisée à partir des diffractogrammes DRX (Tableau 14), qui montre pour ces deux échantillons une hausse significative de la quantité de phase hydroxyde de lanthane au détriment de celle de l'oxyde simple. Pour les catalyseurs où x est inférieur à 0,5, le rapport  $\text{O}_{\text{CO}_3^{2-}}/\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$  n'est pas égal à 3, comme la théorie le supposerait, et aucune trace de  $\text{La}(\text{OH})_3$  n'a été observée par DRX. Ceci suggère une forte probabilité que d'autres espèces OH<sup>-</sup> sont présentes à la surface (O issu des espèces C-OH de contamination).

Tableau 14 : Analyse semi-quantitative des phases présentes au sein des échantillons à partir de la DRX de la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

Catalyseur	LaFe	La <sub>1,1</sub> Fe	La <sub>1,3</sub> Fe	La <sub>1,5</sub> Fe	La <sub>1,8</sub> Fe	La <sub>2</sub> Fe
% LaFeO <sub>3</sub>	100	98,5	95,6	89,1	81,8	79,2
% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,5	4,4	4,3	1,8	12,8
% La(OH) <sub>3</sub>				6,6	16,4	7,9

Sur le niveau 1s du carbone, on observe clairement une augmentation de la quantité de carbonates avec la quantité de lanthane, ce qui peut traduire, indirectement, une augmentation de la basicité du catalyseur. Afin de nous en assurer, nous allons mesurer cette propriété directement grâce au test *isopropanol*.

#### C.4.3/ Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Une analyse ATG a été effectuée sur l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$  afin de déterminer la température de désorption des espèces carbonates (Figure 13).

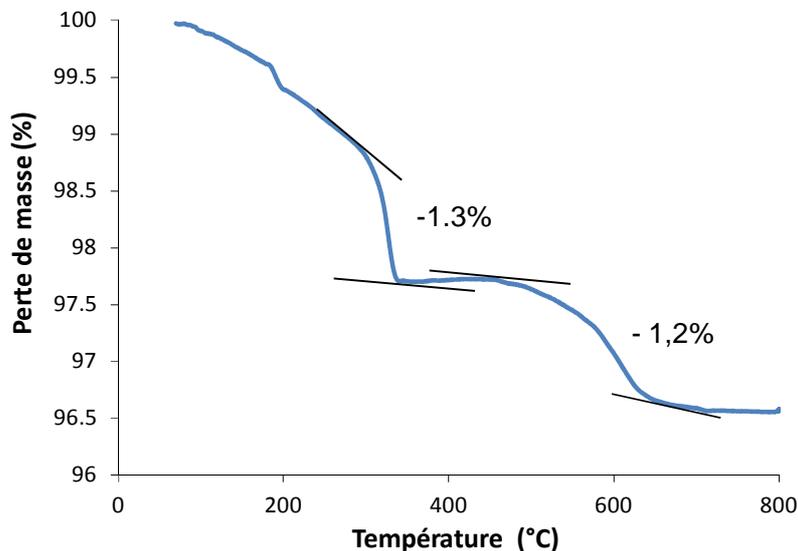


Figure 13 : Thermogramme de l'analyse ATG effectuée sur le solide  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$ .

Les résultats de l'ATG mettent en évidence deux pertes de masse de 1,3% et 1,2% situées à 310°C et 580°C respectivement, ce qui est négligeable par rapport à la masse totale de l'échantillon. Les effluents ont été caractérisés à l'aide d'un

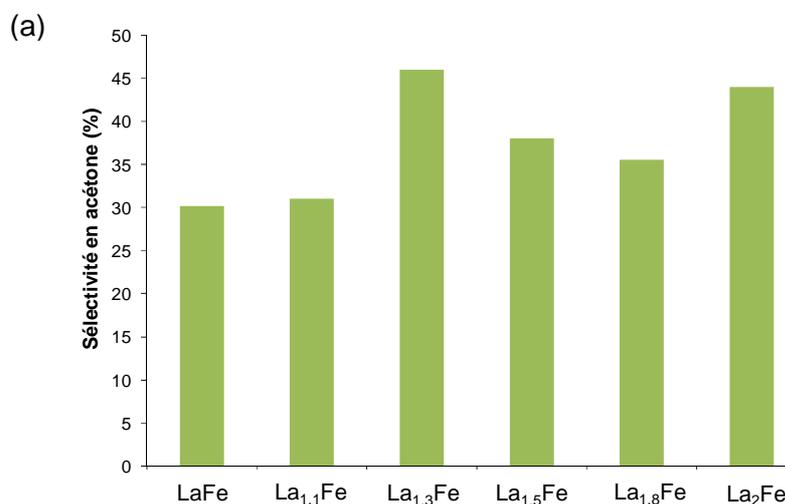
spectromètre de masse et ni CO, ni CO<sub>2</sub> n'ont été détectés, ce qui suggère que les carbonates présents à la surface des échantillons sont très fortement adsorbés, et que les sites basiques ainsi bloqués ne participent, le plus probablement, pas à une réaction catalytique se déroulant à une température au moins inférieure à 800°C.

### C.5/ Etude de la basicité

L'une des techniques les plus utilisées pour déterminer la nature et la force des sites basiques d'un échantillon est la désorption en température programmée de CO<sub>2</sub> couplée à la spectrométrie de masse. Ces tests ont été réalisés sur la série de pérovskite La<sub>1+x</sub>FeO<sub>3</sub>, mais les résultats ne sont pas exploitables, à l'instar de la DTP-NH<sub>3</sub>. Le même problème se pose, *i.e.* la faible SSA des matériaux ne permet l'exploitation des résultats.

Comme pour la détermination des propriétés acides, nous avons utilisé la réaction modèle de transformation de l'*isopropanol* (*cf.* chapitre 2 §B.8). La tendance attendue pour cette série de catalyseurs en excès de lanthane est une augmentation de la production d'acétone, issue de la déshydrogénation sur sites basiques, et une diminution de la quantité de propylène, issue d'une déshydratation sur sites acides.

Les Figure 14a et b présentent respectivement la sélectivité en acétone et le ratio *Sa/Sp* à *iso-conversion* de 30%. Sur la Figure 14a, on remarque une évolution non-linéaire de la sélectivité en acétone avec la quantité de lanthane introduit. La sélectivité en acétone atteint une valeur maximale pour les échantillons La<sub>1,3</sub>Fe et La<sub>2</sub>Fe, tandis que la sélectivité en propylène reste stable à environ 15 ± 2%.



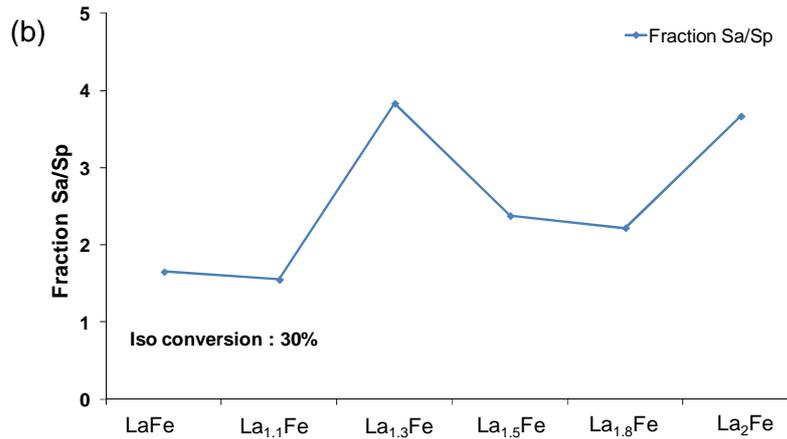


Figure 14 :(a) Sélectivité en acétone à iso-conversion de 30% ; (b) Rapport des sélectivités  $Sa/Sp$  pour la série  $La_{1+x}FeO_3$ .

Sur la Figure 14b, on remarque que l'ensemble des catalyseurs  $La_{1+x}FeO_3$  donne un rapport  $Sa/Sp$  supérieur à 1, suggérant un caractère basique plus prononcé que le caractère acide. La tendance suivie par le rapport  $Sa/Sp$  en fonction de la quantité de La introduite suit celle de la sélectivité en acétone (*i.e.* une augmentation du caractère basique avec la quantité de La) et des maximums obtenus pour le catalyseur  $La_{1,3}Fe$ , avec un ratio de 3,83, et pour le catalyseur  $La_2Fe$ , avec un ratio de 3,67.

En effet, quand  $x = 0,1$ , la fraction  $Sa/Sp$  est égale à 1,6, soit une valeur proche de celle obtenue pour la pérovskite pure  $LaFe$  (1,65). Le maximum est atteint lorsque ce rapport est multiplié par 3, pour  $x = 0,3$ . Ce maximum coïncide avec une augmentation de la quantité de l'oxyde simple de lanthane, ainsi qu'il a été démontré par l'analyse DRX (*cf.* chapitre 3 §C.1). Sato *et coll.*<sup>34</sup> ont rapporté dans leurs travaux que l'oxyde  $La_2O_3$  est le plus basique des oxydes de la famille des lanthanides. Ces résultats sont confirmés par l'étude menée par Manoilova *et coll.*<sup>47</sup> Ainsi, plus la quantité de cet oxyde sera importante, plus le catalyseur sera basique. L'analyse semi-quantitative SPX sur le niveau 1 s de l'oxygène a permis de déterminer l'évolution de la quantité des phases  $LaFeO_3$  et  $La_2O_3$  présentes au sein des catalyseurs, et les résultats sont présentés dans le Tableau 14. Au regard des valeurs obtenues, on peut corréler l'augmentation de la basicité avec l'augmentation de la quantité de phase  $La_2O_3$  jusqu'à  $x = 0,3$ .

Après le maximum atteint pour  $x$  égal à 0,3, le rapport  $Sa/Sp$  chute à 2,4 et 2,2 pour les catalyseurs  $La_{1,5}Fe$  et  $La_{1,8}Fe$  respectivement. Cette diminution des

propriétés basiques est à corrélérer avec l'apparition de la phase  $\text{La}(\text{OH})_3$ , détectée en DRX (Figure 7). L'hydroxyde de lanthane semble inhiber le caractère basique des échantillons en se substituant au  $\text{La}_2\text{O}_3$  basique à la surface du matériau. Ainsi, on peut également expliquer l'augmentation de la fraction  $S_a/S_p$  sur l'échantillon  $\text{La}_2\text{Fe}$  grâce à la réapparition en quantités significatives de la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur ce catalyseur observée par l'analyse SPX du niveau 1 s de l'oxygène (Tableau 13).

Les tests effectués ont également permis le calcul des énergies d'activation pour la formation de l'acétone et du propylène grâce à la loi d'Arrhénius. Les énergies en kJ/mol sont présentées sur la Figure 15 :

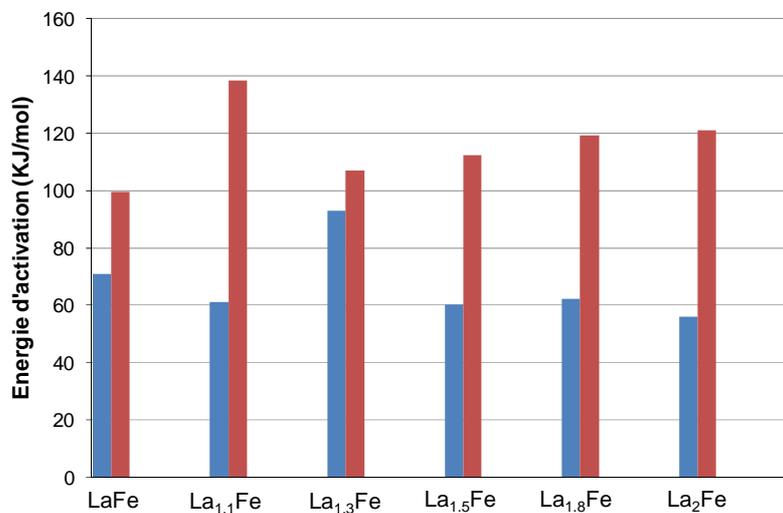


Figure 15 : Energie d'activation pour la réaction de ■ déshydrogénation et de ■ déshydratation pour la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

On remarque sur la Figure 15 que l'énergie d'activation de la réaction de déshydrogénation de l'*isopropanol* pour former l'acétone est constante (environ 60 kJ/mol) pour l'ensemble des échantillons, hormis pour le  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  qui présente une valeur un peu plus importante (~ 90 kJ/mol). Concernant l'énergie d'activation de la réaction de déshydratation, elle varie entre 100 et 140 kJ/mol. Ces deux propriétés étant nécessaires à la réaction de Guerbet, l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  peut donc être un bon candidat potentiel pour cette réaction et sera choisi comme base pour la partie suivante.

### C.6/ Analyse in situ

Des analyses par RPE *in situ* ont été réalisées sous éthanol pur et sous mélange éthanol / eau (80/20) dans l'hélium. Un spectre de référence a également été enregistré avant test sur le même échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  et uniquement sous hélium. Les 2 spectres enregistrés *in situ* présentés sur la Figure 16 sont obtenus après 5 h de stabilisation sous flux du mélange réactionnel à 360°C (température maximale permise par le dispositif expérimental).

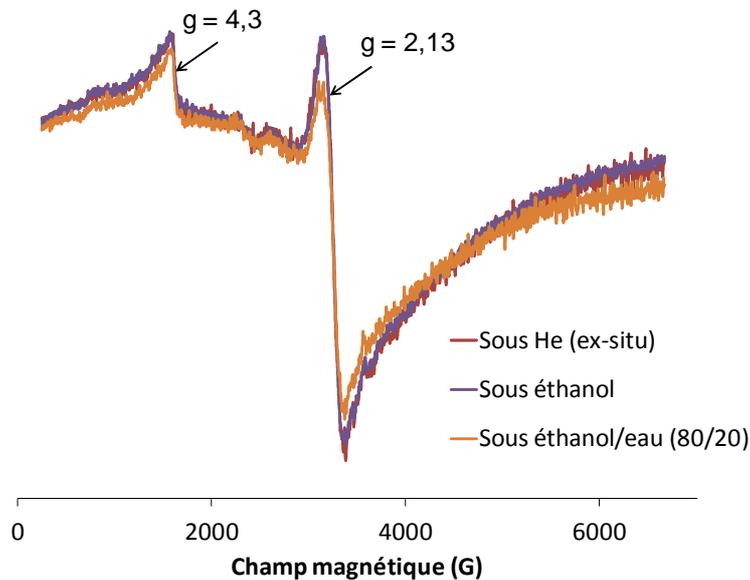


Figure 16 : Spectres RPE *ex* et *in situ* enregistrés sur le catalyseur  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$ .

Nous observons 2 signaux qui sont dus à la même espèce, *i.e.* le fer +III, mais observé à des distances différentes. Le premier signal de résonance qui apparaît à 3200 G avec un facteur de Landé  $g$  de 2,1 est caractéristique du  $\text{Fe}^{3+}$  dans une coordination octaédrique<sup>48</sup> et correspond aux octaèdres  $\text{FeO}_6$  de la phase pérovskite. Ce signal représente ainsi l'environnement proche des atomes de fer. Le second signal de résonance apparaît à 1600 G avec un facteur de Landé  $g$  de 4,3. Il est ainsi attribué à la présence d'espèces  $\text{Fe}^{3+}$  présentes dans une maille orthorhombique déformée,<sup>49</sup> ce qui est représentatif de l'environnement lointain du fer car la structure de la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  est orthorhombique. La déformation de la structure est probablement une conséquence de l'insertion de lanthane en excès.

Nous pouvons également remarquer une très faible variation de l'intensité des signaux de résonance entre les différents spectres obtenus avant et pendant le test. Cette stabilité de l'intensité des pics prouve que le  $\text{Fe}^{3+}$  ne change pas de degré d'oxydation et d'environnement au cours du test catalytique. Nous pouvons donc conclure que le fer +III n'est pas altéré par les conditions opératoires du test catalytique et que la structure cristalline pérovskite est conservée tout au long des expériences.

### D/ Pérovskites de types $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ , où $\text{B} = \text{Cu}, \text{Co}$ avec $x = 0,1, 0,2$ et $\text{B} = \text{Ni}$ avec $x = 0,01, 0,05$

Comme nous le verrons par la suite dans le chapitre 4, le matériau  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  a donc été sélectionné car il présente la réactivité la plus élevée de tous les échantillons, avec cependant une sélectivité en *n*-butanol largement optimisable. Il est ainsi apparu nécessaire d'introduire dans la formulation du catalyseur des propriétés supplémentaires afin de réaliser de manière plus efficace la réaction de Guerbet (fonctions déshydrogénante et hydrogénante). C'est dans ce but que le nickel, le cuivre et le cobalt ont été introduits en substitution partielle du fer. Le nickel est connu pour être beaucoup plus actif que le cobalt ou le cuivre.<sup>50</sup> De ce fait, nous n'en avons introduit que des quantités faibles par rapport aux autres additifs. Le but de cette série d'échantillons est d'optimiser la réaction de Guerbet vers le *n*-butanol, *via* l'introduction dans le réseau tridimensionnel de  $\text{LaFeO}_3$ . Ainsi, dans le Tableau 15 est donnée la valeur du facteur de tolérance pour les phases secondaires de pérovskite.

Tableau 15 : Facteur de tolérance et facteur  $\phi$  pour la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ .

Catalyseurs	Facteur de tolérance ( $0,75 < t < 1$ )	Valeur de $\phi$
$\text{La}_{1,3}\text{Fe}$	0,89	3,33
$\text{La}_{1,3}\text{FeCo}_{0,1}$	0,84	3,77
$\text{La}_{1,3}\text{FeCo}_{0,2}$	0,84	3,70
$\text{La}_{1,3}\text{FeCu}_{0,1}$	0,81	3,77
$\text{La}_{1,3}\text{FeCu}_{0,2}$	0,81	3,70
$\text{La}_{1,3}\text{FeNi}_{0,01}$	0,83	3,83
$\text{La}_{1,3}\text{FeNi}_{0,05}$	0,83	3,80

## D.1/ Analyse Structurale (DRX)

La détermination de la nature des phases présentes au sein des différents échantillons de cette série révèle la présence de deux voire trois phases cristallines selon la nature du métal ajouté et du taux de substitution.

### D.1.1/ Famille $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , où $x = 0,1$ et $0,2$

Les diffractogrammes de la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  sont normalisés puis tracés sur la Figure 17. Les phases pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  orthorhombique et  $\text{La}_2\text{O}_3$  présentes sur l'échantillon de référence  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  sont également présentes sur les deux échantillons où le fer est substitué par du cobalt.

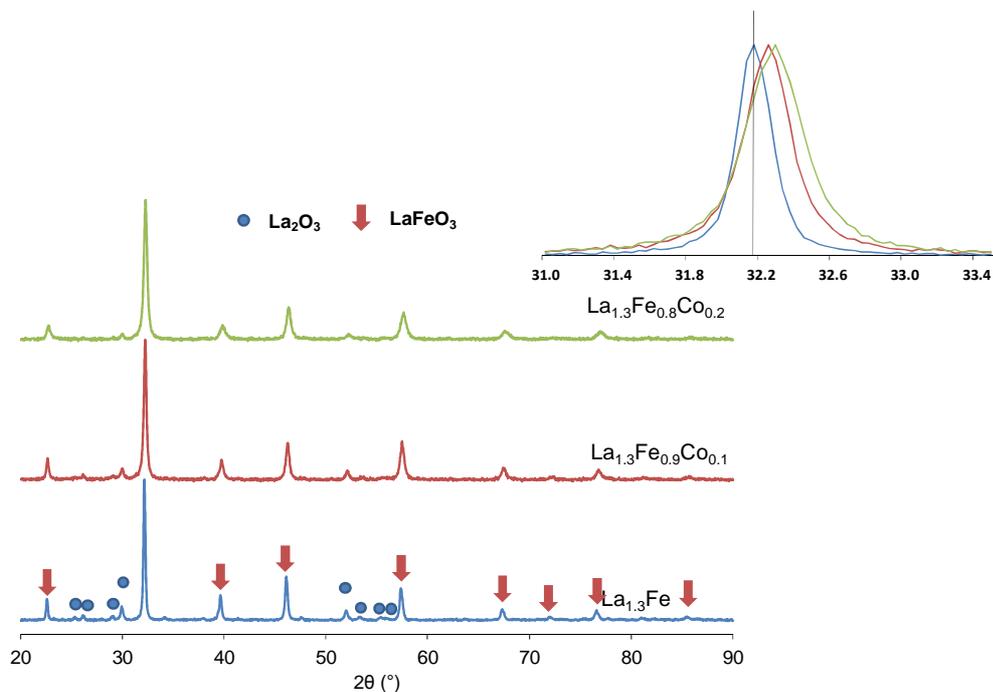


Figure 17 : Diffractogrammes de la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ .

On peut remarquer des variations de l'intensité des raies caractéristiques de la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  qui diminue avec l'introduction de cobalt dans l'échantillon et qu'aucune trace de  $\text{LaCoO}_3$  cristallisé n'est observée sur les diffractogrammes. Cette diminution peut avoir pour origine une diminution de la quantité de phase cristalline  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou alors une amorphisation de celle-ci. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Bedel *et coll.*<sup>21</sup> et Traversa *et coll.*<sup>51</sup> qui ont synthétisé des pérovskites de

type  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  avec des valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 1. Ils n'ont pu noter l'apparition de phases cristallines  $\text{LaCoO}_3$  que pour des valeurs de  $x$  supérieures ou égales à 0,5. Néanmoins, ces chercheurs ont constaté un décalage des pics de diffraction vers les hauts angles lorsque la quantité de Co augmente. Sur le zoom présenté sur la figure 11, on peut noter que le pic principal, localisé à  $32,216^\circ$  pour l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  est déplacé de  $0,036^\circ$  et de  $0,043^\circ$  pour des valeurs de  $x$  égales à 0,1 et 0,2 respectivement. Afin de vérifier que le cobalt est bien introduit dans la structure de la pérovskite, nous avons réalisé un affinement des paramètres de maille dont les résultats sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  et taille des cristallites pour la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ .

Catalyseurs	$\text{La}_{1,3}\text{Fe}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeCo}_{0,1}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeCo}_{0,2}$
$a$ (Å)	5,557	5,542	5,501
$b$ (Å)	5,580	5,572	5,574
$c$ (Å)	7,831	7,812	7,806
$t_p$ $\text{LaFeO}_3$ (nm)	38,0	27,2	21,8
$t_p$ $\text{La}_2\text{O}_3$ (nm)	27,9	26,4	27,4

Comme pour l'étude sur les pérovskites contenant de l'aluminium, les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  diminuent très légèrement avec la substitution du fer par le cobalt, ce qui est en accord avec la diminution des rayons ioniques entre le fer +III (0,555 Å) et le cobalt +III (0,545 Å).

L'introduction de cobalt dans la phase pérovskite semble influencer la taille des particules de cette dernière (*i.e.* diminution de la taille de particules avec l'augmentation de la quantité de cobalt) alors que la taille des particules de l'oxyde de lanthane reste inchangée.

### D.1.2/ Famille $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , où $x = 0,1$ et $0,2$

Sur la Figure 18, on voit que la phase pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  est préservée quelle que soit la quantité de cuivre introduite et que celle-ci est toujours accompagnée de la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A partir d'une valeur de  $x = 0,2$ , l'apparition de la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Fichier JCPDS : 01-082-0174), dans une symétrie orthorhombique à base centrée, est observée. Le cuivre se trouve ainsi dans un degré d'oxydation 2+.

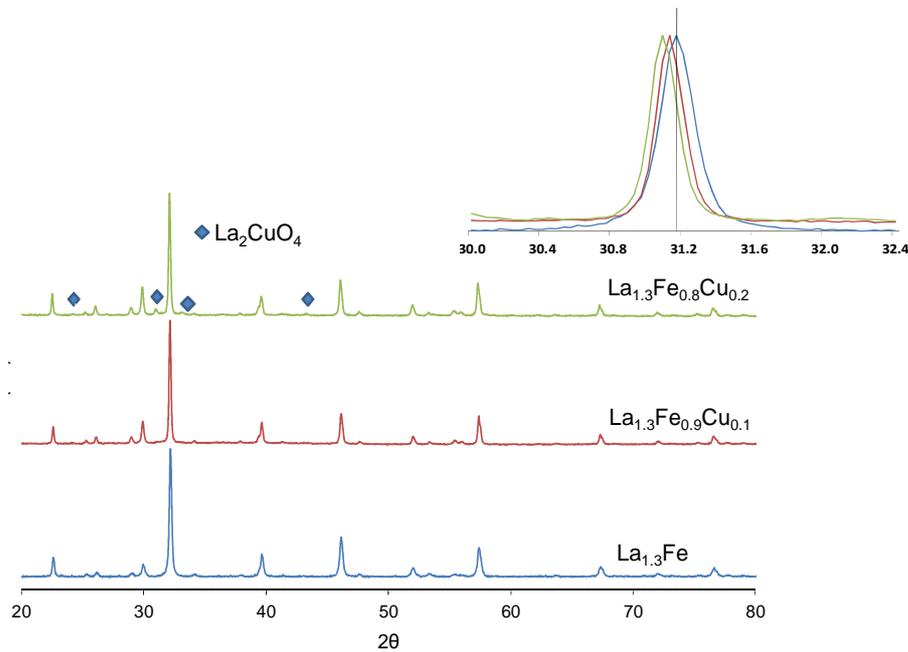


Figure 18 : Diffractogrammes pour la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ .

Porta *et coll.*<sup>52</sup> qui ont préparé des oxydes mixtes de type  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  et  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  par une méthode très similaire, notent également la présence de la phase à base de cuivre mais avec un taux de substitution plus important de 0,8 et 0,4 respectivement. Au contraire de ce qu'observent Porta *et coll.*, il n'y a pas de phase cristalline  $\text{CuO}$  au sein de nos échantillons. Un décalage vers les bas angles ( $0,05^\circ$  et de  $0,09^\circ$  pour une valeur de  $x = 0,1$  et  $0,2$  respectivement) est observé avec l'augmentation de  $x$ , lequel pourrait impliquer la présence d'une solution solide  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Néanmoins, l'affinement des paramètres de maille (Tableau 17) donne des valeurs très (trop) proches pour les trois échantillons alors que les rayons

ioniques du  $\text{Fe}^{2+}$  (0,55 Å) et du  $\text{Cu}^{2+}$  (0,73 Å) sont très différents et devraient engendrer une variation des paramètres de maille plus importante que celle déterminée. Porta a fait le même constat.<sup>52</sup>

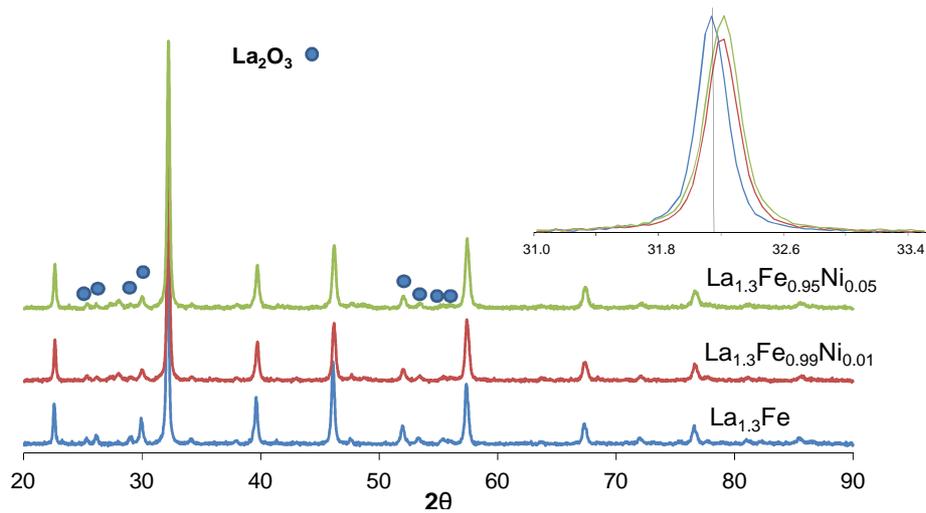
Tableau 17 : Paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  et taille des cristallites pour la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ .

Catalyseur	$\text{La}_{1,3}\text{Fe}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeCu}_{0,1}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeCu}_{0,2}$
$a$ (Å)	5,557	5,556	5,553
$b$ (Å)	5,580	5,561	5,561
$c$ (Å)	7,831	7,855	7,852
$t_p$ $\text{LaFeO}_3$ (nm)	38,0	53,7	48,1
$t_p$ $\text{La}_2\text{O}_3$ (nm)	27,9	40,6	42,4

Nous avons déterminé la taille des cristallites des différentes phases cristallines présentes au sein des matériaux et les résultats sont présentés dans le Tableau 17. Il apparaît que l'ajout de cuivre au sein de nos échantillons induit une augmentation de la taille des cristallites d'environ 50 nm au lieu de 38 nm pour le catalyseur référence.

#### D.1.2.1 Famille $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , où $x = 0,01$ et $0,05$

Les diffractogrammes de la série au nickel sont représentés sur la Figure 19. On peut y voir clairement la présence des phases pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Le faible taux de substitution du Fe par le Ni n'engendre pas de cristallisation de phase contenant cet atome.<sup>53</sup> Il est donc soit au sein d'une phase amorphe, soit au sein d'une solution solide  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . On peut noter un décalage très faible (*i.e.*  $< 0,07^\circ$ ) du pic principal de la phase pérovskite quand  $x$  augmente (zoom de la Figure 19) ce qui tend à privilégier le nickel au sein d'une solution solide. Un affinement Le Bail a permis d'observer l'influence de l'introduction de nickel sur la structure pérovskite.


 Figure 19 : Diffractogrammes pour la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .

L'affinement par la méthode de Le Bail (Tableau 18) nous confirme la faible influence de l'ajout de nickel sur la maille élémentaire de la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  et ne nous permet pas de conclure quant à l'insertion ou non de cet atome au sein de la structure.

 Tableau 18 : Paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  et taille des cristallites pour la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .

Catalyseurs	$\text{La}_{1,3}\text{Fe}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeNi}_{0,01}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeNi}_{0,02}$
$a$ (Å)	5,557	5,556	5,557
$b$ (Å)	5,580	5,584	5,583
$c$ (Å)	7,831	7,841	7,831
$t_p$ $\text{LaFeO}_3$ (nm)	38,0	34,3	33,3
$t_p$ $\text{La}_2\text{O}_3$ (nm)	27,9	22,3	25,9

La taille des cristallites  $\text{LaFeO}_3$  est influencée par la substitution du fer par le nickel avec une diminution des valeurs de 38 nm à 34 nm puis 33 nm respectivement pour la référence et les deux échantillons contenant du nickel. Les tailles des particules de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont également plus petites en présence de nickel dans la structure pérovskite.

## D.2/ Surface spécifique

Les valeurs de surface spécifique des 3 séries de catalyseurs sont regroupées dans le

. Elle varie entre 3 et 14 m<sup>2</sup>/g alors que la valeur observée pour le matériau de référence La<sub>1,3</sub>Fe était de 9 m<sup>2</sup>/g.

Tableau 19 : Surfaces spécifiques pour les catalyseurs des séries La<sub>1,3</sub>Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>1,3</sub>Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>1,3</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

Catalyseur	La <sub>1,3</sub> FeCo <sub>0,1</sub>	La <sub>1,3</sub> FeCo <sub>0,2</sub>	La <sub>1,3</sub> FeCu <sub>0,1</sub>	La <sub>1,3</sub> FeCu <sub>0,2</sub>	La <sub>1,3</sub> FeNi <sub>0,01</sub>	La <sub>1,3</sub> FeNi <sub>0,05</sub>
SSA (m <sup>2</sup> /g)	14	12	6	3	8	8

Ces résultats montrent que le cobalt a un effet bénéfique en augmentant la surface spécifique du catalyseur tandis que le cuivre semble avoir l'effet inverse. Les valeurs de SSA des matériaux substitués au Ni sont très proches de la valeur du matériau de référence du fait du faible taux de substitution. Ces résultats sont en accord avec la littérature.<sup>52,54</sup>

## D.3/ Composition chimique

### D.3.1/ Analyse élémentaire

Les teneurs massiques de chaque élément composant les catalyseurs ont été déterminées par ICP et sont données dans le Tableau 20.

Les résultats montrent que les teneurs massiques en lanthane, fer et autres métaux de substitution sont proches des concentrations massiques théoriques. L'écart le plus notable est de 6 %Pds pour le lanthane sur l'échantillon La<sub>1,3</sub>FeCo<sub>0,2</sub>. Cependant, le rapport La/(Fe+M)ICP est en accord avec le rapport théorique.

Tableau 20 : Composition chimique en pourcentage massique ; Rapport atomique La/Fe théorique, obtenu par ICP ainsi que par SPX pour les séries  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , et  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .

Elément	$\text{La}_{1,3}\text{FeCo}_{0,1}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeCo}_{0,2}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeCu}_{0,1}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeCu}_{0,2}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeNi}_{0,01}$	$\text{La}_{1,3}\text{FeNi}_{0,05}$
%La <sub>Th</sub>	61,85	61,79	61,76	61,6	61,91	61,89
%La <sub>exp</sub>	58,92	55,49	59,33	59,73	60,46	58,92
%Fe <sub>Th</sub>	17,22	15,29	17,19	15,24	18,96	18,18
%Fe <sub>exp</sub>	16,42	13,71	16,46	14,81	18,33	17,39
%M <sub>Th</sub>	2,02	4,03	2,17	4,34	0,2	1,01
%M <sub>exp</sub>	1,94	4,34	2,06	4,19	0,21	0,97
La/(Fe+M) <sub>Th</sub>	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
La/(Fe+M) <sub>ICP</sub>	1,31	1,3	1,31	1,3	1,32	1,31
La/(Fe+M) <sub>SPX</sub>	2.54	2.91	4.92	4.43	4.75	4.94

### D.3.2/ Analyse de surface (SPX)

La nature et l'abondance relative des espèces de surface ont été déterminées par SPX. Le Tableau 21 rassemble les BEs des niveaux C 1s, O 1s, Fe 2p, Co 2p, Cu 2p, Ni 2p et La 3d ainsi que les abondances relatives calculées à partir des aires des photopics.

Tableau 21 : Energies de liaison et abondance relative des éléments composants les séries  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , et  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .

Catalyseur	C 1s		O 1s		La3d <sub>5/2</sub>		Fe 2p		M 2p	
	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%
<b>La<sub>1,3</sub>Fe</b>	<b>285,0</b>	<b>23,7</b>	<b>529,0</b>	<b>52,8</b>	<b>834,6</b>	<b>19,2</b>	<b>710,4</b>	<b>4,4</b>		
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Co<sub>0,1</sub></b>	285,0	22,9	529,0	44,2	834,4	23,9	710,0	4,8	779,7	4,6
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Co<sub>0,2</sub></b>	285,0	19,8	528,6	43,7	834,0	27,1	709,9	4,2	779,8	5,1
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Cu<sub>0,1</sub></b>	285,0	28,1	529,0	49,1	834,6	18,6	710,1	3,1	933,0	1,0
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Cu<sub>0,2</sub></b>	285,0	28,4	528,5	48,6	834,8	18,5	710,3	3,4	933,1	1,3
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Ni<sub>0,01</sub></b>	285,0	25,5	528,9	44,8	834,1	24,5	710,0	5,2		
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Ni<sub>0,05</sub></b>	285,0	26,6	529,0	45,5	834,6	23,2	710,0	4,7		

En premier lieu, on peut noter que les énergies de liaison des niveaux observés pour les métaux principaux de cette série d'échantillon (*i.e.* La, et Fe) ne sont que très peu influencées par la substitution partielle. Ainsi, le fer et le lanthane se trouvent dans un degré d'oxydation +III. En ce qui concerne leur abondance à la surface des échantillons, on peut noter à nouveau que le lanthane semble se concentrer en surface avec un rapport atomique La/(Fe+M) compris entre 2,5 et 5 alors que la stœchiométrie de la pérovskite prévoit un rapport théorique de 1,3 en accord avec les valeurs 'massiques' obtenues par ICP (Tableau 20).

Le cobalt présent à la surface possède une énergie de liaison de 779,7 eV pour un électron de l'orbitale 2p<sub>3/2</sub>. Selon la littérature, la présence d'un pic à 780,0 eV et associée à un satellite à 789,5 eV (Figure 20) est caractéristique de la présence de Co<sup>3+</sup>.<sup>55</sup> Pour nos échantillons, l'absence de pic à environ 785,6 eV confirme que le cobalt n'est pas présent dans l'échantillon sous la forme de Co<sup>2+</sup>, en accord avec les observations de Kaliaguine *et coll.*<sup>56</sup>. Pour connaître le degré d'oxydation du cuivre, les travaux de Tabata *et coll.*<sup>57</sup> ont été très utiles. Avec une énergie de liaison du pic principal (niveau Cu 2p<sub>3/2</sub>) à 933,0 et 933,1 eV et des pics satellites décalés de 9,4 et 9,3 eV respectivement pour les échantillons La<sub>1,3</sub>FeCu<sub>0,1</sub> et La<sub>1,3</sub>FeCu<sub>0,2</sub> (Figure 20), on peut affirmer que le cuivre est au degré d'oxydation Cu<sup>2+</sup>, soit sous la forme

de CuO ou alors de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Cependant, l'échantillon à 10 %Pds en cuivre présente une asymétrie du pic vers les hautes énergies de liaison qui correspond à du cuivre +III à 934,7 eV, en accord avec la littérature.<sup>58</sup> Pour le catalyseur à 20 %Pds de cuivre, l'asymétrie du pic révèle la présence de faibles quantités de Cu +I et +III avec des contributions centrées en 932,1 et 934,7 respectivement.<sup>59</sup>

Concernant les échantillons substitués avec du nickel, la sensibilité de l'appareillage ne nous a pas permis d'observer cet élément présent en plus faibles quantités dans les échantillons pour des raisons évoquées précédemment.

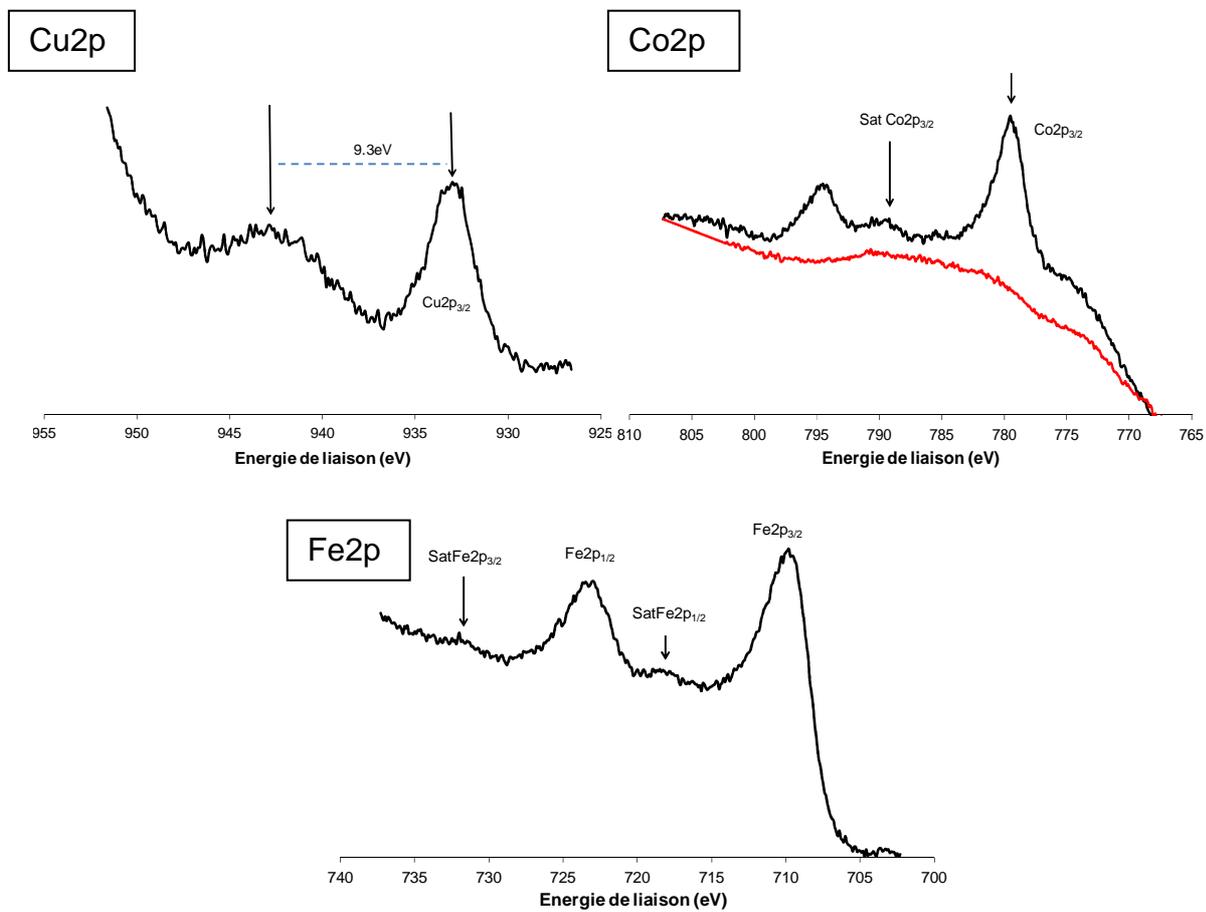


Figure 20 : Spectres SPX du niveau Cu 2p pour  $\text{La}_{1,3}\text{FeCu}_{0,2}$ , du niveau Co 2p (— Auger du Fer 2p) et du niveau Fe 2p pour  $\text{La}_{1,3}\text{FeCo}_{0,2}$ .

La distribution atomique en cuivre est représentée sur la Figure 21. Pour l'échantillon à 10%Pds en cuivre, l'analyse SPX nous a révélé la présence d'espèces  $\text{Cu}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . L'analyse quantitative de ces contributions (Figure 21a) donne un rapport entre les espèces  $\text{Cu}^{3+}$ (vert)/ $\text{Cu}^{2+}$ (rouge) = 0,16. Sur la Figure 21b, pour l'échantillon à 20 %Pds en cuivre, du cuivre +I et +III ont été observés avec la

phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Cu +II). La présence d'une contribution associée au  $\text{Cu}^{3+}$  (vert) est souvent observée avec la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (rouge) d'après les travaux de Yuan *et coll.*<sup>60</sup>. La présence de  $\text{Cu}^+$  nous permet d'envisager la présence de l'espèce  $\text{Cu}_2\text{O}$  (violet) à la surface. L'analyse quantitative donne un pourcentage en masse de 73,1% de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ), 16,3% de  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et 10,6% de  $\text{Cu}^{3+}$ .

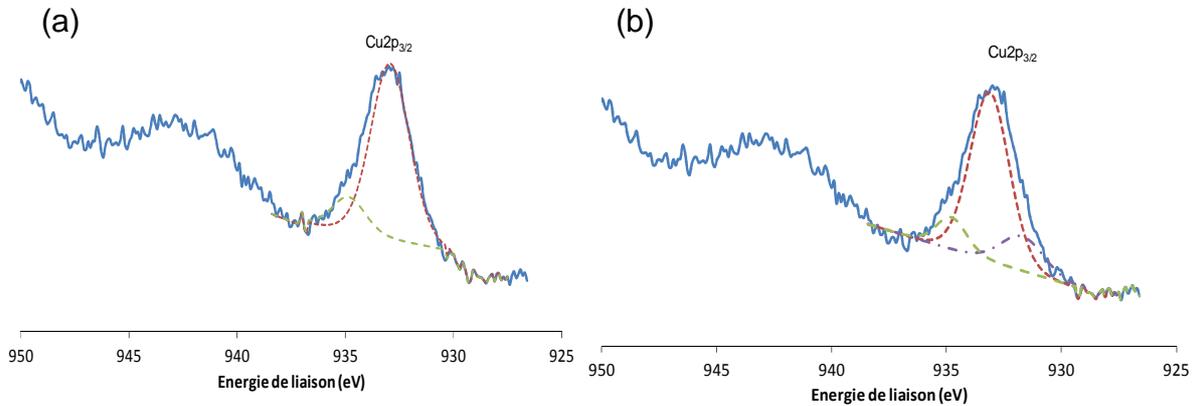


Figure 21 : Contributions du cuivre (a) : 10% de cuivre, ---  $\text{Cu}^{2+}$ , - - -  $\text{Cu}^{3+}$  ; (b) 20% de cuivre, ---  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , - - -  $\text{Cu}^{3+}$ , - - -  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

La distribution atomique du carbone et de l'oxygène dans les différentes phases a été déterminée après retraitement des spectres des niveaux O 1s et C 1s et est reportée dans le Tableau 22.

On peut noter une augmentation de la quantité d'oxygène appartenant à la phase pérovskite, pour les échantillons substitués allant de 30%at pour la référence  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  à une teneur comprise entre 35 et 45%.at après substitution. L'aire de la contribution au pic O 1s associée à l'espèce  $\text{La}_2\text{O}_3$  augmente avec l'ajout de cuivre dans la pérovskite tandis que la substitution du fer par le cobalt génère une diminution de cette contribution. Cela vient expliquer les variations de quantité de la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  observée par DRX sur les échantillons au cuivre et cobalt respectivement, de façon similaire à ce qui est observé par l'analyse DRX, *i.e.* une diminution de la quantité de cette phase en présence de cobalt, une augmentation de sa quantité en présence de cuivre et une faible influence pour les échantillons au nickel (qui, de toute manière, contiennent très peu de nickel, d'où une influence attendue assez faible).

Pour l'ensemble des échantillons substitués, la contribution au pic O 1s de la composante attribuée aux espèces carbonates est inférieure à la référence de plus de 15% et la contribution du pic C 1s attribuée aux carbonates diminue d'environ

10%. Le rapport  $O_{CO_3^{2-}}/C_{CO_3^{2-}}$  est ainsi inférieur à celui de la référence pour les échantillons substitués. Ces observations semblent montrer que la substitution partielle du fer par des métaux de transition tend à diminuer l'adsorption des carbonates à la surface de nos matériaux, ce qui induit une diminution du nombre de sites basiques de cette dernière.

Tableau 22 : Distribution atomique des contributions issues de la décomposition spectrale des niveaux O 1s et C 1s pour la série  $La_{1,3}Fe_{1-x}M_xO_3$ .

Catalyseur	O 1s décomposition spectrale (at%) <sup>a</sup>				C 1s décomposition spectrale (at%) <sup>b</sup>			$O_{CO_3^{2-}}/C_{CO_3^{2-}}$ Th = 3
	$O_{LaFeO_3}$	$O_{La_2O_3}$	$O_{CO_3^{2-}}$	$O_{H_2O}$	$C_{CO_3^{2-}}$	$C_{C-C}$	$C_{C-OH}$	
<b>La<sub>1,3</sub>Fe</b>	<b>30,3</b>	<b>9,1</b>	<b>59,3</b>	<b>1,3</b>	<b>30,3</b>	<b>56,0</b>	<b>13,7</b>	<b>4,37</b>
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Co<sub>0,1</sub></b>	43,6	8,1	41,2	7,1	20,0	71,1	8,9	3,96
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Co<sub>0,2</sub></b>	44,5	7,0	40,4	8,1	20,3	76,3	3,4	4,39
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Cu<sub>0,1</sub></b>	38,5	12,4	43,5	5,6	19,6	78,5	1,9	3,87
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Cu<sub>0,2</sub></b>	35,2	16,9	43,4	4,5	20,3	79,7	0,0	3,65
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Ni<sub>0,01</sub></b>	42,4	8,1	43,4	6,1	16,4	79,7	3,9	4,54
<b>La<sub>1,3</sub>Fe Ni<sub>0,05</sub></b>	42,1	8,4	42,3	7,1	18,0	82,0	0,0	4,0

a : Décomposition du spectre du niveau O 1s avec 4 contributions :  $O_{LaFeO_3}$  (529,0 eV),  $O_{La_2O_3}$  (531,4 eV),  $O_{CO_3^{2-}}$  (531,0 eV), et  $O_{H_2O}$  (532,6 eV); b : décomposition du spectre du niveau C 1s avec 3 contributions :  $C_{CO_3^{2-}}$  (289,4 eV) et  $C_{C-C}$  (285,0 eV),  $C_{C-OH}$  (287,0 eV).

#### D.4/ Analyse des propriétés RedOx : RTP

Comme nous l'avons vu sur la Figure 2, l'échantillon  $La_{1,3}Fe$  ne se réduit pas dans la gamme  $T_{amb} - 1000^\circ C$ , et donc tous les signaux qui apparaissent dans cette gamme de température seront attribués à la réduction des métaux de transition ajoutés en substitution du fer.

### D.4.1/ Famille $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , où $x = 0,1$ et $0,2$

Les spectres correspondant aux analyses RTP sont présentés sur la Figure 22. Pour le catalyseur à 10 %Pds en cobalt, un profil similaire à celui obtenu pour la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  est obtenu (partie A.2.). On note un pic de réduction à  $440^\circ\text{C}$ , précédé d'un épaulement, et d'un second pic à  $615^\circ\text{C}$ . Comme pour la cobaltite pure, le premier pic à basse température est attribué à la réduction du  $\text{Co}^{3+}$ , confirmée par XPS, en  $\text{Co}^{2+}$ , et l'épaulement en amont correspond à une réduction totale de  $\text{Co}^{3+}$  de surface en  $\text{Co}^0$ . Le pic à haute température est attribué à la réduction de la brownmillerite  $\text{LaCo}_{2,5}\text{O}_3$  contenant le  $\text{Co}^{2+}$  issu de la première réduction, en cobalt métallique  $\text{Co}^0$ . Bedel *et coll.*<sup>21</sup> qui ont travaillé sur des pérovskites similaires (*i.e.*,  $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ;  $x = 0$  à  $1$ ), observent un profil de réduction très proche.

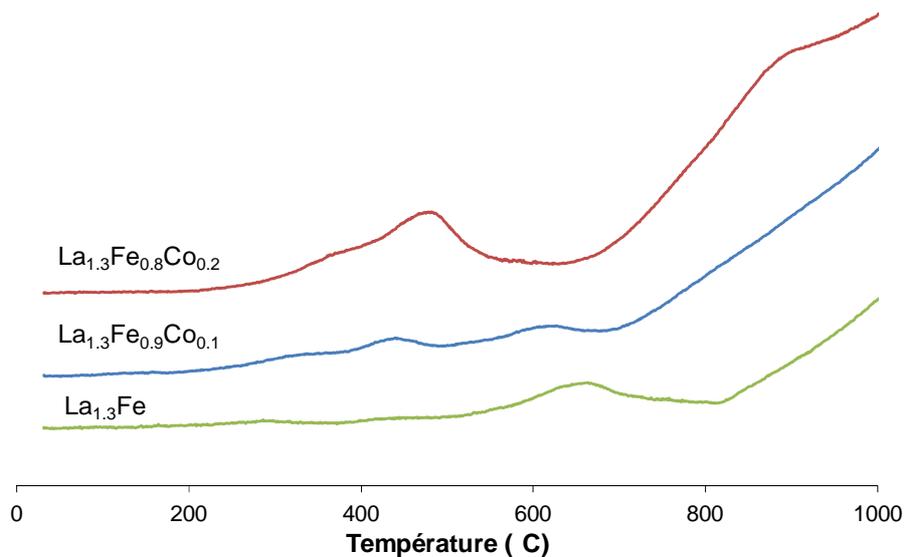


Figure 22 : Profil RTP de la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ .

Ces derniers notent également une augmentation des températures de réduction avec l'augmentation de la quantité de cobalt introduite au sein du matériau, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux.

On remarque également que le pic attribué à la réduction du  $\text{Fe}^{4+}$  et/ou du  $\text{Fe}^{3+}$  de surface diminue en intensité jusqu'à disparaître sur l'échantillon à 20% de cobalt, ce qui est en accord avec la baisse de la concentration en fer dans la pérovskite. Enfin, il faut également souligner la baisse des températures de réduction attribuées aux

espèces contenant du fer. Le pic à 660°C se décale progressivement vers 610°C sur le solide  $\text{La}_{1,3}\text{FeCo}_{0,1}$  et la température à laquelle s'initie la réduction du fer +III baisse de 810°C pour la référence à 690°C et 630°C pour des taux de substitution de 10 et 20% de cobalt respectivement. On peut donc affirmer que la présence de cobalt dans la structure pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  améliore la réductibilité du solide.

Néanmoins, nous pouvons observer un pic de réduction localisé à 920°C qui ne peut pas être attribué à la réduction du Co et que nous n'avons pas observé sur les pérovskites de référence  $\text{LaFe}$  et  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ . Des analyses complémentaires sont en cours pour en comprendre l'origine. L'analyse quantitative est hasardeuse du fait de la faible intensité des signaux et d'un retour à la ligne de base approximatif.

#### D.4.2/ Famille $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , où $x = 0,1$ et $0,2$

Les spectres RTP obtenus pour la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  sont présentés sur la Figure 23 ci-dessous.

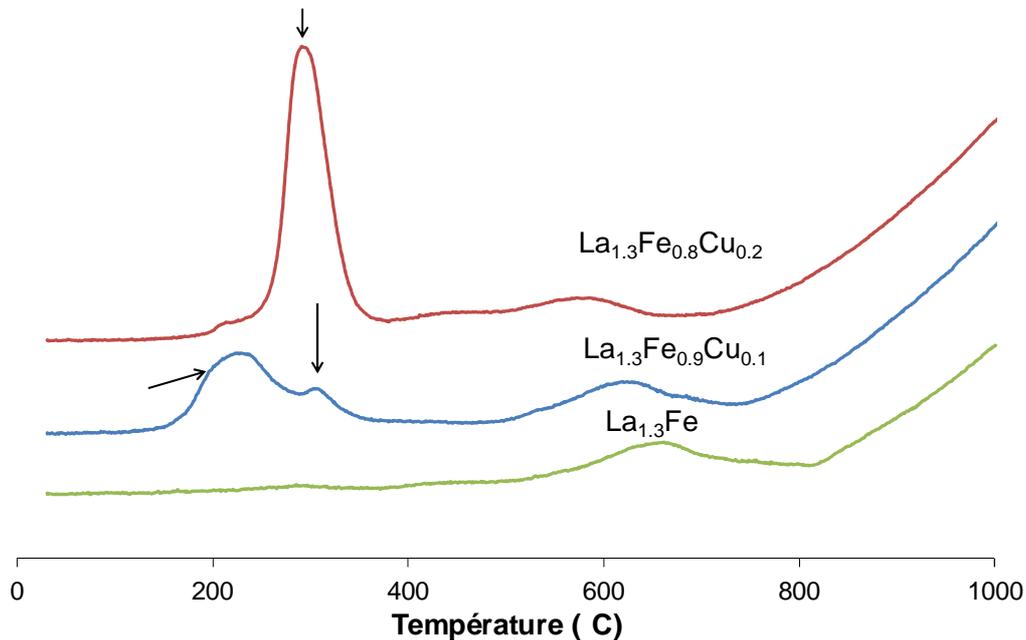


Figure 23 : Profil RTP pour la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ .

Pour l'échantillon comportant 10 %Pds en cuivre, on observe 2 pics de réduction à basse température centrés à 225°C et à 295°C. Le premier pic est attribué à la réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^0$  de l'espèce  $\text{CuO}$  présente à la surface du catalyseur. Les travaux réalisés par Tien-Thao *et coll.*<sup>61</sup> expliquent que ce pic correspond à la

réduction de cuivre extra-pérovskite de l'espèce CuO. Le pic localisé à 295°C est attribué à la réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^0$  de la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  présente en faible quantité.<sup>61</sup> La présence de  $\text{Cu}^{2+}$  sous la forme CuO ou  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  a été prouvée par l'analyse SPX. L'analyse quantitative de ces pics donne une quantité d'hydrogène consommée ( $2,69 \cdot 10^{-2}$  mmol) approximativement égale à celle de la quantité d'espèces réductibles  $\text{Cu}^{2+}$  ( $2,44 \cdot 10^{-2}$  mmol). L'excès d'hydrogène consommé est dû à la présence de cuivre +III, déjà observé dans la littérature lors de la synthèse de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , et observé par SPX, lequel se réduit à une température inférieure à 300°C.<sup>60</sup>

Sur l'échantillon à 20 %Pds en cuivre, on observe un seul pic de réduction à 290°C, précédé d'un petit épaulement. En comparaison avec le catalyseur précédent, l'espèce CuO semble avoir disparue et la quantité de cuivre +II réduit (pic à 290°C), associé à la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , a augmenté. Ceci est confirmé par l'analyse DRX, qui révèle clairement l'apparition de la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  pour cette teneur en cuivre. Ainsi, ce pic correspond à la transformation du  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^0$ . L'analyse quantitative, et plus particulièrement le rapport  $n_{\text{H}_2\text{consommé}}/n_{\text{Cu}^{2+}}$ , donne un pourcentage de réduction d'environ 91%. Cette réduction partielle du  $\text{Cu}^{2+}$  vient confirmer la présence de cuivre +I observé par l'analyse SPX. En effet, l'épaulement précédent ce pic correspond à la réduction de l'espèce  $\text{Cu}^+$  à une température proche de 250°C.<sup>62</sup>

Sur le spectre à 10%Pds de cuivre, on peut noter la présence d'un pic à 625°C, et sur l'échantillon à 20%Pds, le pic de réduction est centré à 580°C. A l'instar de l'étude menée préalablement sur les oxydes mixtes contenant du cobalt et du fer, ce pic est attribué à la réduction du  $\text{Fe}^{4+}$  et/ou du  $\text{Fe}^{3+}$  de surface. Encore une fois, on note que la quantité de fer réduit diminue avec x et que le pic se décale vers des températures inférieures (660°C pour la référence) sous l'effet de l'introduction de cuivre (625 et 580°C sur les échantillons au cuivre) dans la structure pérovskite.<sup>63</sup>

Enfin, une diminution de la température de réduction du fer +III est observée chutant de 810°C sur la référence à 760°C et 700°C sur les solides avec du cuivre. Le cuivre a la même influence que le cobalt sur les pérovskites à base de fer, *i.e.* qu'il améliore la réductibilité de ces solides.<sup>63</sup>

### D.4.3/ Famille $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , où $x = 0,01$ et $0,05$

Les résultats des analyses RTP sont présentés sur la Figure 24. Il est difficile d'observer les phénomènes relatifs à la réduction des atomes de nickel du fait de la faible quantité présente au sein des échantillons. Sur l'échantillon substitué à 1%Pds, la sensibilité de l'appareil ne nous permet pas de visualiser de pic de réduction alors que sur l'échantillon substitué à 5%Pds, on peut distinguer un pic localisé à 320°C. Celui-ci peut être attribué soit à la réduction du  $\text{Ni}^{3+}$  en  $\text{Ni}^{2+}$  si la phase pérovskite  $\text{LaNiO}_3$  est formée,<sup>64</sup> soit à la réduction du  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}^0$  si l'espèce  $\text{NiO}$  est présente.<sup>13</sup> Les analyses DRX et SPX n'ont pas pu prouver l'existence de l'une ou de l'autre de ces phases et nous ne pouvons donc statuer entre les deux. L'attribution du pic de réduction observé aux alentours de 600°C est toujours la même que pour les solides  $\text{LaFeO}_3$  substitués par du cuivre ou du cobalt.

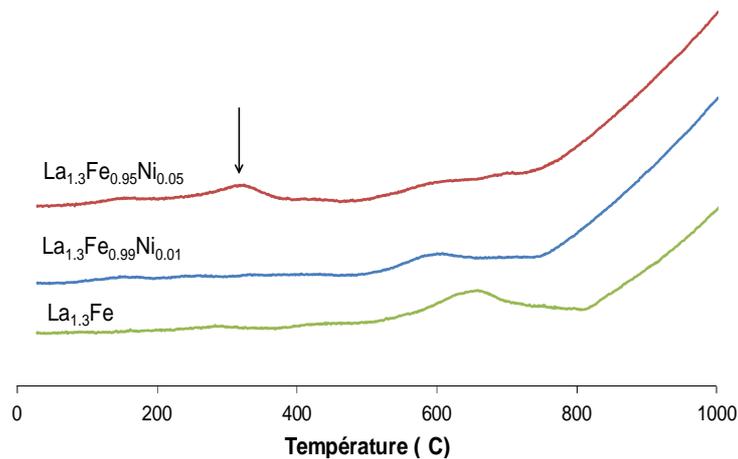


Figure 24 : Profil RTP pour la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les possibilités de modulation de la formule de la pérovskite, *i.e.* en synthétisant des pérovskites avec différents cations B par l'ajout d'aluminium ou avec l'insertion d'excès de lanthane. Nous avons également montré l'influence de ces modulations sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs.

En effet, la synthèse de pérovskites avec divers cations B a permis d'étudier l'influence des propriétés RedOx avec des températures de réduction des métaux de transition très diverses. Le fer ne se réduit pas tandis que la structure de la cobaltite est détruite à 600°C.

La substitution du fer par de l'aluminium a démontré que l'aluminium, dans sa structure octaédrique, permettait de jouer sur l'acidité des échantillons. En effet, à l'aide du test *isopropanol*, nous avons montré que le caractère acide (force et nombre de site) est supérieur sur les catalyseurs avec de l'aluminium avec un rapport  $S_a/S_p$  plus petit que pour le LaFe de référence.

L'ajout de lanthane en excès a permis d'observer l'influence de la basicité. L'analyse DRX a révélé la présence de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (pour  $x = 0,1$  à 1) et de  $\text{La}(\text{OH})_3$  (pour  $x = 0,5$  à 1). Nous avons également pu corrélérer l'abondance de ces phases (déterminée par SPX) avec les résultats de l'étude sur la basicité réalisée à l'aide du test de réactivité de l'*isopropanol*. Le catalyseur le plus basique est l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  présentant du  $\text{La}_2\text{O}_3$  mais pas de  $\text{La}(\text{OH})_3$ . L'IR et la RPE *in-situ* nous permet de conclure que la structure pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  n'est pas modifiée par les conditions de réaction.

La dernière famille de catalyseurs préparés a permis d'étudier une formule générale optimisée qui résulte des formulations précédentes et des résultats catalytiques (Chapitre IV). Grâce à l'analyse ICP, on a pu prouver la présence du cobalt, du cuivre (confirmée par SPX) et même du nickel pourtant introduit en très faible proportion dans la structure pérovskite. A partir de l'analyse SPX, nous avons confirmé que les variations de l'intensité des pics de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , observées par DRX, étaient liées aux variations de la quantité de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , observé *via* la contribution de l'oxygène associé à la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  du niveau 1s de l'oxygène ( $\text{OLa}_2\text{O}_3$ ). En effet, sur

les échantillons contenant du cobalt, la contribution de  $O_{La_2O_3}$  diminue ainsi que l'intensité des pics DRX tandis que sur les échantillons au cuivre l'effet inverse a été observé. La SPX nous a également permis d'identifier les degrés d'oxydation des métaux insérés. Le cobalt est sous forme de Co +III et le cuivre pour le solide  $La_{1,3}Fe_{0,9}Cu_{0,1}O_3$  est présent sous deux formes, Cu +II et +III, alors que dans le solide  $La_{1,3}Fe_{0,8}Cu_{0,2}O_3$ , il est présent sous trois forme Cu +I, +II (contribution majoritaire) et +III. Enfin, l'analyse RTP a révélé une baisse de la température de réduction du fer par substitution partielle de celui-ci par le cobalt, le cuivre ou le nickel.

Nous nous sommes tout d'abord concentrés sur le cation fer pour l'étude des pérovskites après les travaux réalisés sur les catalyseurs  $LaBO_3$  car les résultats catalytiques conduisent à une distribution très hétérogène des produits de réaction, et donc à une bonne base d'observation de différences de réactivité en fonction de la modulation des propriétés des pérovskites. Ensuite, les études sur les séries  $LaFe_{1-x}Al_xO_3$  et  $La_{1+x}FeO_3$  nous ont permis d'observer l'influence de l'acidité et de la basicité sur les propriétés physico-chimiques des échantillons. A l'issue de ces études, le catalyseur  $La_{1,3}Fe$ , qui possède les plus hautes conversion et sélectivité en *n*-butanol a été sélectionné. L'ajout final de cuivre, cobalt et nickel a ensuite permis d'accentuer les propriétés déshydrogénantes et hydrogénantes de nos échantillons.

Le chapitre 4 sera donc consacré à la présentation des résultats des tests catalytiques pour l'ensemble des échantillons synthétisés. Les corrélations entre les activités catalytiques et les propriétés physico-chimiques seront par la suite discutées dans le chapitre 5.

## Références

- <sup>1</sup> <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
- <sup>2</sup> A. Martinez-Juarez, L. Sanchez, E. Chinarro, P. Recio, C. Pascual, J.R. Jurado, *Solid State Ionics* 135 (2000) 525-528.
- <sup>3</sup> C.O. Soares, R.A. Silva, M.D. Carvalho, M.E. Melo Jorge, A. Gomes, C.M. Rangel, M.I. Da Silva Pereira, *Electrochim. Acta* 89 (2013) 106-113.
- <sup>4</sup> S. Royer, H. Alamdar, D. Duprez, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B* 58(2005) 273-288.
- <sup>5</sup> L. Lisi, G. Bagnasco, P. Ciambelli, S. De Rossi, P. Porta, G. Russo, M. Turco, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 176-183.
- <sup>6</sup> N. Tien-Thao, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2006-2019.
- <sup>7</sup> R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine *J. Mol. Catal. A: Chem.* 258 (2006) 22-34.
- <sup>8</sup> S. Royer, F. Bérubé, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A* 282 (2005) 273-284.
- <sup>9</sup> T. Ito, Q. Zhang, F. Saito, *Powder Technol.* 143-144 (2004) 170-173.
- <sup>10</sup> L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos, *Mater. Lett.* 10 (1990) 6-12.
- <sup>11</sup> G. Valderrama, C.U. de Navarro, M. R. Goldwasser, *J. Power Sources* 234 (2013) 31-37.
- <sup>12</sup> A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today* 83 (2003) 199-211.
- <sup>13</sup> L. Li, B.S. Liu, J.W.H. Leung, C.T. Au, A.S.C. Cheung, *Catal. Today* 131 (2008) 533-540.
- <sup>14</sup> G.S. Gallego, F. Mondragon, J-M. Tatibouët, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, *Catal. Today* 133-135 (2008) 200-209.
- <sup>15</sup> M.L. Fontaine, C. Laberty-Robert, F. Ansard, P. Thailades, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1471-1479.
- <sup>16</sup> B. Levasseur, S. Kaliaguine, *J. Solid. State Chem.* 181 (2008) 2953-2963.
- <sup>17</sup> P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo, M. Turco, *Appl. Catal. B.* 24 (2000) 243-253.
- <sup>18</sup> J. Faye, Thèse « Oxydation du phénol en milieu aqueux par le peroxyde d'hydrogène en présence d'oxydes de type pérovskite à base de fer ». Université de Poitiers, Novembre 2007.
- <sup>19</sup> P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 193-203.
- <sup>20</sup> N. Tien-Thao, H. Alamdari, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A* 311 (2006) 204-212.
- <sup>21</sup> L. Bedel, A.C. Roger, C. Estournes, A. Kiennemann, *Catal. Today* 85 (2003) 207-218.
- <sup>22</sup> G. Tilset, H. Fjellvag, A. Kjekshus, *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 271-280.
- <sup>23</sup> M.F.M. Zwinkels, O. Haussner, P.G. Menon, S.G. Jaras, *Catal. Today* 47 (1999) 73-82.

- <sup>24</sup> A. Saikia, T.B. Ballaran, D.J. Frost, *Phys. Earth Planet. Inter.* 173 (2009) 153-161.
- <sup>25</sup> P. Ciambelli, S. Cimino, G. Lasorella, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, *Appl. Catal. B* 37 (2002) 231-241.
- <sup>26</sup> J-M. Gaité, P. Ermakoff, T.H. Allard, J-P.Muller, *Clay Clay Miner.* 45 (1997) 496-505.
- <sup>27</sup> M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981-2017
- <sup>28</sup> A. Zecchina, E.E. Platero, C.O. Arean, *J. Catal.* 107 (1987) 244-247.
- <sup>29</sup> P. Nortier, P. Fourre, *Appl. Catal. A* 61 (1990) 141-160.
- <sup>30</sup> Y. Wu, X. Ni, A. Beaurain, C. Dujardin, P. Granger, *Appl. Catal. B* 125 (2010) 149-157.
- <sup>31</sup> P. Tang, Y. Tong, H. Chen, F. Cao, G. Pan, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 340-343.
- <sup>32</sup> J. Ding, X. Lu, H. Shu, X. Xie, H. Zhang, *Mater. Sci. Eng., B* 171 (2010) 31-34.
- <sup>33</sup> S. Farhadi, F. Siadatnasab, *J. Mol. Catal. A.: Chem.* 339 (2011) 108-116.
- <sup>34</sup> S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Gotoh, *Appl. Catal. A* 356 (2009) 57-63.
- <sup>35</sup> Q. Li, J. Ni, Y. Wu, Y. Du, W. Ding, S. Geng, *J. Rare Earths* 29 (2011) 416-419.
- <sup>36</sup> S. Ponce, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193-205.
- <sup>37</sup> T. Nitadori, S. Kurihara, M. Misono, *J. Catal.* 98 (1986) 221-228.
- <sup>38</sup> R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 55-64.
- <sup>39</sup> G. Vovk, X. Chen, C.A. Mims, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2445-2454.
- <sup>40</sup> J. Faye, A. Baylet, M. Trentesaux, S. Royer, F. Dumeignil, D. Duprez, S. Valange, J.M. Tatibouët, *Appl. Catal. B* 126 (2012) 134-143.
- <sup>41</sup> P.A.W. Van der Heide, *Surf. Interface Anal.* 33 (2002) 414-425.
- <sup>42</sup> N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1521-1529.
- <sup>43</sup> C.R. Clayton, Y.C. Lu, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2465-2473.
- <sup>44</sup> B. Stypula, J. Stoch, *Corros. Sci.* 36 (1994) 2159-2167.
- <sup>45</sup> M.P. Rosynek, D.T. Magnuson, *J. Catal.* 48(1977) 417-421.
- <sup>46</sup> S. Valange, A. Beauchaud, J. Barrault, Z. Gabelica, M. Daturi, F. Can, *J. Catal.* 251 (2007) 113-122.
- <sup>47</sup> O.V. Manoilova, S.G. Podkolzin, B. Tope, J. Lercher, E.E. Stangland, J.M. Goupil, B.M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15770-15781.
- <sup>48</sup> A.V.Kucherov, D.E. Doronkin, A.Y. Stakheev, A.L. Kustov, M. Grill. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* 325 (2010) 73-78.
- <sup>49</sup> R. Stößer, M. Nofz, M. Feist, G. Scholz, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 652-664.

- <sup>50</sup> T. Kida, A. Yamasaki, K. Watanabe, N. Yamazoe, K. Shimano, J. Solid State Chem. 183 (2010) 2426-2431.
- <sup>51</sup> E. Traversa, P. Nunziante, M. Sakamoto, Y. Sadaoka, R. Montanari, Mater. Res. Bull. 33 (1998) 673-681.
- <sup>52</sup> P. Porta, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, L. Lisi, M. Turco, J. Solid State Chem. 146 (1999) 291 – 304.
- <sup>53</sup> Y. Chen, J. Hu, S. Fang, Z. Han, M. Zhao, Z. Wu, X. Liu, H. Qin, Sens. Actuators, A. 139 (2009) 407-410
- <sup>54</sup> Z. Li, M. Meng, Q. Li, Y. Xie, T. Hu, J. Zhang, Chem. Eng. 164 (2010) 98-105
- <sup>55</sup> J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, Appl. Catal. B 91 (2009) 596-604.
- <sup>56</sup> S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, Appl. Catal. A 209 (2001) 345-358.
- <sup>57</sup> K. Tabata, Y. Hirano, E. Suzuki, Appl. Catal. A 170 (1998) 245-254.
- <sup>58</sup> H.X. Dai, C.F. Ng, C.T. Au, J. Catal. 189 (2000) 52-62.
- <sup>59</sup> D. Briggs, M.P. Seah, John WILEY & SONS. Vol 1 2<sup>nd</sup> éd. 1993.
- <sup>60</sup> J. Yuan, H. Dai, L.Zhang, J. Deng, Y. Liu, H. Zhang, H. Jiang, H. He, Catal. Today 175 (2011) 209-215.
- <sup>61</sup> N. Tien-Thao, M.H. Zahedi-Niaki, H. Alamdari, S. Kaliaguine, Appl. Catal. A 326 (2007) 152-163.
- <sup>62</sup> D.L. Hoang, T.T. Hang Dang, J. Engeldinger, M. Schneider, J. Radnik, M. Richter, A. Martin, J. Solid State Chem. 184 (2011) 1915-1923.
- <sup>63</sup> N. Tien-Thao, H. Alamdari, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, Appl. Catal. A 311 (2006) 204-212.
- <sup>64</sup> U. Oemar, P.S. Ang, K. Hidajat, S. Kawi, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 5525-5534.

# Chapitre 4 : Tests Catalytiques

---



Ce quatrième chapitre présente les performances catalytiques de chaque série de catalyseurs en conditions anhydres, mais également en présence d'un mélange éthanol /eau, ainsi qu'un test de stabilité. Ce chapitre se limite volontairement à la description des résultats qui seront ensuite corrélés aux caractérisations dans la discussion du chapitre 5.

Les conditions des tests catalytiques sont les suivantes : températures de réaction de 300, 350, 375 et 400°C sous un flux d'éthanol à 8,5% molaire dans l'hélium et une vitesse linéaire de 1125 h<sup>-1</sup>. L'ensemble des résultats catalytiques (conversions et sélectivités à chaque température) obtenus sur les diverses séries de pérovskite est regroupé dans un tableau en annexe (Annexe sous forme de fascicule indépendant) mais quelques données chiffrées sont reportées dans la suite de ce chapitre.

### A/ Pérovskite de type LaBO<sub>3</sub> (B = Ni, Mn, Fe, Co ou Cr)

Dans un premier temps, nous présentons les conversions en fonction de la température. Ensuite, nous donnons les sélectivités en différents produits de réaction à iso-conversion. L'annexe I (fascicule indépendant) regroupe l'ensemble des performances catalytiques pour la série LaBO<sub>3</sub>.

En préambule, notons que nous ne reportons qu'une seule valeur pour l'oxyde mixte à base de nickel (conversion de 3,5% à 300°C). En effet, dès 350°C le réacteur est sujet à une surpression très importante due à la formation de cokes ou de nanotubes de carbone<sup>1</sup> sur le solide qui obstruent le passage des gaz. Plusieurs tentatives ont été réalisées aboutissant toutes au même constat, le catalyseur au Ni formant massivement des cokes dès que l'on augmente la température.

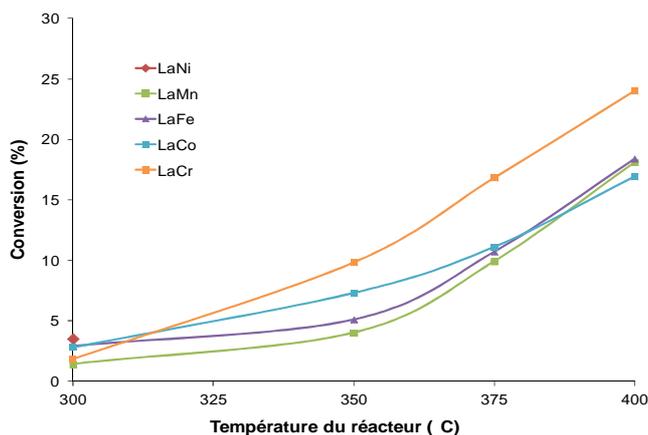


Figure 1 : Conversion d'éthanol en fonction de la température pour la série  $\text{LaBO}_3$ .

La conversion d'éthanol augmente avec la température pour l'ensemble des échantillons de la série (Figure 1), aucun phénomène de désactivation n'étant observé sur les catalyseurs autres que le catalyseur au Ni. Le maximum de conversion est atteint à la température la plus élevée étudiée ici, soit  $400^\circ\text{C}$ , et varie entre 16,8 et 24,0% pour la cobaltite et la chromite, respectivement. Cette température est la température maximale que l'on peut atteindre avec notre dispositif.

La Figure 2 donne les sélectivités en produits en fonction de la température sur le catalyseur  $\text{LaFeO}_3$ , afin d'étudier plus en détail l'influence de ce paramètre. Ce catalyseur a été choisi car il montre une plus large distribution en produits, ce qui va permettre d'observer, de manière claire, l'influence de la modulation de la formulation des pérovskites dans les prochaines séries sur l'orientation des sélectivités en se basant sur un catalyseur relativement peu sélectif au départ, mais présentant la capacité de former un large spectre de produits potentiels. Nous allons décrire ici en détail l'ensemble des produits formés que nous avons rencontré, mais dans la suite du manuscrit les produits minoritaires observés lors des tests catalytiques seront regroupés dans une catégorie intitulée « Autres » afin de ne pas alourdir inutilement le document.

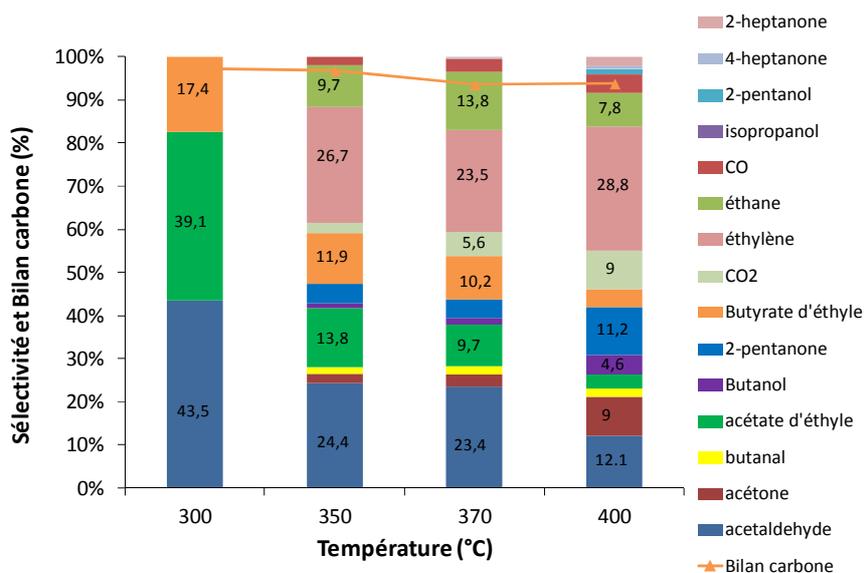


Figure 2 : Sélectivités en produits formés et bilan carbone en fonction de la température pour le catalyseur LaFeO<sub>3</sub>.

Nous allons tout d'abord classer les produits de réaction en deux catégories, à savoir les produits issus de la réaction de Guerbet et les produits provenant de réactions compétitives :

**Produits de la réaction de Guerbet :** Les produits majoritaires observés issus de la réaction de Guerbet sont l'acétaldéhyde, le butanal et, bien entendu, le produit final de la réaction, à savoir le *n*-butanol. On observe également quelques traces d'intermédiaires réactionnels tels que le 3-hydroxybutanal ou le but-2-éнал. Les schémas réactionnels afférents seront détaillés dans le chapitre suivant ;

**Produits de réactions compétitives :** Les autres produits formés sont tous issus de réactions entrant en compétition avec la réaction de Guerbet, à savoir l'éthylène, l'éthane, l'acétate d'éthyle (AE), le butyrate d'éthyle (B<sub>ut</sub>E), et l'acétone. La formation de l'acétone entraîne en cascade la production d'un ensemble de molécules telles que l'isopropanol, le CO, le CO<sub>2</sub>, la 2-pentanone, le 2-pentanol, la 2-heptanone et la 4-heptanone selon des schémas réactionnels qui seront conjecturés dans le chapitre 5.

Comme le montre la Figure 2, la sélectivité en produits varie fortement avec la température de réaction :

A 300°C, seuls 3 produits sont observés : l'acétaldéhyde, issu de la déshydrogénation de l'éthanol, ainsi que les esters qui sont l'acétate d'éthyle et le butyrate d'éthyle qui peuvent être issus de divers types de réactions sur des sites actifs de natures différentes, ce qui sera discuté en détails dans chapitre 5 .

Lorsque la température augmente, la distribution en produits devient plus hétérogène. En effet, la montée en température conduit à une diminution significative de la production des esters susmentionnés qui deviennent des produits minoritaires à 400°C avec une sélectivité propre inférieure à 4%. La sélectivité en acétaldéhyde chute également avec l'augmentation de la température car ce dernier devient plus réactif sous l'effet de la température, ce qui permet ainsi la formation d'autres produits, la réaction de Guerbet pouvant ainsi se développer selon son schéma séquentiel décrit dans le chapitre 1. En effet, à 350°C apparaissent le butanal et le butanol, toutefois en très faibles quantités (1,5 et 1 %, respectivement). La sélectivité en butanol augmente avec la température de 1 à 4,6% entre 350 et 400°C, alors que celle du butanal reste constante ( $\approx 2\%$ ).

A 350°C, on observe aussi de l'acétone, dont la formation est accompagnée de celle de monoxyde et/ou de dioxyde de carbone. Selon Bussi *et coll.*<sup>2</sup>, ce composé peut être produit selon plusieurs chemins réactionnels à partir d'éthanol. Les sélectivités en acétone et 2-pentanone augmentent avec la température jusqu'à 9,0 et 11,2% respectivement à 400°C, alors que l'on n'observe que très peu de 2-pentanol (1%).

Trois autres composés sont également formés par réaction à partir d'acétone : le 2-propanol et deux cétones à sept carbones (2-heptanone et 4-heptanone). Ces trois molécules ne sont formées qu'à la température de réaction la plus élevée de ces travaux, *i.e.* 400°C, en quantités minime ( $S_{2\text{-propanol}} : 0,2\%$  ;  $S_{\text{heptanones}} : 2,9\%$ ). Ceci montre que l'obtention de molécules à haut poids moléculaire est possible en augmentant sensiblement la température de réaction afin d'activer les molécules les plus « réfractaires ».

Finalement, on observe aussi de l'éthylène produit par déshydratation de l'éthanol. L'éthylène peut être formé selon divers mécanismes (cf. chapitre 5). Ce produit de réaction représente une sélectivité importante d'environ 26,3%, et l'éthane

issu de son hydrogénation représente une sélectivité d'environ 10%. On notera que le bilan carbone (BC) compris entre 94 et 97% suggère une identification/quantification satisfaisante des nombreux produits de réaction.

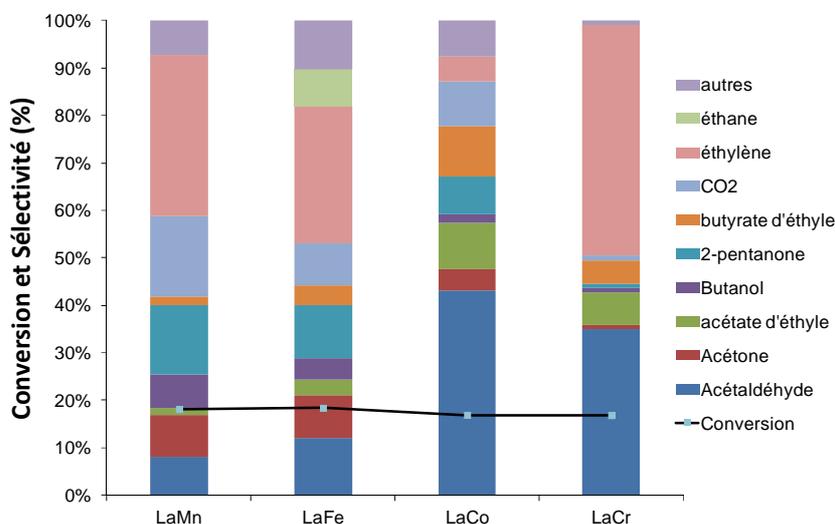


Figure 3 : Sélectivités en produits formés à isoconversion de 17,6% ± 0.8% pour la série LaBO<sub>3</sub>.

Pour l'ensemble de ces oxydes mixtes, le taux de conversion choisi pour la Figure 3 correspond à la conversion maximale obtenue à 400°C (*env.* 18%), excepté pour l'échantillon LaCr qui atteint cette valeur à 375°C. Dans le cas de la pérovskite à base de nickel, les produits formés à 300°C sont principalement l'acétaldéhyde, l'AE et le B<sub>ut</sub>E à l'instar des autres catalyseurs de la série.

Pour la pérovskite à base de chrome, la distribution est moins hétérogène que pour les autres catalyseurs. En effet, à 375°C, on observe deux produits largement majoritaires, à savoir l'acétaldéhyde (34,9%) et l'éthylène (48,6%). Les sélectivités en AE et B<sub>ut</sub>E sont de 7 et 4,9% respectivement, et les autres produits de réaction ne sont présents qu'en très faibles quantités (sélectivité de moins de 1%).

La cobaltite, quant à elle, présente tout comme la pérovskite LaCrO<sub>3</sub> une sélectivité en acétaldéhyde élevée (43,1%), avec des sélectivités plus modérées en AE (9,8%) et B<sub>ut</sub>E (10,5%). Cependant, on observe une sélectivité en éthylène nettement inférieure (seulement 5,3%) – donc avec des propriétés de déshydratation intramoléculaire moins efficaces – mais aussi la présence d'acétone et de ses produits dérivés (*isopropanol*, 2-pentanone, 2-pentanol et les deux heptanones *sus-*mentionnées) en quantités non-négligeables, souvent supérieures à 5%. On

remarque aussi la présence de *n*-butanol, produit final de la réaction de Guerbet, en faible quantité (1,8%).

Enfin, les pérovskites à base de fer et de manganèse présentent une distribution en produits de réaction beaucoup plus hétérogène, comme l'illustre la Figure 3. Toutefois, on peut noter une propension marquée à la formation d'éthylène avec des sélectivités de 33,9 et 28,8% pour LaMn et LaFe respectivement. Cependant, la différence la plus notable entre l'oxyde mixte à base de fer et les autres échantillons consiste en sa capacité à transformer une partie de l'éthylène en éthane par hydrogénation. C'est également en présence des catalyseurs à base de manganèse et de fer que l'on observe la sélectivité la plus importante en *n*-butanol avec 7 et 4,6%, respectivement.

Dans le Tableau 1, nous donnons le rendement en *n*-butanol ( $Y_{Butanol}$ ), en produits issus du schéma réactionnel de Guerbet ( $Y_{Guerbet}$ ) et en produits issus de toutes les autres réactions compétitives ( $Y_{Comp}$ ) à iso-conversion et à 400°C.

Tableau 1 : Rendement en butanol, des produits en Guerbet, et en produits de réactions compétitives à iso-conversion et à 400°C.

Catalyseur	Iso-conversion			A 400°C		
	$Y_{Butanol}$	$Y_{Guerbet}$	$Y_{Comp}$	$Y_{Butanol}$	$Y_{Guerbet}$	$Y_{Comp}$
LaFe	0,90	3,42	15,16	*	*	*
LaMn	1,27	2,91	15,22	*	*	*
LaCo	0,30	8,00	8,80	*	*	*
LaCr	0,13	6,13	10,8	0,31	8,54	15,5

\*Température iso-conversion = 400°C.

Les catalyseurs LaFe et LaMn sont respectivement trois et quatre fois plus productif en *n*-butanol que l'échantillon à base de cobalt, lui-même trois fois plus productif que la chromite. On peut d'ailleurs observer un comportement différent à 400°C concernant le rendement en produits de Guerbet, lequel est nettement supérieur sur la cobaltite et la chromite (8% et 8,5%). Cette tendance s'explique par la forte sélectivité en acétaldéhyde sur ces deux échantillons. Le rendement élevé en produits de réactions compétitives sur LaFe, LaMn et LaCr est dû à la forte sélectivité en éthylène avec respectivement 28,8%, 33,9% et 49,6% à 400°C.

Nous avons décidé de baser la suite de notre étude sur la pérovskite à base de fer car les résultats catalytiques donnent un rendement en butanol égal à 0,9% (2<sup>nd</sup> catalyseur le plus productif après la manganite) mais aussi un rendement en produits de Guerbet supérieur à celui observé sur la manganite.

## B/Pérovskites de type $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ avec $x = 0,1$ et $0,2$

Dans cette série de catalyseurs, une fraction du fer a été remplacée par de l'aluminium afin d'étudier l'influence de l'apport de fonctions acides sur l'activité catalytique. La Figure 4 présente la conversion d'éthanol en fonction de la température selon le taux de substitution du fer.

Nous observons, de manière similaire aux résultats précédents, une augmentation de la conversion avec l'augmentation de la température de réaction. On peut également noter que le fait d'introduire de l'aluminium diminue significativement l'activité des catalyseurs pour la réaction de Guerbet. En effet, la conversion d'éthanol à 400°C chute de 18,6% sans aluminium à 12,8 et 11,5% pour les échantillons  $\text{LaFeAl}_{0,1}$  et  $\text{LaFeAl}_{0,2}$ , respectivement.

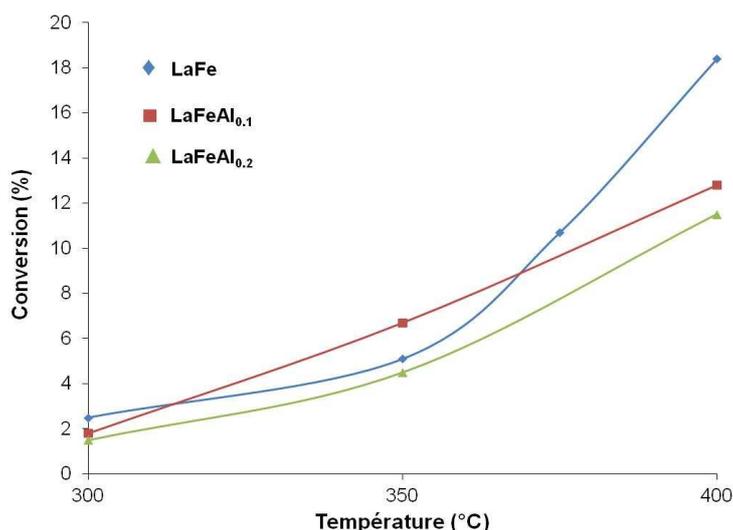


Figure 4 : Conversion d'éthanol en fonction de la température pour la série  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ .

L'ensemble des performances catalytiques des catalyseurs de cette série est reporté dans l'annexe II (fascicule indépendant). L'évolution des sélectivités en produits de réaction en fonction de la température sur le solide  $\text{LaFe}_{0,9}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  est représentée sur le graphique suivant (Figure 5).

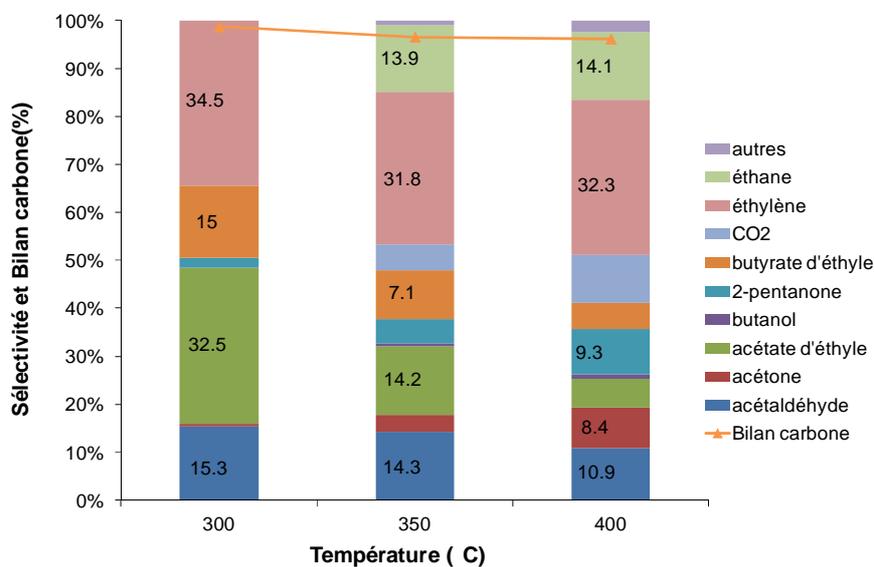


Figure 5 : Sélectivités en produits de réaction en fonction de la température pour l'échantillon  $\text{LaFeAl}_{0,2}$ .

Sur la Figure 5, on note une distribution en produits très différente lors de l'insertion d'aluminium dans la formulation de la pérovskite en comparaison avec la référence LaFe (Figure 2). A 300°C, l'apparition de nouveaux produits de réaction est observée par rapport à ceux obtenus avec LaFe à la même température. Les différences les plus notables sont la présence d'acétone, de 2-pentanone et d'éthylène à basse température. L'acétone et la 2-pentanone sont présentes en faible quantité, mais l'éthylène, qui est formé à plus haute température sur le LaFe, est ici créé en quantité très importante (34,5%) traduisant ainsi l'effet des sites acides apportés par l'introduction d'atomes d'aluminium. Les autres produits formés à 300°C sont les mêmes que sur le solide LaFe, *i.e.* acétaldéhyde, AE et  $\text{B}_{\text{ut}}\text{E}$ . Les esters AE et  $\text{B}_{\text{ut}}\text{E}$  sont toujours formés en quantités importantes, 32,5 et 15% respectivement, mais la sélectivité en acétaldéhyde est bien inférieure avec juste 15,3% contre 43,5% pour la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$ .

Avec l'augmentation de la température, on observe une évolution assez similaire entre le LaFe et le catalyseur contenant de l'aluminium : les sélectivités en esters

diminuent (AE : 6,2% et B<sub>ut</sub>E : 5,5% à 400°C) tout comme celle de l'acétaldéhyde, alors que celles de l'acétone et de la 2-pentanone augmentent fortement jusqu'à une valeur d'environ 10%. Une augmentation simultanée de la sélectivité en dioxyde de carbone et en acétone est également observée avec l'augmentation de la température de réaction. Enfin, on remarque aussi qu'une quantité significative d'éthane est produite à partir de 350°C. Le *n*-butanol en revanche n'est présent qu'en quantités négligeables avec une sélectivité n'atteignant que 1,8% à 400°C.

La Figure 6 ci-après représente les sélectivités observées à *iso*-conversion sur la série LaFe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

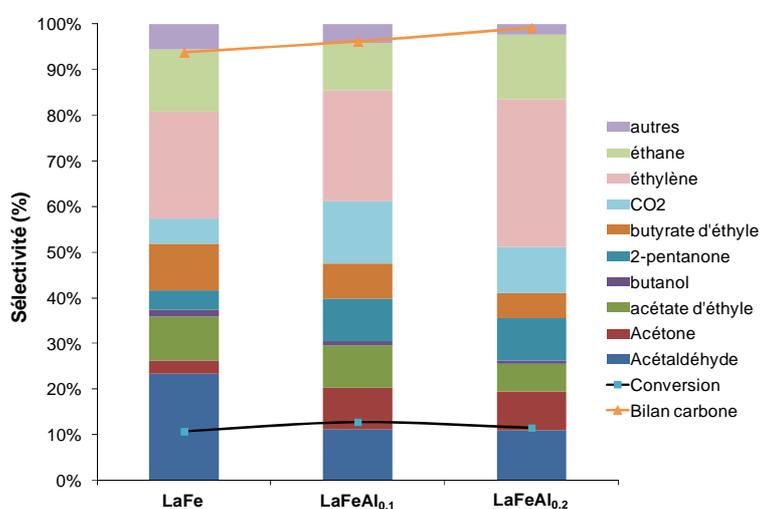


Figure 6 : Sélectivité des produits à *iso*-conversion de 12% ± 1% pour la série LaFe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

La conversion des échantillons contenant de l'aluminium atteint 12% à 400°C (Figure 4) tandis que la pérovskite LaFe nécessite une température de réaction inférieure pour atteindre une conversion comparable (11% à 375°C). A *iso*-conversion, la substitution du fer par de l'aluminium influe fortement sur les sélectivités. La sélectivité en acétaldéhyde est divisée par 2 lorsque l'on introduit 10% d'aluminium et continue à chuter lorsque la teneur en Al augmente. On note aussi que le produit final de la réaction de Guerbet, le *n*-butanol, n'est formé qu'en très faibles quantités en présence d'aluminium. Les esters sont présents en moindre quantité en présence d'aluminium dans le catalyseur, ce dernier semblant 'inhiber' leur formation.

Au contraire de ce qui est observé pour la production d'acétaldéhyde, les productions d'acétone, de 2-pentanone et de CO<sub>2</sub> sont nettement supérieures sur les catalyseurs substitués à l'aluminium. En effet, la sélectivité en acétone augmente de 3% à 9% entre LaFe et LaFeAl<sub>0,2</sub>. En outre, la hausse de la teneur en aluminium affecte également la sélectivité en éthylène qui dépasse les 34% pour l'échantillon LaFeAl<sub>0,2</sub>.

Avant de poursuivre l'étude de la basicité sur la prochaine série de pérovskite, nous allons discuter des rendements obtenus en *n*-butanol, en produits présents dans le mécanisme de Guerbet et en produits issus de réactions compétitives à *iso*-conversion et à température maximale sur les solides LaFe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

Tableau 2 : Rendement en *n*-butanol, en produits de Guerbet, en produits de réactions compétitives à *iso*-conversion et à 400°C.

Catalyseur	<i>iso</i> -conversion			A 400°C		
	<i>Y</i> <sub>Butanol</sub>	<i>Y</i> <sub>Guerbet</sub>	<i>Y</i> <sub>Comp</sub>	<i>Y</i> <sub>Butanol</sub>	<i>Y</i> <sub>Guerbet</sub>	<i>Y</i> <sub>Comp</sub>
LaFe	0,17	2,88	7,82	0,90	3,42	15,16
LaFeAl <sub>0,1</sub>	0,12	1,70	10,8	*	*	*
LaFeAl <sub>0,2</sub>	0,07	1,40	10,1	*	*	*

\*Température *iso*-conversion = 400°C .

Dans le Tableau 2, nous observons une nette différence entre les rendements en produits issus de la réaction de Guerbet et ceux issus de réactions compétitives en fonction de la quantité d'aluminium insérée dans l'échantillon. En effet, le rendement *Y*<sub>comp</sub> est de 7,8% pour la référence, tandis qu'il est supérieur à 10% sur les deux solides contenant de l'aluminium. Cela signifie, que l'insertion d'aluminium dans la structure pérovskite favorise les réactions compétitives, ce qui est notamment observé à travers la hausse de la production d'éthylène, d'acétone et de CO<sub>2</sub>. Cette évolution est encore plus marquée lorsque l'on examine le rendement *Y*<sub>Guerbet</sub> qui chute de 3,4% pour la référence, à 1,7 et 1,4% pour les solides contenant de l'aluminium. Finalement, nous observons une évolution linéaire inverse du rendement en *n*-butanol avec le taux de substitution *x* à *iso*-conversion (Figure 7).

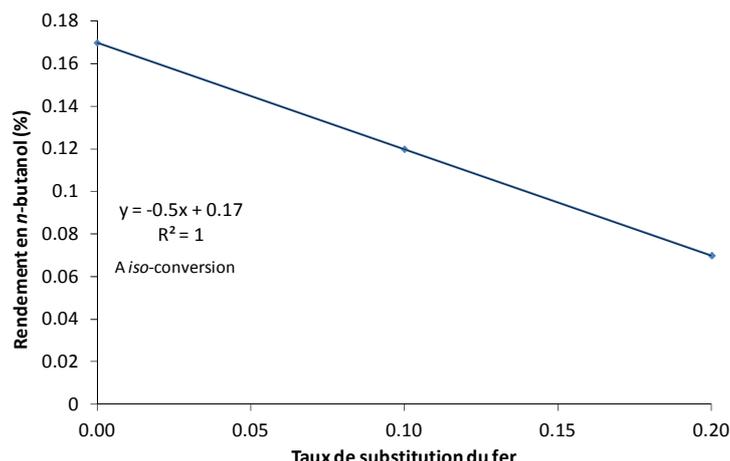


Figure 7 : Rendement en *n*-butanol à *iso*-conversion en fonction de la quantité d'aluminium introduit dans la pérovskite de type  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ .

Le chapitre 5 va mettre en lumière les corrélations entre les propriétés physico-chimiques de ces catalyseurs et leur réactivité décrite ci-dessus.

### C/Pérovskites de type $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ , avec $x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,8$ et 1

Comme il a été montré dans le chapitre précédent, partie C, les pérovskites non-stœchiométriques par excès de cation A - dans notre cas de lanthane – ont des propriétés physico-chimiques très différentes de celles de la pérovskite stœchiométrique  $\text{LaFeO}_3$ , ce qui laisse présager des propriétés catalytiques tout autant différentes comme nous allons le voir dans cette partie.

Sur la Figure 8, l'influence de l'ajout de lanthane sur la conversion est représentée. Cette dernière augmente sous l'effet de la température et le maximum est atteint à la température maximale étudiée, *i.e.* 400°C. L'introduction de lanthane en excès multiplie par 3, voire 4 la conversion à basse température. En effet, à 300°C la conversion des échantillons contenant du lanthane est de 10%  $\pm$  2% contre environ 3% pour  $\text{LaFe}$ . A l'exception de l'oxyde mixte  $\text{La}_{1,1}\text{Fe}$ , la conversion croît en fonction de  $x$  jusqu'à 350°C. Cependant, à 400°C, l'ordre des conversions observé à basse température ( $\text{LaFe} < \text{La}_{1,5}\text{Fe} < \text{La}_{1,3}\text{Fe} < \text{La}_{1,8}\text{Fe} < \text{La}_2\text{Fe} < \text{La}_{1,1}\text{Fe}$ ) est modifié ( $\text{LaFe} < \text{La}_{1,1}\text{Fe} < \text{La}_{1,5}\text{Fe} < \text{La}_{1,8}\text{Fe} < \text{La}_2\text{Fe} < \text{La}_{1,3}\text{Fe}$ ). La conversion la plus élevée, d'environ 31%, est observée sur les échantillons  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  et  $\text{La}_2\text{Fe}$ .

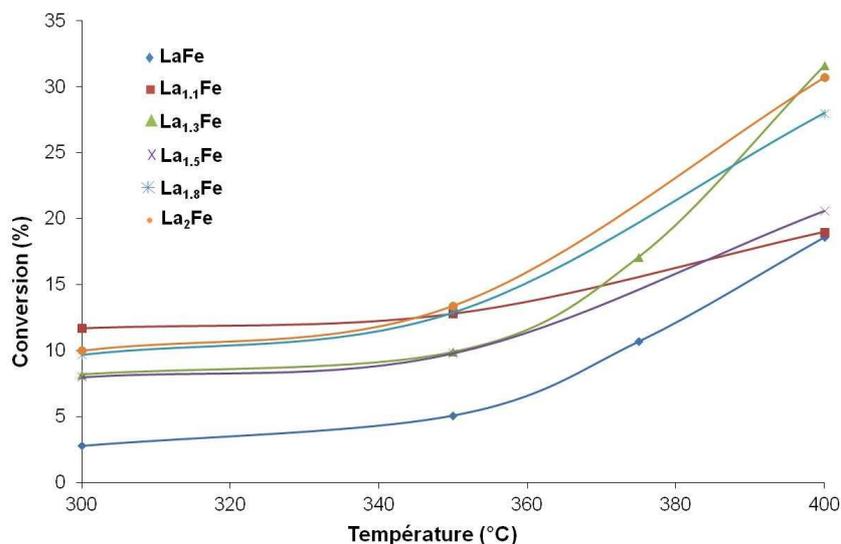


Figure 8 : Conversion d'éthanol en fonction de la température pour la série  $La_{1+x}FeO_3$ .

L'ensemble des performances catalytiques est rapporté dans l'annexe III (fascicule indépendant). Pour étudier la distribution des produits de réaction en fonction de la température, nous avons choisi d'exemplifier cette dernière sur le catalyseur le plus actif, à savoir  $La_{1,3}Fe$  (Figure 9).

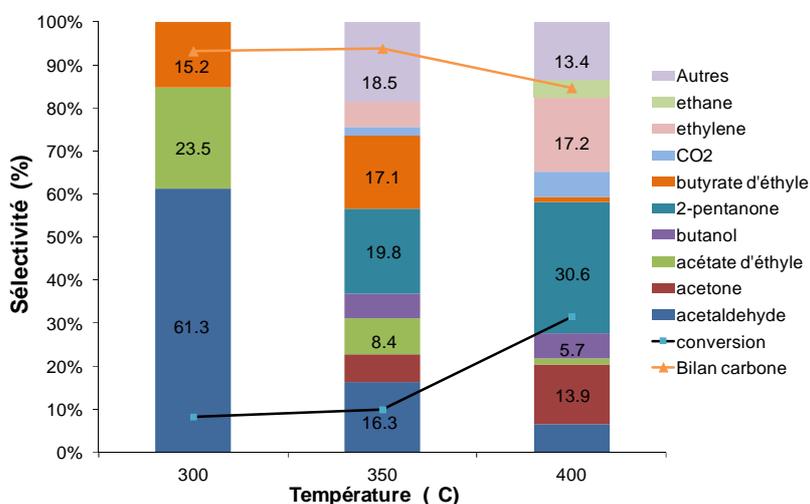


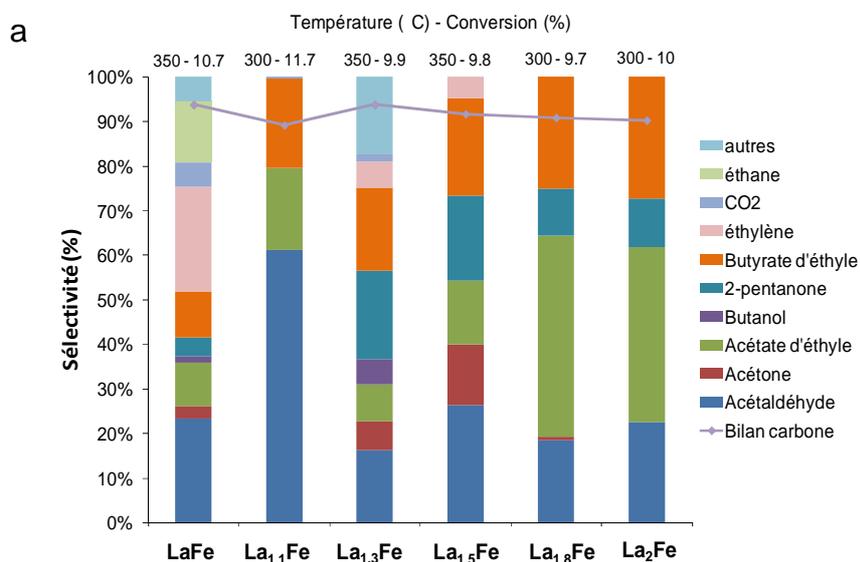
Figure 9 : Sélectivité des produits en fonction de la température pour  $La_{1,3}Fe$ .

A 300°C, on observe la formation des mêmes produits que pour le catalyseur mère, c'est-à-dire de l'acétaldéhyde et les esters : acétate d'éthyle (AE) et butyrate d'éthyle ( $B_{ut}E$ ). Toutefois, on peut noter une sélectivité particulièrement orientée vers l'acétaldéhyde (plus de 60%). Comme il a déjà pu être montré pour les deux séries de catalyseurs précédentes, une augmentation de la température entraîne une

modification radicale de la distribution en produits. Dès 350°C, l'acétaldéhyde et les esters sont présents en moindre quantités. Plus précisément, la sélectivité en acétaldéhyde diminue au profit de la sélectivité en acétone, et, de manière plus importante, en 2-pentanone (19,8% à 350°C), toutes deux vraisemblablement issues de réactions secondaires consommant de l'acétaldéhyde. La production de 2-pentanone pourrait sans doute être nettement supérieure si ce dernier n'était pas à son tour transformé pour former d'autres produits (2-pentanol, 2-heptanone et 4-heptanone). L'alcool issu de l'hydrogénation de la 2-pentanone, le 2-pentanol, est la seule molécule entrant dans la catégorie « autres » à 350°C, avec une sélectivité de 18,5% qui diminue à 4% à 400°C.

Il faut aussi souligner que l'augmentation de la sélectivité en *n*-butanol est observée pour la première fois en modulant les propriétés physico-chimiques des matériaux. C'est sur cet échantillon, le La<sub>1,3</sub>Fe, que le meilleur rendement en *n*-butanol est obtenu, soit 1,8% à 400°C (Tableau 3).

Les Figure 10a et b comparent l'activité des catalyseurs de la série à *iso*-conversion mais aussi à 400°C (conversion d'éthanol maximale) afin de mieux visualiser l'influence de la température sur la distribution des produits.



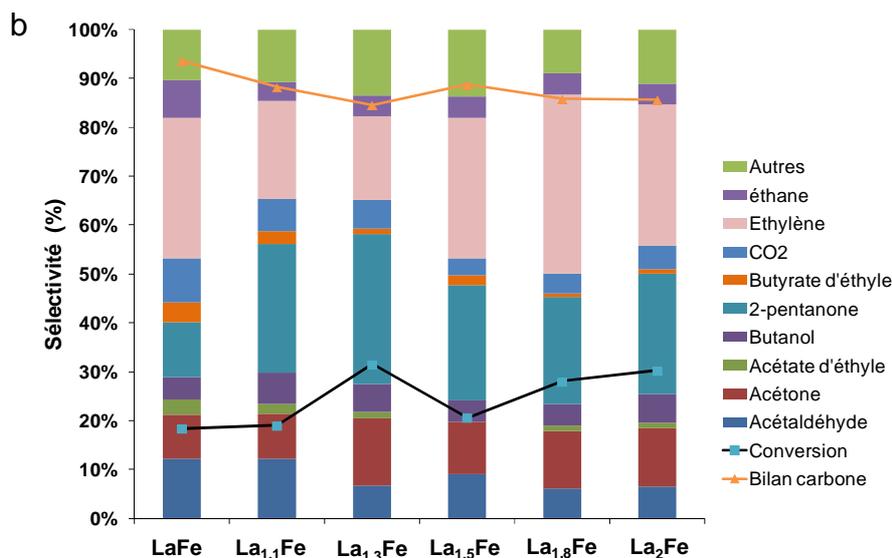


Figure 10 : Sélectivité des produits a) à isoconversion de  $10,7\% \pm 1\%$  ; b) à 400°C ou conversion maximale pour la série  $La_{1+x}FeO_3$ .

La conversion choisie pour comparer les catalyseurs entre eux est d'environ 11%, et, à la différence des autres séries d'échantillons, cette valeur est atteinte à des températures plus basses 300 ou 350°C. Le bilan carbone obtenu à iso-conversion est d'environ 90%, ce qui correspond à une valeur encore acceptable pour l'interprétation des tests.

A iso-conversion (Figure 10a), pour  $x = 0,1$ , la quantité d'acétaldéhyde augmente fortement à 61,6%, mais elle baisse de manière significative lorsque  $x > 0,1$ . La sélectivité en acétaldéhyde devient alors proche de celle du  $LaFeO_3$ , soit environ 20%. A l'exception du  $La_{1,1}Fe$ , tous des échantillons produisent de la 2-pentanone en proportions nettement supérieures à celle observée sur la pérovskite stœchiométrique, ce produit étant formé à hauteur de 19,8% sur le  $La_{1,3}Fe$  et de 18,9% sur le  $La_{1,5}Fe$ . Ces deux catalyseurs produisent également de l'acétone en quantités non-négligeables avec 6,4 et 13,6%, respectivement. Ceux sont les seuls solides qui forment de manière significative ce composé.

On notera aussi la forte sélectivité en acétate d'éthyle sur les 2 catalyseurs les plus chargés en lanthane, atteignant plus de 25%. Deux spécificités restent encore à souligner quant aux résultats présentés dans la Figure 10a : la première réside dans le fait que seuls les échantillons avec  $x = 0$  et 0,3 forment du butanol à 1,5 et 6% de sélectivité. La seconde est la diminution, voire la disparition, de l'éthylène comme produit de réaction lorsque le lanthane est introduit en excès. Grâce aux expériences

sur les séries précédentes, nous savons que ce composé est généralement formé à des températures plus élevées. C'est pourquoi sur cette série la sélectivité en produits est également représentée non pas à *iso*-conversion, mais à conversion maximale à 400°C, sur la Figure 10b.

A 400°C (Figure 10b), on notera tout d'abord que le bilan carbone oscille autour de 90% en fonction des catalyseurs. On peut remarquer l'apparition d'éthylène en quantités importantes pour la totalité des catalyseurs alors qu'il n'apparaissait pas à basse température. Toutefois, sa sélectivité diminue avec  $x$  jusqu'à  $x = 0,3$ , puis augmente de nouveau pour  $x = 0,5$  et  $0,8$  avant de diminuer de nouveau pour le  $\text{La}_2\text{Fe}$ . Le produit majoritairement formé est la 2-pentanone dont la sélectivité évolue de manière inverse à celle de l'éthylène et atteint un maximum de 31% pour le catalyseur  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ . Les esters EA et  $\text{B}_{\text{ut}}\text{E}$  représentent des sélectivités très faibles lorsque l'échantillon contient un excès de lanthane. Enfin, on note aussi l'augmentation de la sélectivité en *n*-butanol par rapport à la pérovskite stœchiométrique, avec un maximum de 6% pour l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ .

A présent, nous allons discuter des résultats catalytiques en termes de rendement en *n*-butanol, en produits issus du schéma réactionnel de Guerbet et en produits issus de réactions compétitives à *iso*-conversion et à 400°C sur les solides  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$  (Tableau 3).

Tableau 3 : Rendement en *n*-butanol, en produits de Guerbet, en produits de réactions compétitives à *iso*-conversion et à 400°C.

Catalyseur	<i>iso</i> -conversion			A 400°C		
	$Y_{\text{Butanol}}$	$Y_{\text{Guerbet}}$	$Y_{\text{Comp}}$	$Y_{\text{Butanol}}$	$Y_{\text{Guerbet}}$	$Y_{\text{Comp}}$
<b>LaFe</b>	0,17	2,88	7,82	0,90	3,42	15,2
<b>La<sub>1,1</sub>Fe</b>	0,00	7,20	4,49	1,24	3,97	15,1
<b>La<sub>1,3</sub>Fe</b>	0,56	2,18	7,72	1,80	3,92	27,7
<b>La<sub>1,5</sub>Fe</b>	0,00	2,58	7,22	0,93	2,93	17,7
<b>La<sub>1,8</sub>Fe</b>	0,00	1,80	7,91	1,20	3,02	25,0
<b>La<sub>2</sub>Fe</b>	0,00	2,26	7,74	1,80	3,90	26,8

Le rendement en *n*-butanol à *iso*-conversion est nul ou négligeable sur l'ensemble des solides à part pour  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  (0,6%) à cause de la basse température à laquelle est étudié l'*iso*-conversion (300°C pour les solides  $\text{La}_{1,1}\text{Fe}$ ,  $\text{La}_{1,8}\text{Fe}$ ,  $\text{La}_2\text{Fe}$  et 350°C pour les solides  $\text{LaFe}$ ,  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  et  $\text{La}_{1,5}\text{Fe}$ ). Ensuite, si nous éliminons le catalyseur

La<sub>1,1</sub>Fe, nous n'observons pas de différence significative concernant les rendements  $Y_{Guerbet}$  ( $\approx 2\%$ ) et  $Y_{Comp}$  ( $\approx 7,5\%$ ). Si l'on regarde les rendements à 400°C, deux catalyseurs présentent le rendement le plus élevé en *n*-butanol de 1,8% (La<sub>1,3</sub>Fe et La<sub>2</sub>Fe). Ce sont ces mêmes catalyseurs qui possèdent les rendements les plus hauts pour les produits issus de réactions compétitives avec environ 27%, à cause de leurs fortes sélectivités en acétone et 2-pentanone, notamment.

Pour la suite des tests catalytiques, la formulation du catalyseur présentant la meilleure réactivité, La<sub>1,3</sub>Fe, a servi de base pour l'étude.

### D/ Pérovskites de type La<sub>1,3</sub>Fe<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>3</sub> avec B = Co, Cu et x = 0,1, 0,2 ; B = Ni et x = 0,01, 0,05

Nous avons étudié la modification des propriétés oxydo-réductrices, acides et basiques sur les trois familles de pérovskites précédentes et nous allons maintenant nous intéresser à l'apport de propriétés hydrogénantes et déshydrogénantes par substitution du fer. Le cobalt (déshydrogénant) a été choisi pour sa forte sélectivité en acétaldéhyde (Figure 3) sous la forme de LaCoO<sub>3</sub>. Ainsi, en insérant le cobalt dans la structure pérovskite LaFe, nous devrions augmenter la sélectivité en acétaldéhyde qui pourra être converti en produit de Guerbet majoritairement grâce à la phase LaFeO<sub>3</sub>. Le cuivre et le nickel ont été sélectionnés pour leurs propriétés hydrogénantes.<sup>3,4,5,6</sup> Le nickel a été introduit en quantités plus faibles car, comme expliqué dans le chapitre 3, ses propriétés hydrogénantes sont beaucoup plus importantes que celles du cuivre, mais aussi à cause de sa prédisposition à former du coke, comme il a pu être observé dans la partie A.

Sur la Figure 11, la conversion est présentée en fonction de la température pour l'ensemble des catalyseurs de la série.

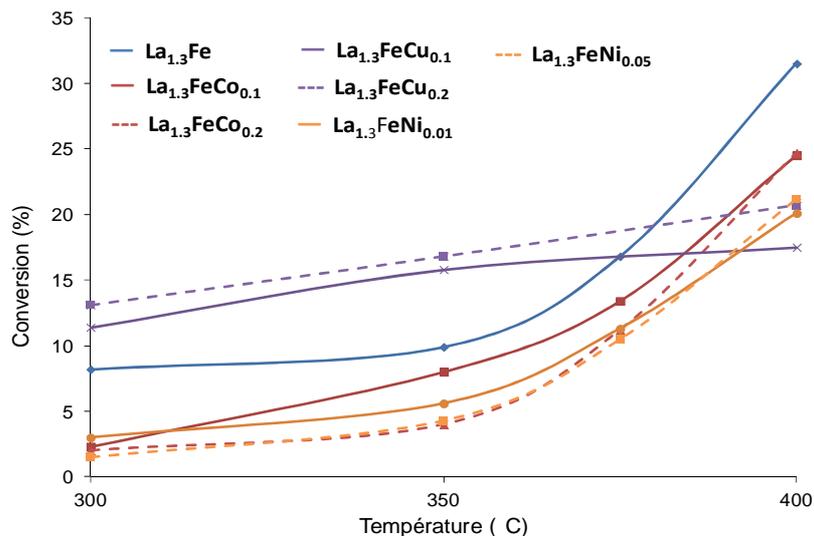


Figure 11 : Conversion d'éthanol en fonction de la température pour la série  $La_{1,3}Fe_{1-x}B_xO_3$ .

La conversion augmente de nouveau avec la température. En présence de cobalt, la conversion atteint environ 25% pour des taux de substitution de 10 et 20%. La présence de nickel a pour conséquence une diminution nette de la conversion par rapport à la référence  $La_{1,3}Fe$  (conversion de 21% au maximum contre plus de 30%), malgré un taux de substitution très faible.

A 300°C, avec 10 et 20% de cuivre la conversion atteint 11,4 et 13,1%, respectivement, des valeurs supérieures à celle observée en absence de Cu (8,2%). Une évolution quasi-linéaire est observée pour l'échantillon à 20% de cuivre dont la conversion atteint 20,7% à 400°C, tandis qu'en présence de l'échantillon à 10% de cuivre, la conversion augmente jusqu'à 16,1% à 350°C puis reste quasiment identique à 400°C (17,5% de conversion).

Dans la suite, nous détaillons les sélectivités obtenues pour chaque type de substitution. L'ensemble des performances catalytique est reporté dans l'annexe IV (fascicule indépendant).

## D.1/ Pérovskites à base de fer et de cobalt

Les sélectivités à *iso*-conversion sont présentées sur la Figure 12a. Pour une meilleure compréhension des résultats catalytiques, les sélectivités à conversion maximale pour une température de 400°C sont aussi données sur la Figure 12b.

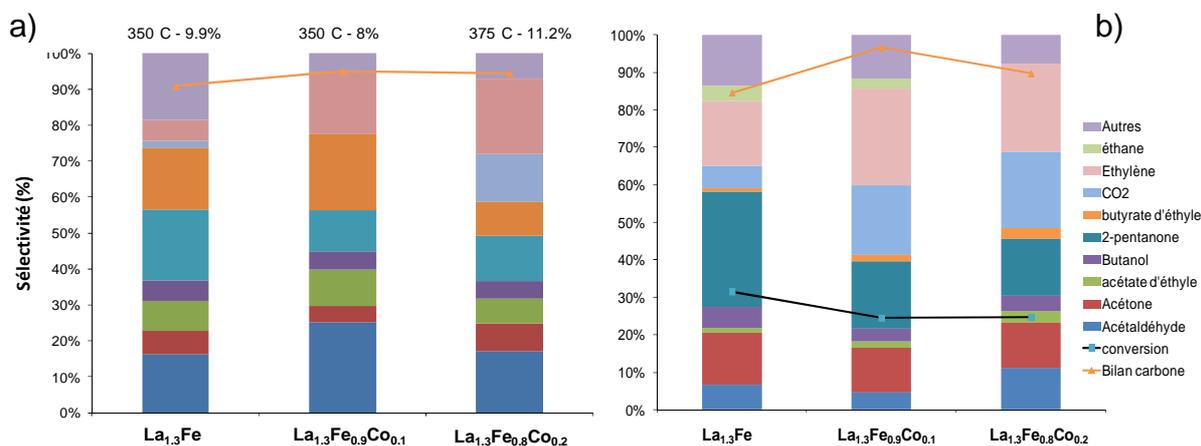


Figure 12 : Sélectivités des produits a) à *iso*-conversion de 9,7%  $\pm$  1,5 et b) à 400°C pour la série  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ .

Sur la Figure 12a, on remarque qu'il existe des différences significatives entre le solide de référence et les 2 échantillons contenant du cobalt. Ainsi, on observe une sélectivité en éthylène nettement supérieure (17,5 et 21% pour 10 et 20% de cobalt, respectivement) à celle du solide de référence (6%). La sélectivité en 2-pentanone est également influencée par la présence de cobalt dans la structure de la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$ , celle-ci diminuant de 20% sur la référence à 11 et 12,5% sur les échantillons  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$  et  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$  respectivement. Le bilan carbone est supérieur à 90%, ce qui reste satisfaisant.

A 400°C, les mêmes observations qu'à *iso*-conversion peuvent être faites sur la sélectivité en éthylène qui augmente fortement de 17,2% (référence) à 26 et 23% sur les échantillons substitués. On observe l'effet inverse sur la sélectivité en 2-pentanone (référence :  $S_{2\text{-pentanone}} = 30,6\%$ ) qui diminue de moitié atteignant 18 et 15% pour 10 et 20% de cobalt, respectivement. On peut ajouter, par rapport aux résultats à *iso*-conversion, que la sélectivité en éthane est également modifiée par l'insertion de cobalt en substitution du fer. Celle-ci diminue d'abord légèrement de 4,2 à 2,6% entre  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$  (référence) et  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$  respectivement, puis l'éthane n'est plus formé sur le solide  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ . Le bilan carbone oscille

entre 85 et 90%, ce qui est la limite acceptable afin de pouvoir interpréter correctement les résultats obtenus.

Les autres produits, le *n*-butanol et l'acétone, possèdent des sélectivités n'évoluant quasiment pas avec *x*, comme nous pouvons le voir sur les deux figures précédentes. A présent, nous allons étudier l'évolution des rendements en *n*-butanol, en produits issus de la réaction de Guerbet, et en produits issus de réactions compétitives (Tableau 4).

Tableau 4 : Rendement en *n*-butanol, en produits de Guerbet, en produits de réactions compétitives à *iso*-conversion et à 400°C.

Catalyseur	<i>iso</i> -conversion			A 400°C		
	$Y_{Butanol}$	$Y_{Guerbet}$	$Y_{Comp}$	$Y_{Butanol}$	$Y_{Guerbet}$	$Y_{Comp}$
<b>La<sub>1,3</sub>Fe</b>	0,56	2,18	7,72	1,80	3,92	27,7
<b>La<sub>1,3</sub>FeCo<sub>0,1</sub></b>	0,40	2,65	5,35	0,83	2,11	22,4
<b>La<sub>1,3</sub>FeCo<sub>0,2</sub></b>	0,55	2,78	8,42	1,04	4,22	20,5

A *iso*-conversion, on n'observe aucun effet de la substitution du fer par le cobalt sur le rendement en *n*-butanol, qui est toujours d'environ 0,5%. Nous pouvons toutefois observer une augmentation du rendement en produits issus du schéma réactionnel de Guerbet qui passe de 2,2% (référence) à 2,7 et 2,8% avec 10 et 20% de cobalt, respectivement. Cette observation vient confirmer le caractère déshydrogénant du cobalt entraînant une augmentation de la formation d'acétaldéhyde. A 400°C, le *n*-butanol est formé en moins grandes quantités en présence de cobalt, mais le rendement en produits issus de réactions compétitives, lui, est en nette diminution passant de 28% à 22 puis 20,5% en présence de cobalt notamment grâce à la diminution de la production d'éthylène et d'éthane.

Ainsi, la substitution du fer par le cobalt n'a pas eu l'influence escomptée. En effet, l'insertion de cobalt a entraîné une augmentation de la formation d'acétaldéhyde, ce qui se traduit par un rendement  $Y_{Guerbet}$  certes plus élevé mais pas vers la formation du *n*-butanol, et un rendement  $Y_{Comp}$  plus faible à 400°C. Le catalyseur mère est toujours le plus actif et possède le rendement le plus élevé en *n*-butanol.

## D.2/ Pérovskites à base de fer et de cuivre

Les pérovskites à base de fer et de cuivre présentent une conversion maximale de 17,5 et 20,1%, respectivement. Les sélectivités à *iso*-conversion ainsi qu'à 400°C sont présentées sur les Figure 13a et b respectivement.

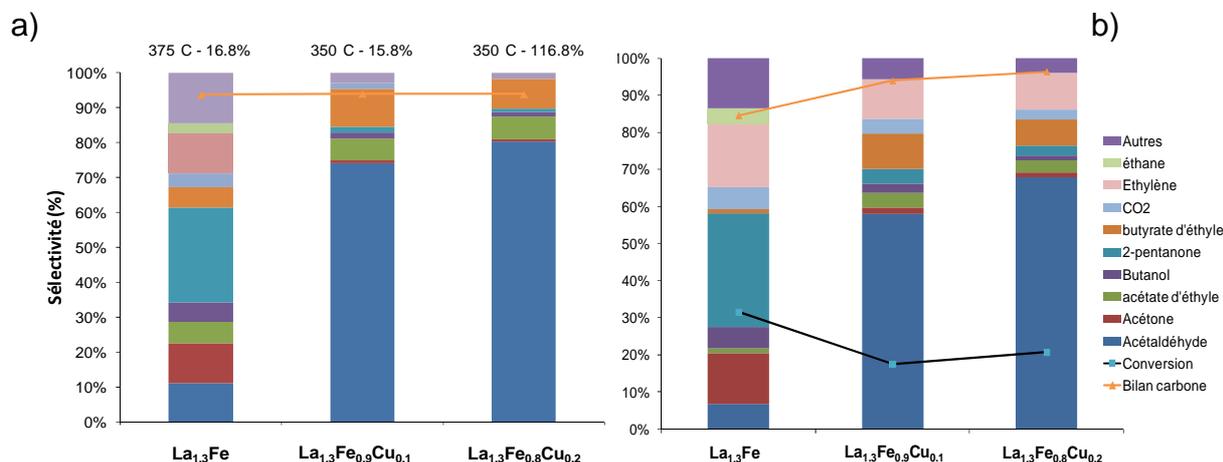


Figure 13 : Sélectivités des produits a) à *iso*-conversion de 16,5% ± 0,8 et b) à 400°C pour la série La<sub>1,3</sub>Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

Sur la Figure 13a, on remarque une forte augmentation de la sélectivité en acétaldéhyde, laquelle est multipliée par un facteur compris entre 4 et 5 au détriment de la sélectivité en autres produits de réaction. Celle-ci atteint 74 et 80% pour des valeurs de  $x = 0,1$  et  $0,2$ , respectivement. On peut également ajouter une augmentation de la sélectivité en B<sub>ut</sub>E à *iso*-conversion sur les pérovskites au cuivre, pour lesquelles la sélectivité en B<sub>ut</sub>E atteint 11 et 9% contre 5% sur l'échantillon initial. Notons que le bilan carbone excède 93% sur les échantillons au cuivre.

Sur le graphique reportant les résultats observés à 400°C (Figure 13b), le même phénomène est observé pour les sélectivités en acétaldéhyde, qui atteignent 58 et 68% pour 10 et 20% de cuivre, respectivement, contre seulement 7% sur l'échantillon La<sub>1,3</sub>Fe de référence. On observe par ailleurs une augmentation des sélectivités en AE et B<sub>ut</sub>E avec le taux de substitution  $x$ . La sélectivité en AE est multipliée par 3 entre  $x = 0$  et  $x = 0,2$ , tandis que celle de B<sub>ut</sub>E augmente de 1% sans cuivre à 9,5 et 7% en présence de cuivre. D'autre part, les formations d'éthylène, d'acétone, de CO<sub>2</sub>, de 2-pentanone et de *n*-butanol diminuent significativement, et certains de ces produits ne sont même plus observés quand le pourcentage de cuivre inséré dans la structure pérovskite augmente. De même que pour l'étude à

*iso*-conversion, on peut observer un bilan carbone au-dessus de 90% sur ces pérovskites au cuivre.

Tableau 5 : Rendement en *n*-butanol, en produits de Guerbet, en produits de réactions compétitives à *iso*-conversion et à 400°C.

Catalyseur	<i>iso</i> -conversion			A 400°C		
	$Y_{Butanol}$	$Y_{Guerbet}$	$Y_{Comp}$	$Y_{Butanol}$	$Y_{Guerbet}$	$Y_{Comp}$
<b>La<sub>1,3</sub>Fe</b>	1,08	2,89	14,1	1,80	3,92	27,7
<b>La<sub>1,3</sub>FeCu<sub>0,1</sub></b>	0,42	11,1	6,41	*	*	*
<b>La<sub>1,3</sub>FeCu<sub>0,2</sub></b>	0,22	13,1	3,73	0,27	14,8	5,92

\*Température *iso*-conversion = 400°C.

Le Tableau 5 montre que le rendement en *n*-butanol diminue avec l'insertion de cuivre dans la structure pérovskite. Cependant, on remarque aussi une forte augmentation du rendement  $Y_{Guerbet}$  grâce aux propriétés déshydrogénantes du cuivre qui conduit majoritairement à la formation d'acétaldéhyde. Par conséquent, le rendement  $Y_{Comp}$  est nettement inférieur à celui de la référence (2 fois moins à *iso*-conversion). A 400°C, on observe un comportement si milaire, avec un écart entre la référence et les échantillons au cuivre encore plus marqué.

On peut donc conclure que la propriété déshydrogénante du cuivre ajouté sur nos formulations à base de pérovskite est plus forte que son pouvoir hydrogénant dans les conditions expérimentales étudiées. Il n'en reste pas moins que la substitution du fer par le cuivre rend très sélective la transformation de l'éthanol en acétaldéhyde dans ces conditions opératoires.

### D.3/ Pérovskites à base de fer et de nickel

On a pu voir sur la Figure 11 que la substitution du fer par le nickel, même en très faible teneur, avait une influence sur l'activité des catalyseurs. A présent, nous allons commenter la manière dont l'introduction de Ni influence la sélectivité en produits.

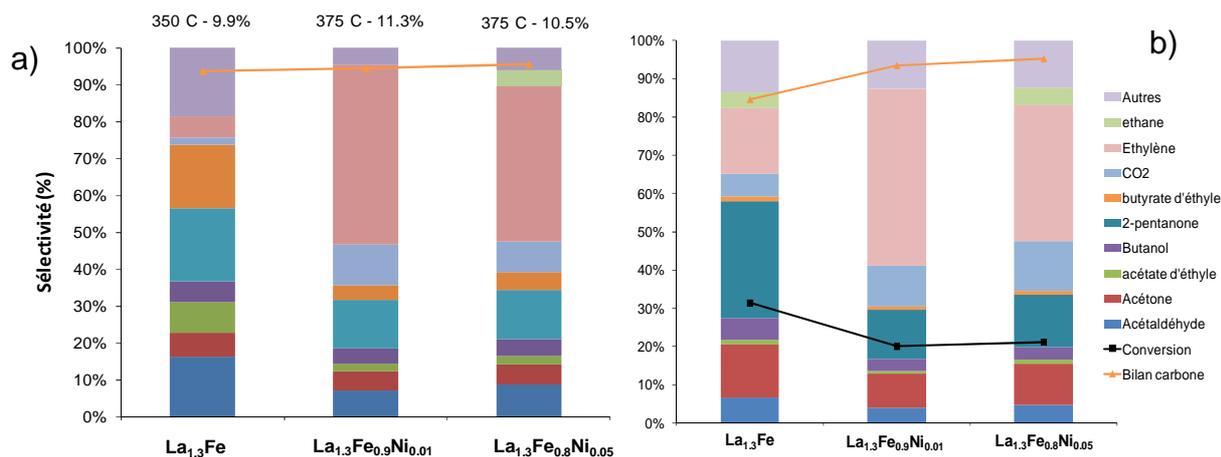


Figure 14 : Sélectivités des produits a) à *iso*-conversion de 10,6%  $\pm$  0,7 et b) à 400°C pour la série  $La_{1,3}Fe_{1-x}Ni_xO_3$ .

Sur la Figure 14a, on observe une sélectivité en éthylène supérieure à celle de la référence. En effet, la sélectivité en éthylène atteint environ 49% pour 1% de nickel, et une valeur légèrement inférieure à 42% pour 5% de nickel, une partie de l'éthylène ayant été manifestement convertie en éthane sur cet échantillon (sélectivité de 4,5%). La sélectivité en  $CO_2$  augmente également avec la valeur de  $x$  alors que celle de l'acétone est relativement stable. La sélectivité en « autres produits » diminue avec l'augmentation de la quantité de nickel introduit. Les diminutions les plus importantes de sélectivités sont observées pour l'acétaldéhyde et la 2-pentanone. En effet, à *iso*-conversion, la sélectivité en acétaldéhyde chute de 16% ( $La_{1,3}Fe$ ) à 8%, et celle de la 2-pentanone de 20% ( $La_{1,3}Fe$ ) à 13% pour les catalyseurs contenant du nickel.

A 400°C, la même tendance se confirme, *i.e.* une hausse de la sélectivité en éthylène avec 48 et 37% sur les solides contenant du nickel, contre 17,2% sur le solide de référence. Par contre, la sélectivité en  $CO_2$  reste stable avec la hausse de  $x$ . L'ensemble des sélectivités des autres produits de réactions diminue avec l'insertion de nickel dans la structure  $La_{1,3}FeO_3$ .

Tableau 6 : Rendement en *n*-butanol, en produits de Guerbet, en produits de réactions compétitives à *iso*-conversion et à 400°C.

Catalyseur	Iso-conversion			A 400°C		
	$Y_{Butanol}$	$Y_{Guerbet}$	$Y_{Comp}$	$Y_{Butanol}$	$Y_{Guerbet}$	$Y_{Comp}$
$La_{1,3}Fe$	0,56	2,18	7,72	1,80	3,92	27,7
$La_{1,3}FeNi_{0,01}$	0,49	1,41	9,89	0,64	1,57	18,5
$La_{1,3}FeNi_{0,05}$	0,48	1,53	9,00	0,70	1,89	19,3

A *iso*-conversion, il y a très peu d'influence de l'ajout de nickel sur le rendement en *n*-butanol, tandis que le rendement  $Y_{Guerbet}$  diminue à cause d'une sélectivité en acétaldéhyde plus faible en présence de nickel (16,3 pour la référence et 7,2 et 8,7% pour 1 et 5% de nickel). Par conséquent, on observe un rendement  $Y_{Comp}$  qui augmente légèrement, ce qui est également une conséquence de la forte hausse en éthylène en présence de nickel. A 400°C, l'ensemble des rendements des catalyseurs au nickel sont nettement inférieurs à ceux obtenus sur le catalyseur  $La_{1,3}Fe$  parce que la conversion est nettement inférieure.

On peut donc conclure que l'ajout de nickel dans la structure pérovskite induit une diminution de la production de l'ensemble des produits de réaction même à très faible taux de substitution.

### E/ Mélange réactionnel : éthanol/eau

L'éthanol bio-sourcé n'est pas un composé pur, puisqu'il s'agit en fait d'un mélange majoritairement composé d'éthanol et d'eau<sup>7</sup> dans différentes proportions en fonction de l'étape de purification dont il est issu. Dans le but de se rapprocher de la composition d'une charge 'réelle' (hormis les impuretés organiques possibles), des tests catalytiques ont été réalisés en appliquant 3 rapports éthanol / eau différents dans le mélange réactionnel : 95/5 %vol ; 90/10 %vol ; 80/20 %vol correspondant en fait aux différents grades d'éthanol couramment disponibles sur le marché. Le catalyseur choisi pour cette étude est le catalyseur le plus performant, *i.e.* qui possède la conversion la plus élevée mais aussi le rendement en *n*-butanol le plus important, parmi l'ensemble des échantillons préparés, à savoir le  $La_{1,3}Fe$ .

La conversion en fonction de la température est présentée sur la Figure 15 pour chaque ratio éthanol/eau.

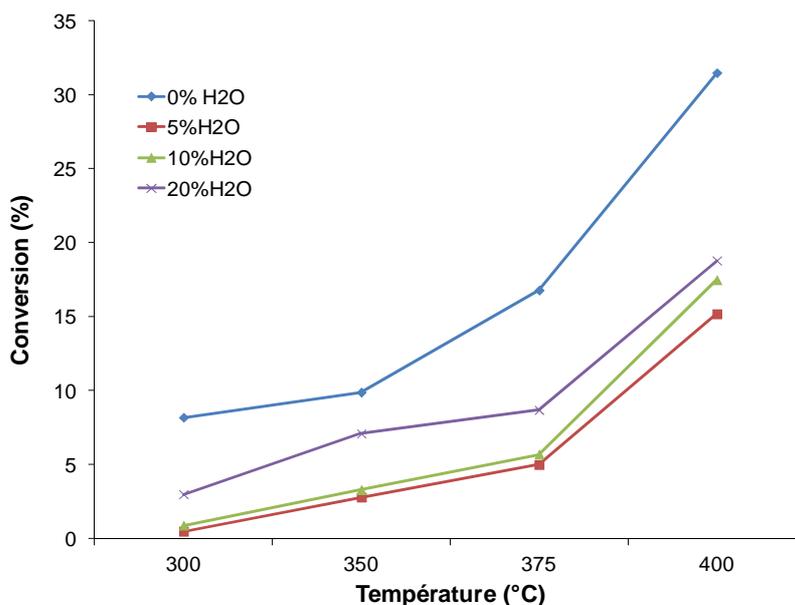


Figure 15 : Conversion en fonction de la température pour une teneur en eau de 0, 5, 10 et 20% sur la pérovskite  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$ .

La conversion augmente avec la température. L'effet de l'eau dans le mélange n'est pas un paramètre facile à appréhender. En effet, avec un mélange éthanol/eau de 95/5%vol, la conversion à 400°C est deux fois inférieure à celle observée en absence d'eau (31,6% vs. 15,2%). Alors qu'en ajoutant plus d'eau dans l'alcool, sa conversion croît jusqu'à 18,8% pour un mélange Ethanol / Eau de 80/20 %vol. Il semble donc qu'à basse teneur en eau dans l'alcool, un effet inhibiteur intervient, effet qui a tendance à s'estomper lorsque la teneur en eau augmente.

Tous les résultats catalytiques sont rapportés sous forme de tableau dans l'annexe V (fascicule indépendant). Les sélectivités en produits formés sont présentées sur la Figure 16 à *iso*-conversion de 17,1% ± 1,9% obtenue à 400°C pour les tests contenant de l'eau, et à 375°C en absence d'eau.

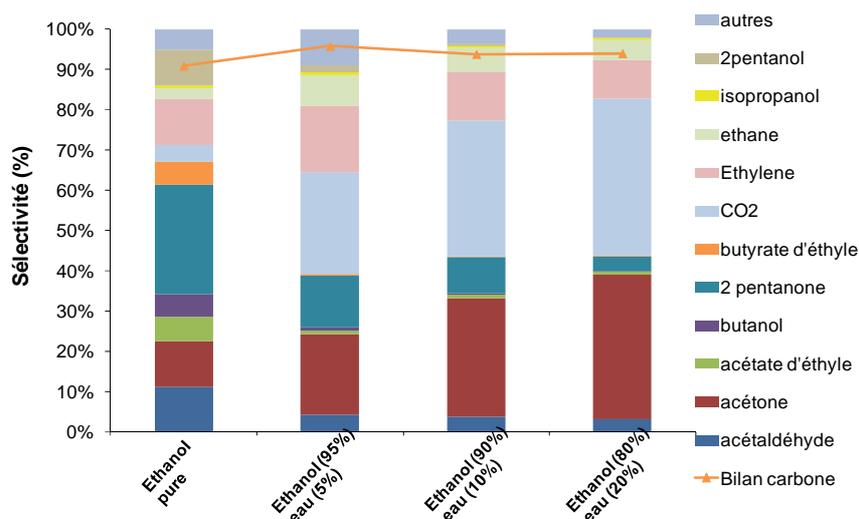


Figure 16 : Sélectivités des produits en fonction sous éthanol pur et sous un mélange réactionnel éthanol/eau avec des ratios 95/5 %vol ; 90/ 10%vol ; 80/20 %vol sur l'échantillon  $La_{1,3}FeO_3$ .

Sur la Figure 16, on observe une nette différence entre les sélectivités observées en présence et en absence d'eau dans le mélange réactionnel. En effet, la sélectivité en acétone est doublée entre le test sous éthanol pur et pour un mélange 95/5%vol. La hausse de la sélectivité en acétone se poursuit au fur et à mesure que la quantité d'eau augmente, pour atteindre 36% pour le ratio 80/20. La sélectivité en  $CO_2$  croît aussi fortement en présence d'eau pour atteindre 39% en présence du mélange réactionnel le plus chargé en eau.

L'augmentation des sélectivités en acétone et  $CO_2$  est marquée pour la réaction effectuée en présence d'un mélange éthanol – eau, tandis que le butanol, l'AE et le  $B_{ut}E$  disparaissent quasiment. Quant à l'acétaldéhyde et la 2-pentanone, ils présentent des sélectivités à 400°C très faibles, de 3,2 et 3,7% respectivement, pour le ratio 80/20 %vol contre 11,2 et 27,1% en absence d'eau.

Il est également important de noter qu'à une température de 300°C, le seul produit formé lors d'un test en présence d'eau est l'acétate d'éthyle (AE). Evidemment, en raison d'une faible conversion (Figure 15), le rendement est faible mais la réaction est sélective à 100%.

Tableau 7 : Rendement en *n*-butanol, en produits de Guerbet, en produits de réactions compétitives à *iso*-conversion et à 400°C sur la pérovskite La<sub>1,3</sub>FeO<sub>3</sub>.

% Vol en eau	<i>Iso</i> -conversion			A 400°C		
	$Y_{Butanol}$	$Y_{Guerbet}$	$Y_{Comp}$	$Y_{Butanol}$	$Y_{Guerbet}$	$Y_{Comp}$
0%	0,96	2,84	14,0	1,80	3,92	27,7
5%	0,14	0,84	14,4	*	*	*
10%	0,05	0,74	16,9	*	*	*
20%	0,02	0,62	18,2	*	*	*

\* Température *iso*-conversion = 400°C.

On observe une importante chute du rendement en *n*-butanol qui passe de 1% sous éthanol pur à 0,1 avec un ratio 95/5, puis devient négligeable quand le pourcentage d'eau dans le mélange augmente encore (Tableau 7). Le rendement  $Y_{Guerbet}$  diminue fortement également de 2,8 en absence d'eau à moins de 1% en présence d'eau. Par contre, à *iso*-conversion, le rendement  $Y_{Comp}$  augmente avec la quantité d'eau introduite dans le mélange réactionnel, dû à la forte hausse de la sélectivité en acétone et en CO<sub>2</sub>. Les mêmes observations sont réalisées à 400°C, c'est-à-dire une chute du rendement en *n*-butanol et en produits issus de la réaction de Guerbet.

Nous avons donc montré que l'ajout d'eau dans le mélange réactionnel influence considérablement la sélectivité de la réaction, en favorisant la formation d'acétone et de CO<sub>2</sub>, mais surtout en défavorisant la formation des produits issus du schéma réactionnel de Guerbet.

## F/ Etude de la stabilité du catalyseur La<sub>1,3</sub>FeO<sub>3</sub>

Afin d'évaluer la stabilité du catalyseur le plus efficace, le La<sub>1,3</sub>Fe, un test catalytique sur une période de deux jours a été réalisé. Contrairement aux tests préalablement réalisés avec une montée en température par palier (300 puis 350 puis 375 et enfin 400°C) celui-ci a été réalisé avec une augmentation directe de la température du four à 400°C avec une rampe de 15°C/ min, soit pendant environ 20 minutes. Enfin, l'éthanol a alimenté le système réactionnel pour une durée de 45 h. Une analyse a été réalisée toutes les 75 minutes. L'évolution de la conversion est représentée sur la Figure 17.

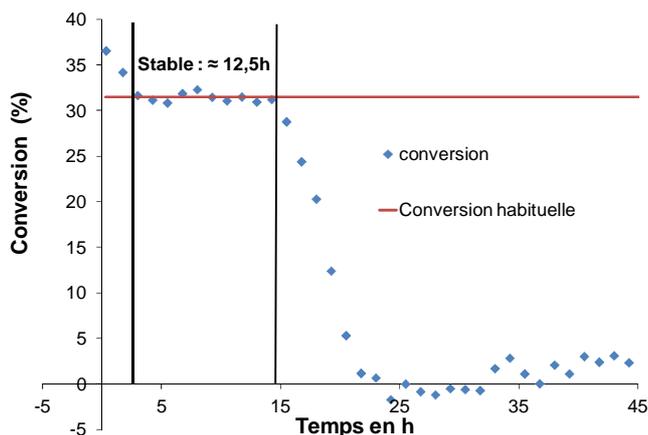


Figure 17 : Conversion en fonction de la durée du test catalytique sur l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ .

On observe tout d'abord une période de stabilisation de la conversion correspondant à environ 2 h de test, puis une seconde d'une durée de 12,5 h pendant laquelle la conversion reste stable autour de la « conversion habituelle » (conversion obtenue pour le test catalytique en conditions standard). Lors du test sur le  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  (Figure 9), nous avons observé un bilan carbone qui diminuait de 93% à 85% entre 375 et 400°C, à cause de la formation de coke à la surface des échantillons. Dans ce test ci, la production de ces espèces ne semble pas influencer le taux de conversion pendant une durée de 13 h environ, mais une fois cette période passée, les espèces cokées s'accumulant à la surface de manière progressive bloquent l'accès aux sites actifs du solide entraînant la désactivation de celui-ci. La désactivation progressive du catalyseur dure environ 5 heures jusqu'à l'obtention d'une conversion nulle au bout de 22h de tests à 400°C.

Ainsi, ce test catalytique nous permet de savoir que la formation de coke entraîne un phénomène de désactivation progressive (environ 5 h) après une période d'accumulation à la surface du solide d'environ 15 h à 400°C.

## Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats des tests catalytiques des diverses séries de catalyseurs ont été exposés. Il en ressort que la formulation des oxydes mixtes pérovskites influence de manière significative la conversion d'éthanol et les sélectivités en produits de réaction.

En effet, nous avons observé sur les pérovskites avec différents métaux de transition que la sélectivité de la réaction dépendait du cation B. La cobaltite présente, par exemple, une forte sélectivité en acétaldéhyde (39%) tandis que la chromite produit une forte quantité d'éthylène (49%). La manganite et l'oxyde mixte à base de fer donnent une grande hétérogénéité en produits de réaction mais aussi la meilleure sélectivité en produit final de Guerbet, le *n*-butanol, avec respectivement 7 et 5%.

Sur la série avec de l'aluminium inséré dans la structure de la pérovskite à base de fer, la sélectivité de la réaction s'oriente vers la production d'éthylène qui devient majoritaire (> à 34%). D'un autre côté, les sélectivités en 2-pentanone et *n*-butanol chutent avec la hausse du taux de substitution.

Ensuite, grâce aux échantillons de la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ , la basicité des oxydes mixtes a été étudiée. Nous avons observé à la fois la plus haute conversion (32%) et le plus haut rendement en *n*-butanol ( $\approx 2\%$ ) sur le  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ . On observe également une augmentation de la sélectivité en 2-pentanone sur l'ensemble des échantillons de cette série par rapport à celle obtenue sur la référence  $\text{LaFe}$ . La production d'éthylène qui était en hausse en présence d'aluminium, semble ici être moins importante sur les échantillons en excès de lanthane donc en présence de site basique.

L'ajout de cuivre, de cobalt ou de nickel dans la formulation  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  a été testé pour induire une augmentation des propriétés déshydrogénante et hydrogénante dans ce solide. Les résultats montrent une forte hausse de la sélectivité en acétaldéhyde sur les échantillons au cobalt et au cuivre, confirmant ainsi leurs caractères déshydrogénant. Toutefois, le cuivre qui est également connu pour son pouvoir hydrogénant, n'a pas permis d'accentuer la sélectivité en *n*-butanol.

Les tests avec un mélange réactif d'éthanol et d'eau contenant 5, 10 et 20% en volume d'eau ont été réalisés sur le catalyseur  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ . La production d'acétone et de  $\text{CO}_2$  augmente significativement lorsque la quantité d'eau augmente. Elles atteignent 36% pour l'acétone et 39% pour le  $\text{CO}_2$  avec le mélange 80 / 20 %vol.

Les propriétés physico-chimiques ont été présentées dans le chapitre précédent et les résultats catalytiques ont été montrés dans ce chapitre. Dans le prochain chapitre, nous chercherons tout d'abord à identifier *via* quels mécanismes et/ou chemins réactionnels sont formés les principaux produits de réaction.

## Références

- 
- <sup>1</sup> G.S. Gallego, F. Mondragon, J-M. Tatibouët, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, *Catal. Today* 133-135 (2008) 200-209.
  - <sup>2</sup> J. Bussi, S. Parodi, B. Irigaray, R. Kieffer, *Appl. Catal. A*, 172 (1998) 117-129.
  - <sup>3</sup> H. Wan, B. Wu, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li, *J. Mol. Catal. A : Chem* 283 (2008) 33-42.
  - <sup>4</sup> K.K. Bando, K. Sayama, H. Kusama, K. Okabe, H. Arakawa, *Appl. Catal. A* 165 (1997) 391-409.
  - <sup>5</sup> R. Chen, Y. Du, W. Xing, N. Xu, *Chin. J. Chem. Eng.* 15 (2007) 884-888.
  - <sup>6</sup> M. Wang, H. Li, Y. Wu, J. Zhang, *Mater. Letters* 57 (2003) 2954-2964.
  - <sup>7</sup> M. Balat, *Energy. Convers. Manage* 52 (2011) 858-875.

## Chapitre 5 : Discussion

---

Interprétation des résultats catalytiques.

---



## Chapitre 5 : Discussion

---

Interprétation des résultats catalytiques.

---

Dans ce chapitre, nous discuterons des résultats des tests catalytiques (Chapitre 4) en s'efforçant de mettre en lumière de potentielles corrélations avec les propriétés physico-chimiques des systèmes catalytiques mis en œuvre (Chapitre 3). Nous allons également tenter d'expliquer la formation des différents produits de réaction que nous avons identifiés en proposant des mécanismes réactionnels idoines.

## A/ Réaction de couplage d'alcools

### A.1/ Mécanismes réactionnels possibles

Ainsi que nous l'avons montré dans le chapitre 1, la réaction de Guerbet est un sujet d'intérêt, faisant l'objet d'un nombre croissant d'études. Certains auteurs se sont attachés à expliquer leurs résultats catalytiques en proposant des schémas réactionnels alternatifs à celui de la réaction de Guerbet, et ce, afin d'expliquer la manière dont se couplent les alcools. Gines et Iglesia<sup>1,2</sup> ont reporté deux voies possibles (Figure 1) pour la transformation catalytique de l'éthanol en butanol : la voie directe (en rouge) et la voie indirecte (en bleu).

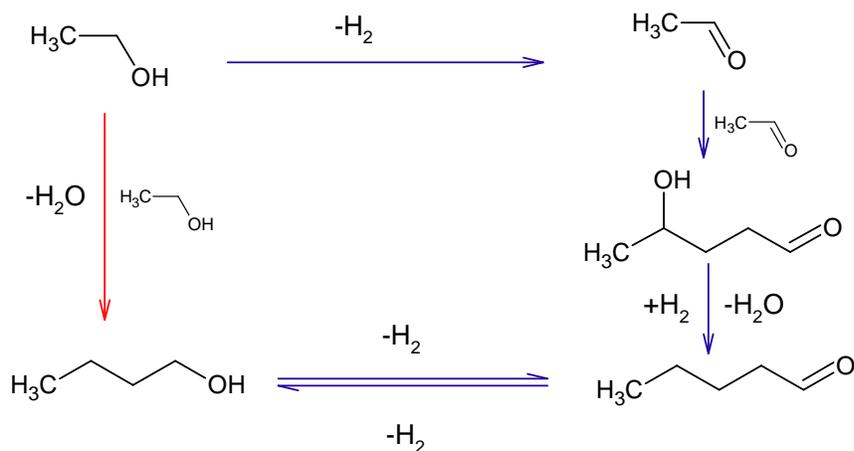
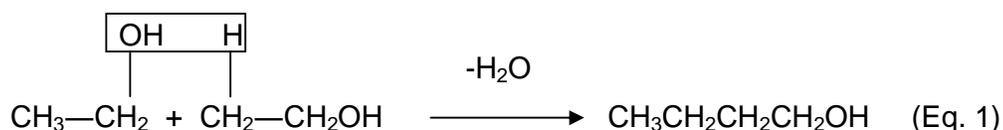


Figure 1 : Chemins réactionnels de couplage de deux molécules d'éthanol proposés par Gines et Iglesia.<sup>1</sup>

### A.1.1/ Voie directe

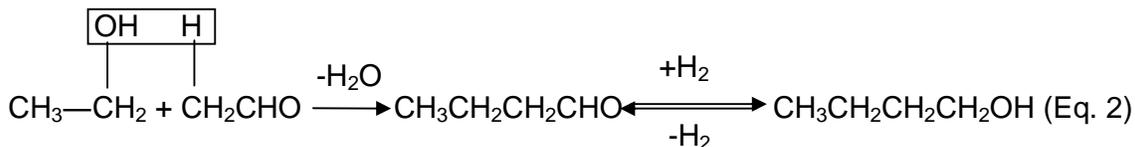
La voie directe de la synthèse de butanol à partir d'éthanol a été reportée par Yang et Meng.<sup>3</sup> Ils ont proposé ce mécanisme réactionnel après une étude réalisée sur la condensation bimoléculaire de l'éthanol sur des zéolites fortement basiques de type Zéolite 13X échangée au lithium ou au potassium. Il en ressort deux mécanismes en une ou deux étapes maximum pour produire le butanol sans passer *via* l'étape d'aldolisation-condensation (Guerbet).

La première possibilité est une réaction de dimérisation entre deux molécules d'éthanol présentée ci-dessous (Eq. 1) :



La réaction peut être décrite comme l'abstraction d'un atome d'hydrogène du carbone 2 (carbone ne portant pas la fonction hydroxy) de l'éthanol, puis, le centre nucléophile ainsi généré attaque une seconde molécule d'éthanol entraînant un déplacement d' $\text{OH}^-$  (déshydratation) et la formation d'une liaison C-C pour former *in fine* le butanol. Yang and Meng<sup>3</sup> expliquent que la liaison C-H en position  $\beta$  est activée par les sites basiques de la zéolithe, permettant ainsi la condensation des deux molécules d'alcools pour produire du butanol et de l'eau.

Le second mécanisme proposé est similaire, mais implique la réaction entre une molécule d'éthanol et une molécule d'acétaldéhyde, cette dernière étant formée par déshydrogénation de l'éthanol sur site basique ou RedOx (Eq. 2).



La liaison C-H en position  $\alpha$  de l'aldéhyde est, dans ce cas aussi, activée par la zéolithe basique. La condensation a lieu, et une molécule d'eau et de butyraldéhyde sont formées. Cette dernière est ensuite hydrogénée pour former le butanol. Dans les mêmes travaux, les auteurs indiquent que la réaction selon l'équation (2) serait

favorisée par rapport à celle de l'équation (1), en argumentant une activation plus aisée de la liaison C-H en  $\beta$  de fonctions aldéhyde par rapport aux fonctions alcool.

Ces deux schémas réactionnels expliquent ainsi la production d'alcools lourds à partir d'alcools légers par un chemin réactionnel impliquant 1 ou 2 étapes. Il a par ailleurs été montré que la réaction de couplage de l'éthanol nécessite des sites basiques forts et très concentrés.<sup>3,4</sup> Cependant, il existe un autre mécanisme, la voie indirecte qui passe par la formation d'un aldol.

### A1.2/ Voie indirecte

La voie indirecte, communément appelée réaction de Guerbet, passe par une étape d'aldolisation/condensation. Le mécanisme est présenté sur la Figure 2 et a déjà été largement développé dans le Chapitre 1.

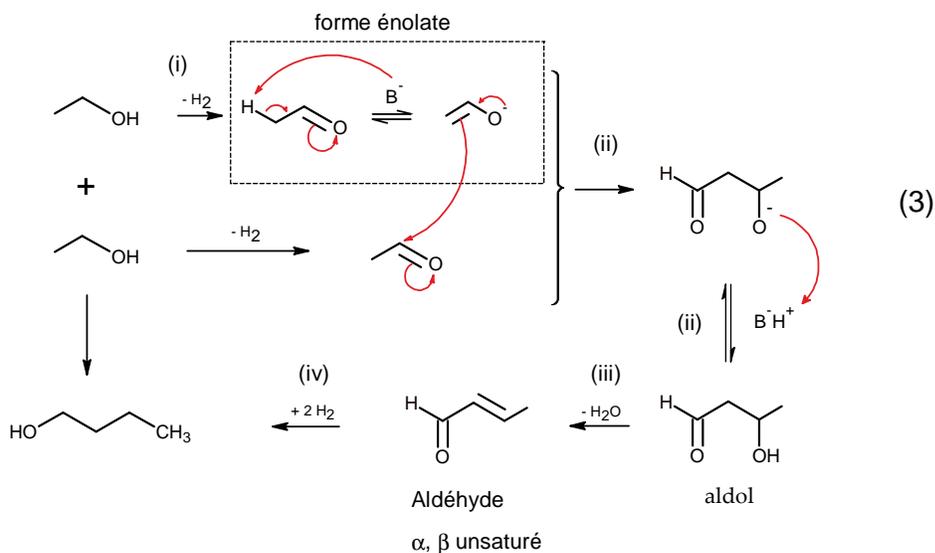


Figure 2 : Mécanisme de la réaction de Guerbet à partir d'éthanol.

En résumé, la réaction de Guerbet est une réaction complexe multi-étapes :

- [i] L'éthanol est d'abord déshydrogéné sur site RedOx ou basique pour donner de l'acétaldéhyde ;
- [ii] Deux molécules d'acétaldéhyde réagissent sur site basique par condensation aldolique pour former un aldol (=fonction alcool et aldéhyde sur la même chaîne carboné), le 2-hydroxybutyraldéhyde ;

- [iii] L'aldol est déshydraté sur site acide pour former un intermédiaire réactionnel, le but-2-éнал ;
- [iv] Finalement, ce produit est doublement hydrogéné, en butanol.

Nous venons de rappeler les divers chemins réactionnels pouvant expliquer le couplage de l'éthanol en butanol. Nous allons maintenant déterminer quel mécanisme peut le mieux expliquer nos résultats catalytiques.

## A.2/ Détermination du mécanisme mis en jeu sur les solides étudiés

Un faisceau d'observations va nous permettre de déterminer selon quel mécanisme le butanol est formé sur nos solides et dans nos conditions opératoires.

### A.2.1/ Produits primaires et secondaires

Il est possible d'identifier un produit de réaction primaire, c'est-à-dire formé directement à partir du réactif initial, ou secondaire, *i.e.*, issu d'une transformation successive, en examinant l'évolution de son profil de concentration en fonction du temps lors de la réaction. Ainsi, nous avons tracé sur la Figure 3 l'évolution du nombre de moles de 4 des produits majoritaires que sont l'acétaldéhyde, l'éthylène, le *n*-butanol et l'acétone en fonction du temps pour un test longue durée à 400°C sur le  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$ , car c'est sur ce test que le temps entre les analyses est le plus court, 75 minutes, contre 112 minutes dans les tests conventionnels, ce qui permet une étude plus précise en fonction du temps.

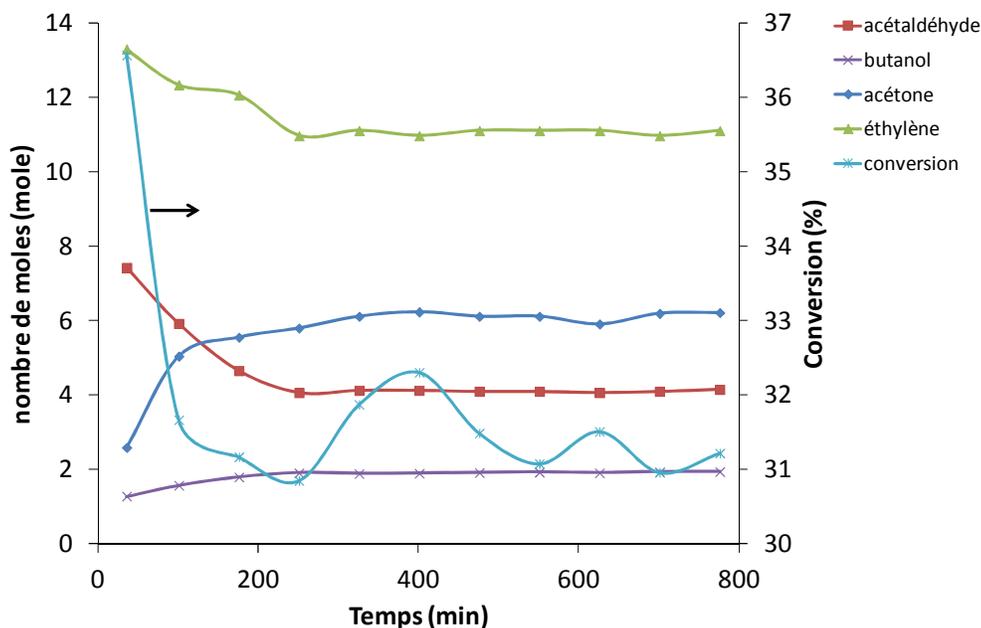


Figure 3 : Nombres de mole en acétaldéhyde, éthylène, *n*-butanol et acétone en fonction du temps sur le catalyseur  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$ , sous éthanol à  $400^\circ\text{C}$ .

Les profils obtenus pour l'acétaldéhyde et l'éthylène sont identiques, à savoir une augmentation rapide de la quantité de ces molécules suivie d'une diminution puis d'une stabilisation après 4 h de réaction. Ces profils suivent parfaitement celui de la conversion de l'éthanol et sont caractéristiques de la formation de produits primaires, résultant ainsi de la transformation directe de l'éthanol. Les profils obtenus pour le *n*-butanol et de l'acétone présentent une augmentation initiale bien moins marquée suivie d'un plateau, et sont ainsi, quant à eux, caractéristiques de produits secondaires, ce qui permet d'éliminer la formation directe en une seule étape selon l'équation (1).<sup>3</sup> Il nous faut maintenant déterminer si le mécanisme mis en jeu pour la formation du butanol nécessite la réaction d'aldolisation/condensation, afin de trancher entre le chemin proposé selon l'équation (2) et celui proposé selon la Figure 2

### A.2.2/ Intermédiaires réactionnels

Lors des tests catalytiques, des composés tels que le 2-hydroxybutanal (aldol) et le but-2-éнал ont été identifiés, lesquels sont des intermédiaires dans le schéma de Guerbet (Figure 2). Ils ont été détectés en faibles quantités ( $S_{\text{aldol}} < 0,01\%$ ), ce qui

peut s'expliquer par une forte réactivité de ces derniers pour obtenir d'autres composés, notamment le butyraldéhyde et le *n*-butanol, aux températures de réaction étudiées. Néanmoins, leur présence suggère que la voie de formation préférentielle du *n*-butanol est la voie indirecte.

Ainsi, sur nos solides et dans nos conditions opératoires, le *n*-butanol est formé à partir d'éthanol selon le mécanisme de Guerbet (Figure 2).

## B/Produits se formant sans passer par l'étape d'aldolisation

### B.1/ L'acétaldéhyde<sup>1</sup>

Dans le chapitre 4, il a été montré que l'acétaldéhyde est un produit majoritaire de la réaction de Guerbet à partir d'éthanol, avec une grande sélectivité notamment à basse température (300°C).

#### B.1.1/ Mécanismes de formation de l'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est issu de la réaction de déshydrogénation ou d'oxydation partielle de l'éthanol, comme première étape de la réaction de Guerbet. La conversion de l'éthanol en acétaldéhyde implique ainsi des sites oxydants ou des sites basiques.

#### **Formation d'acétaldéhyde sur sites oxydants**

La réaction d'oxydation se réalise principalement en présence d'oxygène moléculaire dans le milieu ou avec de l'oxygène de réseau<sup>5</sup> (mécanisme de Mars-Van Krevelen).<sup>6</sup> Ces deux voies d'oxydation sont irréalisables dans nos conditions expérimentales car – il n'y a pas d'oxygène dans le milieu réactionnel et – la quantité d'acétaldéhyde formée est stable dans le temps (si l'oxydation se réalise avec de

---

<sup>1</sup> L'acétaldéhyde est l'aldéhyde le plus courant dans la nature (plantes, café, graines de fruit...), il est incolore, inflammable et odorant.<sup>1</sup> Le domaine principal dans lequel est utilisé l'acétaldéhyde est l'industrie chimique pour la synthèse d'autres molécules, telles que l'acétate d'éthyle, l'acide acétique ou d'acétate de polyvinyle. **Erreur ! Signet non défini.** Il est également utilisé en papeterie et dans l'industrie cosmétique comme agent de préservation ou agent odorant.

l'oxygène de réseau, la quantité d'acétaldéhyde devrait diminuer avec le temps à moins d'un apport d'O<sub>2</sub> pour régénérer les sites vacants, ce qui n'est pas le cas dans ces travaux). La réaction d'oxydation peut également avoir lieu sur des sites oxydo-réducteurs libérant ainsi une molécule de dihydrogène qui va réduire la surface du catalyseur. Ceci a déjà été montré pour l'oxydation d'alcools primaires sur des catalyseurs Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>7</sup> ou γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>8</sup>, par exemple. Néanmoins dans le chapitre 3, il a été démontré que le fer +III ne se réduit pas (par RTP et RPE *in-situ*), ce qui exclut tout mécanisme d'oxydo-réduction.

Ainsi, l'unique chemin réactionnel possible est la déshydrogénation sur site basique.

### Formation d'acétaldéhyde sur sites basiques

Sur site basique, on parle de déshydrogénation plutôt que d'oxydation. Cette réaction peut se produire suivant les deux mécanismes décrits ci-dessous :

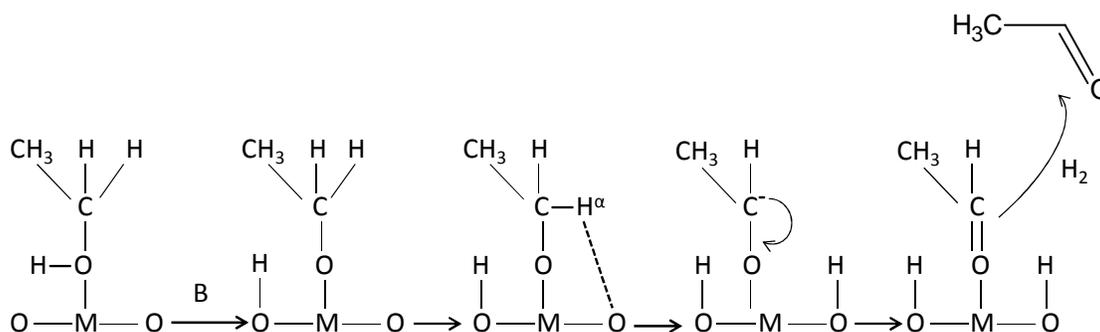


Figure 4 : Mécanisme de déshydrogénation de l'éthanol proposé par Diez *et coll.*<sup>9</sup>

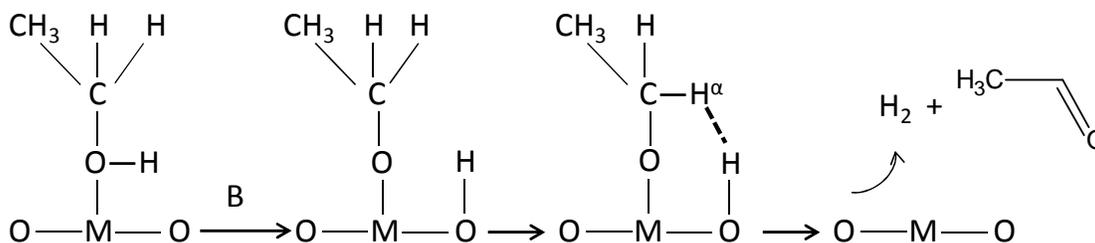


Figure 5 : Mécanisme de déshydrogénation de l'éthanol proposé par Gakkai *et coll.*<sup>10</sup> où M = Métal

Le mécanisme de la Figure 4 a été proposé par Diez *et coll.*<sup>9</sup> lors de ses travaux sur la déshydrogénation de l'éthanol sur un catalyseur basique, à savoir MgO, tandis

que le mécanisme de la Figure 5 a été proposé par Gakkai *et coll.*<sup>10</sup> lorsqu'il a étudié l'interaction entre une molécule d'éthanol et des sites acides de Lewis ou de Brønsted, sur divers oxydes simples (par ex., MgO, TiO<sub>2</sub>, ZnO...). Les premières étapes sont communes aux deux mécanismes proposés. Il s'agit de l'adsorption dissociative de l'éthanol à la surface du catalyseur générant un alcoolate *via* la rupture de la liaison OH de l'éthanol. C'est ensuite que les deux mécanismes diffèrent. Le premier mécanisme implique ensuite élimination d'un proton en position  $\alpha$  par rapport à l'oxygène de l'alcoolate sur un oxygène de surface induisant une charge négative sur l'alcoolate. Le réarrangement de la molécule mène à la désorption de l'acétaldéhyde. Les deux atomes d'hydrogène présents à la surface du catalyseur peuvent se désorber sous forme d'une molécule de H<sub>2</sub> susceptible d'être utilisée plus tard pour une réaction d'hydrogénation. La seconde partie du deuxième mécanisme diffère par le fait que l'hydrogène en  $\alpha$  ne s'adsorbe pas sur un oxygène de surface mais sur un proton menant à la désorption simultanée de l'aldéhyde et d'une molécule de dihydrogène.

L'analyse des résultats catalytiques en fonction des propriétés physico-chimiques permettra ainsi d'étudier comment la basicité (force ou quantité) influence la sélectivité en acétaldéhyde. Discussion

### B.1.2/ Discussions

Dans la thèse de Meera,<sup>11</sup> l'acidité et la basicité des pérovskites de type LaBO<sub>3</sub>, avec B = Mn, Co, Cr, Fe et Ni préparées par *co-précipitation* ont été déterminées par titration suivant la méthode de Hammett<sup>12,13</sup> attribuant ainsi une valeur de H<sub>0,max</sub> à chacun des matériaux. Ce paramètre, sans unité, permet d'illustrer le caractère acide des échantillons. Plus la valeur de H<sub>0,max</sub> est élevée et moins le solide est acide. Pena *et coll.*<sup>14</sup> ont classé les pérovskites selon leur basicité déterminée par TPD-CO<sub>2</sub>. Le classement obtenu par les deux techniques conduit au même ordre à savoir LaCr < LaMn < LaFe < LaCo. Sur la Figure 6 est représentée la sélectivité en acétaldéhyde à *isotherme* (300°C) en fonction du paramètre H<sub>0,max</sub> déterminé par Meera.

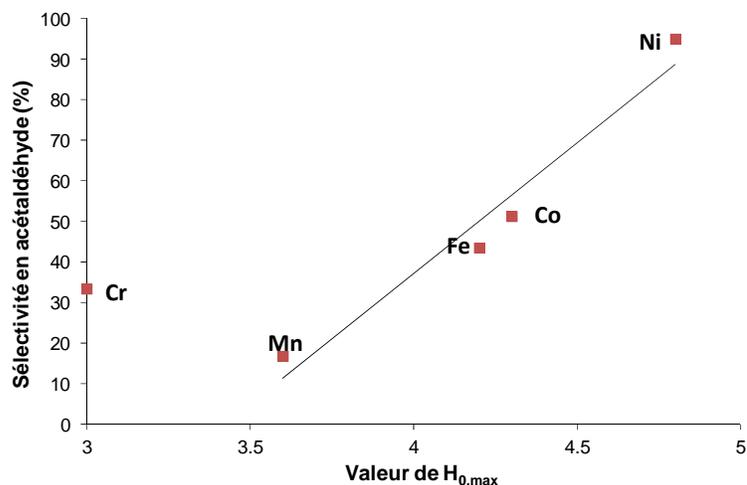


Figure 6 : Sélectivité en acétaldéhyde à 300°C en fonction du paramètre  $H_{0,max}$  sur la série  $LaBO_3$ .

Sur la Figure 6, sans tenir compte de la valeur obtenue sur la chromite, il semble évident que, malgré des méthodes de synthèse différentes, nos solides se comportent de manière similaire à ceux de la littérature. En effet, la sélectivité en acétaldéhyde atteint un maximum de 43% sur la cobaltite qui se trouve être également la pérovskite la moins acide selon la caractérisation par la méthode de Hammett.

Sur la série des catalyseurs où l'aluminium substitue partiellement le fer, nous avons également déterminé le caractère basique des matériaux représenté par le rapport  $S_a / S_p$  ( $S_p$  constant). En corrélant la basicité de cette série à la formation de l'acétaldéhyde (Figure 7), il est clair que les mêmes conclusions sont valables. On peut ajouter que l'acétaldéhyde est également un réactif pour d'autres réactions, telle que l'étape d'aldolisation dans le schéma de la réaction de Guerbet, ce qui peut expliquer que la sélectivité varie peu entre les 2 échantillons contenant de l'aluminium.

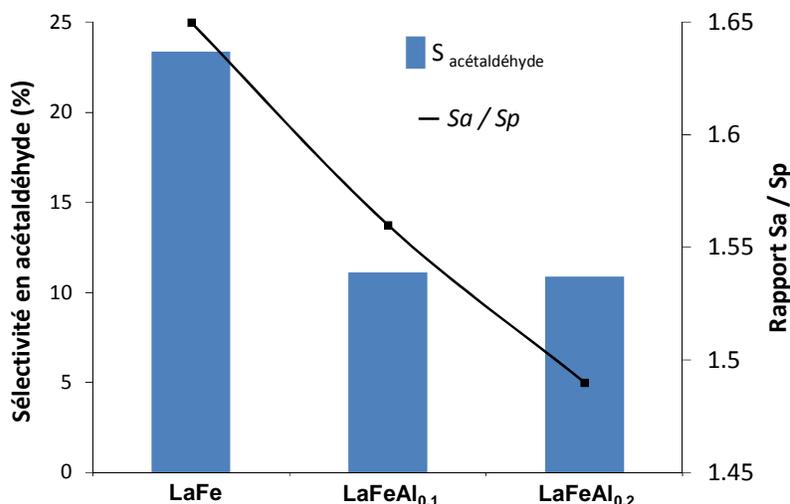


Figure 7 : Sélectivité en acétaldéhyde à iso-conversion de 12% et rapport Sa/Sp (test isopropanol) pour la série de pérovskite LaFe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

Lors de l'ajout de cuivre en substitution partielle du fer sur la série La<sub>1,3</sub>Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, nous observons à 17% de conversion en éthanol que les deux catalyseurs substitués au cuivre montrent une sélectivité en acétaldéhyde de 74 et 80% contre seulement 12% pour la référence. Cette brutale élévation de la sélectivité en acétaldéhyde peut avoir deux origines, apport de propriétés déshydrogénantes par le cuivre (caractère bien connu du cuivre<sup>15</sup>) et/ou l'augmentation de la quantité de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la surface, observée par SPX sur les échantillons. L'influence de cette seconde possibilité est représentée sur la Figure 8.

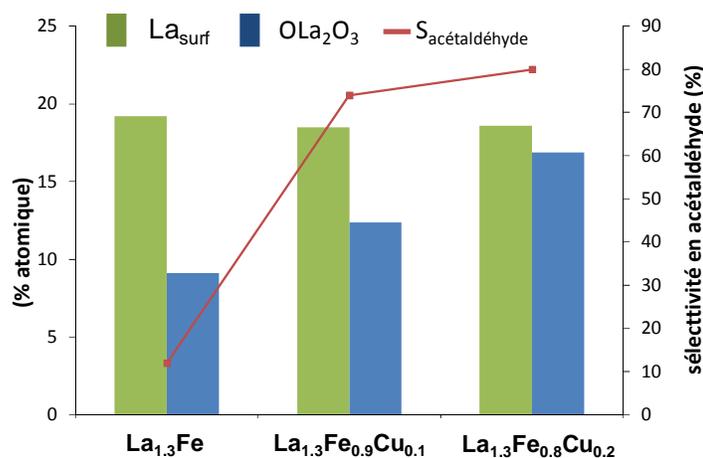


Figure 8 : Evolution des % atomique du lanthane de surface, de la contribution de l'oxygène associée à la phase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de la sélectivité en acétaldéhyde pour les catalyseurs La<sub>1,3</sub>Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

Alors que la quantité de lanthane de surface reste constante, la contribution de l'oxygène lié au  $\text{La}_2\text{O}_3$  augmente fortement et, par conséquent, la basicité de la surface également. En effet, dans le Chapitre 3, il a été montré que l'oxyde simple de lanthane est le plus basique des oxydes de terres rares<sup>16</sup> et que sa présence accroît le caractère basique des échantillons et, par la même, la sélectivité en acétaldéhyde.

### **Conclusion**

Nous avons démontré que la réaction de déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde se réalise sur les sites basiques de la majorité des catalyseurs. Cependant, sur les matériaux contenant du cuivre, l'explication est plus complexe car l'importante sélectivité en acétaldéhyde obtenu peut être le résultat de l'apport de propriétés déshydrogénantes par le cuivre et/ou de l'augmentation de la quantité de  $\text{La}_2\text{O}_3$  à la surface des solides. Quelle que soit l'origine de cette brutale hausse, c'est l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$  qui donne le meilleur rendement en acétaldéhyde avec 16,6%. Ainsi, la réaction se déroule selon les mécanismes présentés sur la Figure 4 et Figure 5 avec production d' $\text{H}_2$  gaz et/ou d'espèces  $\text{H}_2$  adsorbé à la surface des catalyseurs.

## **B.2/ Ethylène<sup>2</sup>**

Ce composé fait partie des produits majoritaires dès lors que la température atteint 400°C.

### **B.2.1/ Mécanismes de formation de l'éthylène**

L'éthylène est produit par réaction de déshydratation de l'éthanol. Sur nos solides, cette réaction entre en compétition avec la réaction de déshydrogénation en acétaldéhyde. La déshydratation peut se faire sur sites acides ou sur sites basiques.

---

<sup>2</sup> L'éthylène est un gaz incolore, volatil et inflammable, à partir de 425°C, dans l'atmosphère.<sup>2</sup> Il est utilisé pour le murissement de nombreux fruits (ex. banane), mais sa principale exploitation est réalisée par les industries chimiques pour la synthèse de divers polymères.<sup>2</sup> Il est à la base du chlorure de vinyle (monomère du polychlorure de vinyle PVC), de l'éthylbenzène (précurseur du styrène et donc du polystyrène) et du polyéthylène, principal composant des sacs plastiques.

### Déshydratation de l'éthanol sur sites acides

La déshydratation sur sites acides est la plus commune des voies réactionnelles pour la formation d'alcènes à partir d'alcools. Dzisko a démontré en 1964 que cette réaction s'effectue aussi bien sur sites acides de Brønsted que de Lewis.<sup>17</sup> Le mécanisme proposé par Shinohara *et coll.*<sup>18</sup> (Figure 9) montre que la déshydratation se réalise *via* un mécanisme E<sub>1</sub>, passant par la formation d'un carbocation.

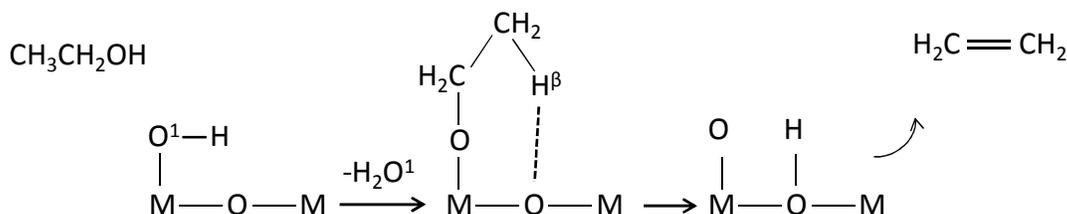


Figure 9 : Mécanisme E<sub>1</sub> de déshydratation de l'éthanol,<sup>18</sup> où M = métal avec sites acides de Brønsted ou de Lewis et O<sup>1</sup> = oxygène de groupement hydroxyle de surface.

La première étape consiste en l'adsorption de l'éthanol sur un site acide (*i.e.*, groupement hydroxyle de surface) générant le départ d'une molécule d'eau et la formation d'un groupement éthanoate. La seconde est un transfert de l'hydrogène en position β sur un atome d'oxygène de surface générant un atome oxygène et un atome d'hydrogène adsorbé à la surface du catalyseur et libérant de l'éthylène.

### Déshydratation de l'éthanol sur sites basiques

La réaction de déshydratation sur site basique se réalise selon un mécanisme E<sub>1CB</sub> qui a été proposé par Diez *et coll.*<sup>9</sup>

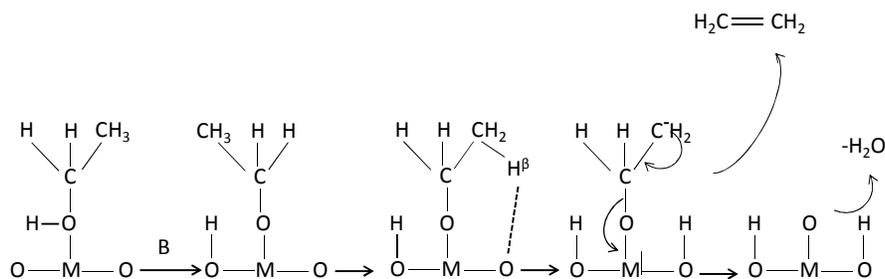


Figure 10 : Mécanisme E<sub>1CB</sub> de déshydratation de l'éthanol.<sup>9</sup>

La première étape de la déshydratation est similaire à celle de la déshydrogénation Figure 4, *i.e.*, adsorption dissociative de l'éthanol sur un atome M de surface générant à la fois un hydrogène adsorbé et un groupement éthanoate. C'est lors de la seconde étape que les mécanismes présentés par les Figure 4 et Figure 10 diffèrent. En effet, un proton du carbone en position  $\beta$  ( $C_\beta$ ) de l'alcoolate est déplacé sur l'oxygène voisin du métal sur lequel est lié l'éthanoate, alors que c'était un proton du carbone en position  $\alpha$  ( $C_\alpha$ ) de l'alcoolate qui était déplacé pour le mécanisme (3). L'élimination du proton crée un carbanion qui, par réarrangement, mène à la libération de l'éthylène. Finalement, les deux atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène en surface peuvent se désorber sous la forme d'une molécule d'eau.

Ainsi, la réaction de déshydratation de l'éthanol en éthylène se passe soit sur site acide soit sur basique, qui sont deux propriétés présentes au sein de nos catalyseurs (*c.f.* Chapitre 3).

### B.2.2/ Discussion

Lors des tests catalytiques, l'éthylène est majoritairement produit à haute température.

Sur la série des pérovskites de type  $\text{LaBO}_3$ , la chromite représente le catalyseur le plus sélectif en éthylène avec plus de 48% à 375°C dans notre étude à *iso*-conversion. Cela peut s'expliquer par le caractère plus acide de  $\text{LaCrO}_3$  par rapport aux autres pérovskites comme cela a été montré par Pena.<sup>14</sup> En effet, Le  $\text{LaCrO}$  présente une valeur de  $H_{0max}$  de 3 alors que les catalyseurs à base de manganèse, de fer et de cobalt donnent des valeurs plus proches de 4.(Figure 6)

Concernant la série  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ , la sélectivité en éthylène à *iso*-conversion augmente avec la quantité d'aluminium en substitution dans la pérovskite alors que le rapport  $S_a / S_p$ , déterminé à l'aide du test *isopropanol* diminue, (*i.e.*, augmentation de l'acidité des composés avec l'augmentation de la charge en aluminium) (Figure 11). Les sites principalement mis en jeu sont des sites acides de Lewis,<sup>19</sup> caractéristiques de l'aluminium octaédrique.<sup>20</sup> Les sites de Lewis de l'Al +III sont considérés comme plus forts que ceux du Fe +III.<sup>21</sup>

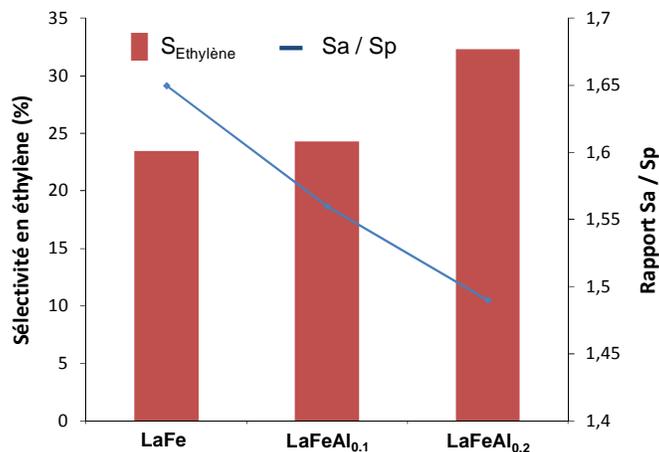


Figure 11 : ■ Sélectivité en éthylène et — rapport  $S_a / S_p$  en fonction du taux de substitution du fer par l'aluminium pour la série  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ .

De plus, remarquons que seuls les échantillons contenant de l'aluminium dans la structure pérovskite forment de l'éthylène à basse température (300°C).

Finalement, nous avons observé l'évolution de la sélectivité en éthylène en fonction des pourcentages massiques des phases  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}(\text{OH})_3$  déterminés par l'analyse semi-quantitative DRX sur la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$  (Figure 12). L'interprétation de ces résultats demande une grande prudence, étant donné que l'analyse semi-quantitative est globale sur le solide, alors que la réaction se passe en surface.

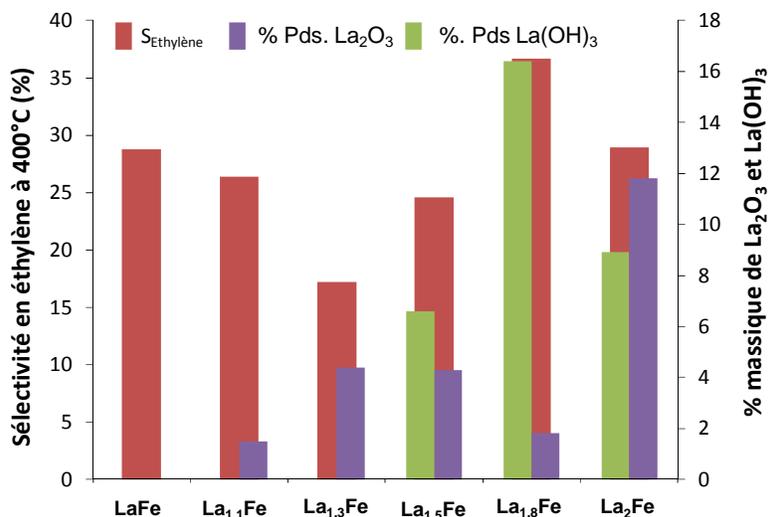


Figure 12 : ■ Sélectivité en éthylène à 400°C et pourcentages massiques des phases ■  $\text{La}_2\text{O}_3$  et ■  $\text{La}(\text{OH})_3$  déterminés par DRX sur la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

Lorsque le taux de substitution est faible ( $\leq 0,3$ ) on peut noter que la quantité d'éthylène produite diminue avec l'augmentation de la quantité de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , lequel est connu pour être très basique. Lorsque le taux de substitution est supérieur à 0,3, la phase  $\text{La}(\text{OH})_3$  apparaît, ce qui ajoute un niveau de complexité quant à l'origine, la nature et la distribution des produits de réactions. En effet, cette dernière phase possède des groupements OH de surface qui agissent comme des sites acides de Brønsted. D'ailleurs, la plus haute sélectivité en éthylène de 36% est obtenue sur le catalyseur  $\text{La}_{1,8}\text{Fe}$ , pour lequel la quantité de  $\text{La}_2\text{O}_3$  est la plus basse et celle de  $\text{La}(\text{OH})_3$  la plus haute.

### **Conclusion**

Ainsi, l'étude de la sélectivité en éthylène en fonction des caractères acides et basiques nous a permis de déterminer que la réaction de déshydratation de l'éthanol suit un mécanisme d'élimination E1 sur sites acides. Les sites acides de Lewis sont les sites principalement mis en jeu sur les échantillons  $\text{LaBO}_3$ ,  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  et  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

L'éthylène est également le réactif menant à la formation de l'éthane, qui a été observé sur l'ensemble des tests catalytiques. L'éthane est formé par hydrogénation de l'éthylène,<sup>22</sup> le plus probablement *via* une réaction avec de l' $\text{H}_2$  adsorbé ou présent en phase gaz, lequel est produit par diverses réactions, telles que la déshydrogénation de l'acétaldéhyde.

### **B.3/ Les esters : acétate d'éthyle (AE) et butyrate d'éthyle ( $\text{B}_{\text{ut}}\text{E}$ )<sup>3</sup>**

Dans nos conditions de test, l'acétate d'éthyle et le butyrate d'éthyle ( $\text{B}_{\text{ut}}\text{E}$ ) est majoritairement produit à basse température (300°C). Il existe deux ou trois possibilités pour synthétiser ces produits.

---

<sup>3</sup> L'acétate d'éthyle et le butyrate d'éthyle sont des composés qui ont une odeur fruitée et qui sont très inflammables. L'AE est un produit qui présente une forte valeur ajoutée car il est utilisé dans diverses applications<sup>3</sup>, notamment en cosmétologie en tant que solvant pour les vernis ou comme agent odorant mais également en agroalimentaire (produit de décaféinasson et agent odorant) et en chimie organique comme solvant. Le BE est un produit plus spécifique à certains domaines d'applications. Il est communément utilisé comme agent odorant dans les parfumeries ou dans les boissons<sup>3</sup>

### B.3.1/ Mécanismes de formation de l'acétate d'éthyle et du butyrate d'éthyle

Dans les conditions de notre test catalytique, il y a 2 chemins réactionnels possibles pour produire de l'AE : par estérification ou par la réaction de Tishchenko<sup>23</sup>. Ces voies réactionnelles sont également possibles pour la formation du B<sub>ut</sub>E en démarrant d'autres réactifs. Pour ce dernier il existe un troisième mécanisme dérivé de la réaction de Claisen<sup>24</sup> qui utilise l'AE comme produit de départ.

#### B.3.1.1 Estérification

La réaction d'estérification s'effectue entre un alcool et un acide carboxylique, dans notre cas l'éthanol et l'acide acétique pour la formation de l'AE, et l'éthanol plus l'acide butanoïque (AB) pour la formation du B<sub>ut</sub>E. Cette réaction est connue pour être catalysée par des catalyseurs acides et plus particulièrement des acides de Lewis (Alumine)<sup>25</sup> ou de Brønsted (silice-alumine<sup>25</sup>, Nb/SiO<sub>2</sub><sup>26</sup> ...) Mais aussi sur des catalyseurs basiques, tels que la zéolithe NaY.<sup>27</sup>

Les acides carboxyliques peuvent être obtenus par oxydation des aldéhydes (acétaldéhyde ou butyraldéhyde dans notre cas), mais comme il l'a été démontré sur le mécanisme de formation de l'acétaldéhyde toutes réactions d'oxydation sur nos solides n'est pas réalisable, ou par hydratation de l'acétaldéhyde suivie d'une déshydrogénation du diol ainsi formé (encadré [a] pour l'acide acétique et [b] pour l'acide butanoïque de la Figure 13). La réaction d'estérification.<sup>28</sup> proprement dite sur site acide est présentée sur la Figure 14.

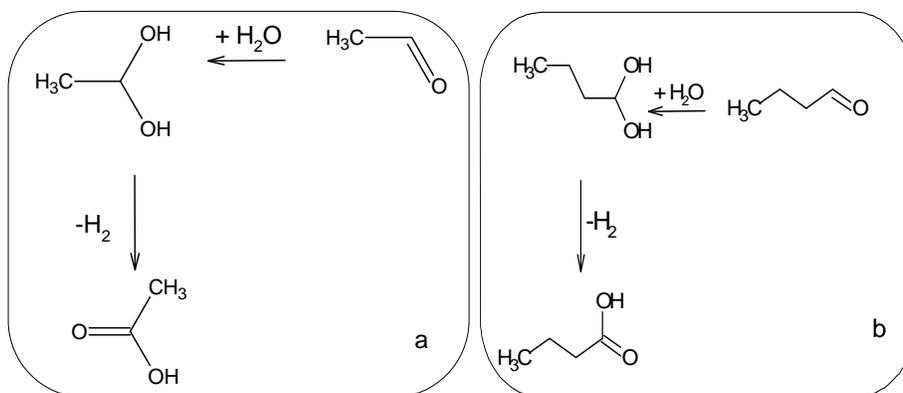


Figure 13 : (a) Mécanismes de formation de l'acide acétique et (8b) mécanisme de formation de l'acide butanoïque. par hydratation de l'aldéhyde.

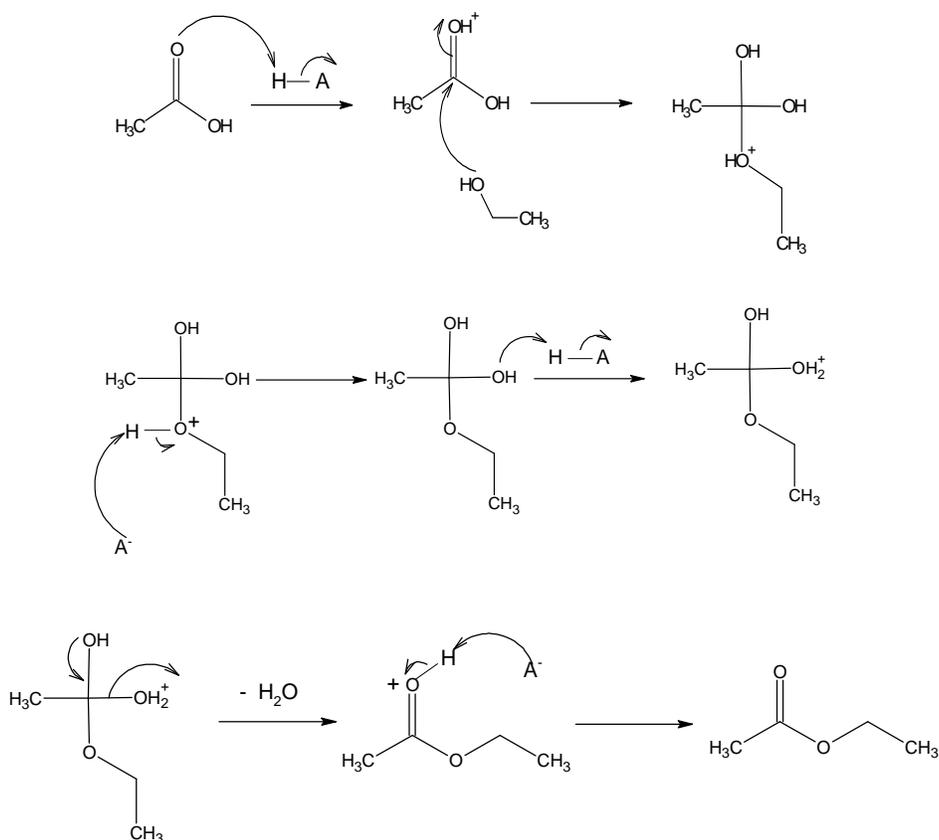


Figure 14 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification<sup>28</sup> entre l'éthanol et l'acide acétique pour former l'acétate d'éthyle.

La première étape du mécanisme consiste en la protonation de l'acide acétique via l'acide de Brønsted du catalyseur. Ensuite, un doublet non liant de l'oxygène de l'éthanol attaque le carbone de la fonction acide carboxylique (fortement électrophile) avant le transfert de proton permettant l'obtention d'un groupement OH

protoné ( $\text{OH}_2^+$ ). Un réarrangement des doublets électroniques permet la création d'une double liaison  $\text{C}=\text{O}$  et la libération d'une molécule d'eau. La dernière étape consiste en la régénération du site acide de Lewis du catalyseur et l'obtention de l'acétate d'éthyle ou du butyrate d'éthyle.

### B.3.1.2 Réaction de Tishchenko

La réaction de Tishchenko permet d'obtenir un ester à partir de deux molécules d'aldéhyde *via* la formation intermédiaire d'un hémiacétal.<sup>23,29</sup> La réaction s'effectue généralement à basse température sur des sites acides de Lewis et des sites basiques. Plusieurs études ont été menées en catalyse hétérogène, notamment sur des catalyseurs de type alumine<sup>30</sup> et  $\text{MgO-CaO}$ .<sup>31</sup> Le mécanisme de la réaction a été proposé par Tanabe *et coll.*<sup>31</sup>. Il est représenté sur la Figure 15 :

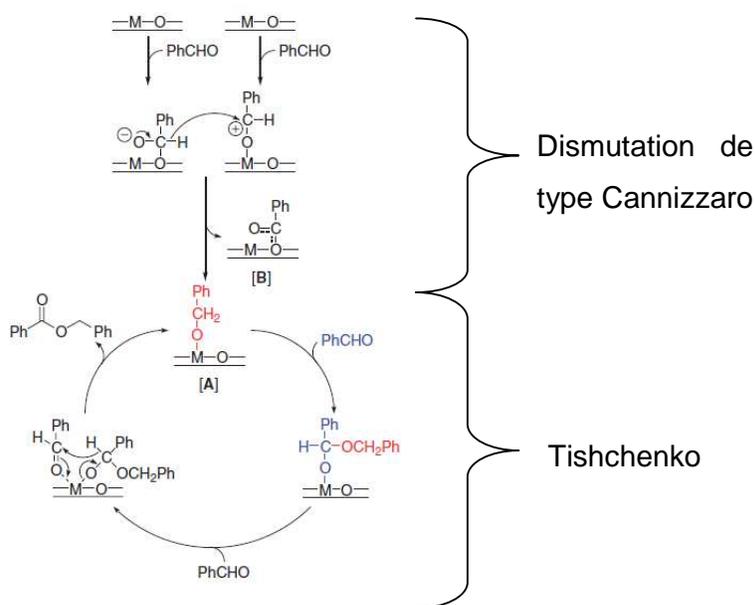


Figure 15 : Mécanisme réactionnel de la réaction de Tishchenko,<sup>31</sup> où  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ .

La première partie de la réaction consiste en la dismutation de l'acétaldéhyde (ou butyraldéhyde). Une molécule d'acétaldéhyde est adsorbée sur un site acide (M) et une autre sur un site basique (O). Ensuite, *via* le procédé de dismutation, une espèce réduite adsorbée [A] (sur site M) et une espèce oxydée adsorbée [B] sont obtenues. Pour la suite de la formation de l'ester, seule la molécule réduite, l'alcoolate, est utilisée comme réactif. Cette espèce réduite adsorbée peut aussi

provenir de l'adsorption d'une molécule d'éthanol (ou de butanol pour le B<sub>ut</sub>E) sur un site acide de Lewis suivie de l'abstraction de l'hydrogène de la fonction alcool sur un site basique. Ce type d'adsorption est plus rapide que la dismutation de Cannizzaro.

Ensuite, une molécule d'aldéhyde (acétaldéhyde ou butyraldéhyde) réagit avec l'espèce réduite, toujours adsorbée afin d'obtenir un hémiacétal. Dès lors, les esters peuvent être obtenus de deux manières :

- Tishchenko : Un second acétaldéhyde (ou butyraldéhyde), qui est un très bon accepteur d'hydrure, s'adsorbe sur le même métal que l'hémiacétal induisant un transfert d'hydrure. Il résulte de ce transfert la formation d'un ester, l'acétate d'éthyle (ou le butyrate d'éthyle) et de l'espèce alcoolate toujours adsorbée à la fin du cycle catalytique.

– Réaction B : l'hémiacétal est déshydrogéné et forme ainsi l'AE et un hydrure, qui se combine avec le proton arraché en début de réaction (lors de la formation de l'alcoolate) pour former du dihydrogène gazeux<sup>32</sup>.

Takeshita *et coll.*<sup>32</sup> ont montré que ce second mécanisme (à haute pression) est favorisé par rapport à la réaction de Tishchenko sur le système Cu-Zn-Zr-Al-O.

### B.3.1.3 Réaction de Claisen

Pour la formation de butyrate d'éthyle, un troisième mécanisme réactionnel est possible *via* une réaction dérivée de la réaction de Claisen.<sup>33</sup> La condensation de Claisen « classique » est proche du schéma présenté pour la réaction d'aldolisation/condensation mais à partir de deux molécules d'esters. La particularité de la variante de la réaction de Claisen considérée réside dans le fait qu'elle a lieu entre un ester et un aldéhyde *via* le même mécanisme (par exemple, Dede *et coll.*<sup>33</sup> forment l'hydroxyester par réaction entre l'AE et le propanal, et Silverman *et coll.*<sup>34</sup> ont synthétisé l'ester insaturé à partir des mêmes réactifs). Le mécanisme présenté par la Figure 16 détaille les différentes étapes de cette réaction. Elle est, à l'instar de la réaction de Guerbet, multi-étapes et met en jeu différentes propriétés. La première étape consiste en l'adsorption de l'AE à la surface du catalyseur *via* l'oxygène du carbonyle sur un site accepteur d'électrons ou acide de Lewis, puis en la déprotonation du groupement méthyle en position  $\alpha$  de la double liaison C=O de

l'ester pour former un carbanion sur site basique. C'est à l'étape suivante qu'il y a une divergence par rapport à la réaction de Claisen « classique ». En effet, lors de la réaction de Claisen, le carbanion provoque une attaque nucléophile sur un autre AE, alors que dans notre cas l'attaque se fait sur un aldéhyde. La molécule formée est un hydroxy-ester qui est ensuite déshydraté puis hydrogéné pour produire du butyrate d'éthyle.

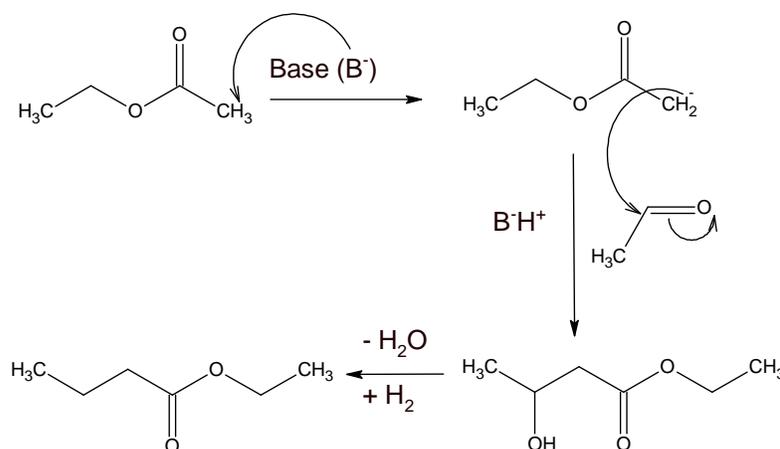


Figure 16 : Mécanisme de la dérivée de la réaction de Claisen.

### B.3.2/ Discussion

#### B.3.2.1 Acétate d'éthyle

Pour la formation d'acide acétique par hydratation puis par déshydrogénation de l'acétaldéhyde sur site basique (Figure 13). Afin de valider cette hypothèse, nous avons examiné l'influence de l'ajout d'eau dans le mélange réactionnel sur la formation des esters. Les résultats de ces expériences sont reportés sur la Figure 17 qui représente les sélectivités en AE et en  $\text{B}_{\text{ut}}\text{E}$  à iso-conversion (*i.e.*, 17%) en fonction de la teneur en eau dans la phase gaz.

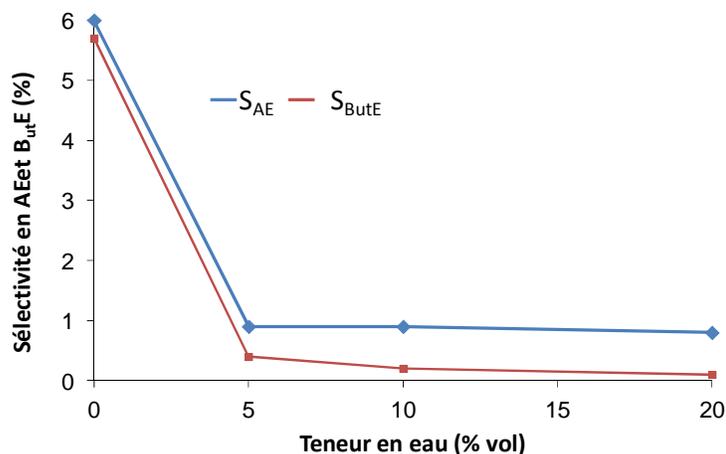


Figure 17 : — Sélectivité en AE, et — B<sub>ut</sub>E à *iso*-conversion en fonction de la teneur en eau dans la charge sur le catalyseur La<sub>1,3</sub>Fe et dans les conditions opératoires « standard ».

Le fait de rajouter de l'eau dans le mélange diminue drastiquement la sélectivité en ester par rapport à un mélange anhydre. Par défaut, il ne reste que la réaction de Tishchenko qui puisse expliquer la formation d'AE dans notre cas.

La réaction de Tishchenko est en compétition avec la réaction d'aldolisation/condensation car elle implique les mêmes réactifs (2 molécules d'acétaldéhydes) et des sites catalytiques similaires. Cependant, il a été prouvé que la réaction de Tishchenko est favorisée lorsque les températures de réaction sont basses (350°C).<sup>35</sup> L'ester AE est un produit majoritaire à la température la plus basse du test catalytique (300°C). Lorsque la température augmente, ce sont les produits issus de l'aldolisation qui deviennent majoritaires, comme cela est reporté dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Sélectivité de l'AE et des sélectivités cumulées en produits issus de l'aldolisation (acétone, isopropanol, 1-butanol, 1-butanol, 2-pentanone, 2-pentanol, CO<sub>2</sub>, 2- et 4-heptanone) à 300 et 400°C.

Catalyseur	300°C		400°C	
	S <sub>AE</sub>	S <sub>aldolisation</sub>	S <sub>AE</sub>	S <sub>aldolisation</sub>
<b>LaFe</b>	39,1	0,0	3,2	44,1
<b>LaMn</b>	54,0	0,0	1,5	54,9
<b>LaCo</b>	33,8	1,2	9,8	31,3
<b>LaCr</b>	12,7	0,0	5,0	9,2
<b>LaFeAl<sub>0,1</sub></b>	32,5	2,8	6,2	31,2
<b>LaFeAl<sub>0,2</sub></b>	36,2	4,0	9,4	37,2
<b>La<sub>1,1</sub>Fe</b>	18,3	0,0	2,1	59,5
<b>La<sub>1,3</sub>Fe</b>	23,5	0,0	1,3	64,1
<b>La<sub>1,5</sub>Fe</b>	29,1	0,0	0,0	54,3
<b>La<sub>1,8</sub>Fe</b>	45,1	11,4	1,2	50,9
<b>La<sub>2</sub>Fe</b>	39,3	10,9	1,1	58,3
<b>La<sub>1,3</sub>FeCo<sub>0,1</sub></b>	27,0	4,7	1,6	56,3
<b>La<sub>1,3</sub>FeCo<sub>0,2</sub></b>	36,5	0,0	2,9	59,6
<b>La<sub>1,3</sub>FeCu<sub>0,1</sub></b>	9,7	2,1	4,0	18,0
<b>La<sub>1,3</sub>FeCu<sub>0,2</sub></b>	11,0	1,7	3,3	12,0
<b>La<sub>1,3</sub>FeNi<sub>0,01</sub></b>	35,0	15,5	0,8	46,2
<b>La<sub>1,3</sub>FeNi<sub>0,05</sub></b>	37,6	3,7	1,2	50,8

A basse température, la sélectivité en AE est nettement supérieure à celle des produits d'aldolisation, tandis qu'à 400°C, cette tendance est complètement inversée.

Comme indiqué plus haut, la réaction de Tishchenko nécessite la coopération de sites acides et basiques spatialement proches. Sur la série de catalyseurs LaFe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, à *iso*-conversion, la sélectivité en AE diminue avec l'insertion d'aluminium en lieu et place du fer (Figure 18). Ceci paraît surprenant de prime abord étant donné que l'acidité de Lewis de l'aluminium introduit est supérieure à celle du fer qu'il substitue.<sup>21</sup> Néanmoins, comme nous l'avons mis en évidence par SPX, l'introduction d'aluminium dans la structure a effectivement pour effet la création de sites acides « forts », mais elle a également pour conséquence la diminution du nombre de sites basiques, ce qui entraîne ainsi une modification de la proportion entre les sites antagonistes (acide et basique), ce qui ne semble pas favoriser la production d'AE.

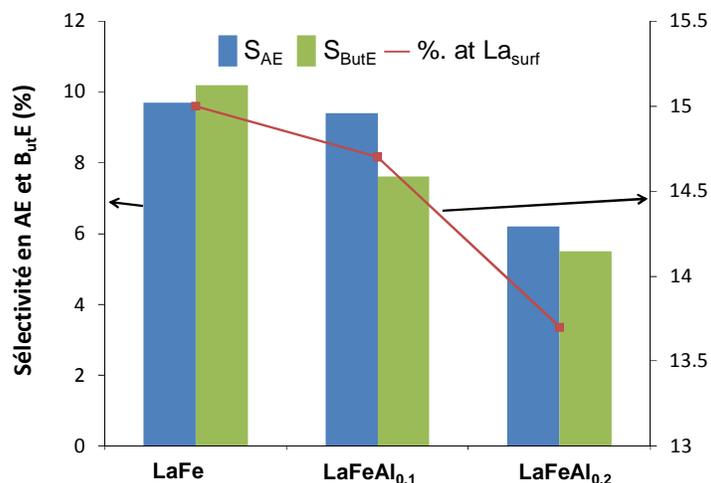


Figure 18 : ■ Sélectivité en AE et ■ B<sub>ut</sub>E à iso-conversion et — pourcentage atomique de lanthane en surface en fonction du taux de substitution du fer par l'aluminium.

### Conclusion

Nous avons ainsi établi que l'acétate d'éthyle était formé majoritairement *via* la réaction Tishchenko sur l'ensemble de nos échantillons, l'estérification directe n'étant pas possible dans nos conditions de réactions. Ces résultats confirment les travaux réalisés par Nakajima *et coll.*<sup>36</sup> Cette réaction est favorisée à basse température (300°C). Au-delà de 300°C, elle entre en compétition avec la réaction d'aldolisation/condensation qui met en jeu des sites catalytiques similaires et elle nécessite la présence de sites basique et acide spatialement proches. L'équilibre entre ces deux types de site semblent être optimal pour les échantillons LaMn et La<sub>1,8</sub>Fe (à 300°C).

### B.3.3/ Butyrate d'éthyle

Le butyrate d'éthyle peut être formé *via* l'estérification (Figure 14) entre l'éthanol et l'acide butanoïque, qui est produit selon le mécanisme (8)<sub>3</sub> ou (8)<sub>4</sub>, par la réaction de Tishchenko (Figure 15) avec deux molécules de butyraldéhyde ou par la variante de la réaction de Claisen décrite plus haut.

Les mécanismes d'estérification et de Tishchenko ne peuvent être appliqués car ils supposent tous les deux que du butanol ou du butyraldéhyde soit présent à basse température (300°C), à laquelle le B<sub>ut</sub>E est majoritairement formé. Comme nous

l'avons montré précédemment, (annexes du chapitre 4), les produits susmentionnés n'apparaissent pas à ces températures. Nous pourrions supposer que ces derniers soient très réactifs et ainsi qu'ils aient été consommé complètement, mais aucune traces de produits formés passant par la réaction d'aldolisation n'est observé. Ceci rend cette supposition peu convaincante. De plus, comme dans le cas du AE, le mécanisme de la Figure 13b ne semble pas être le mécanisme *ad hoc*, en effet, les tests catalytiques sous mélange ethanol / eau révèlent un effet inhibiteur de l'eau sur la synthèse du B<sub>ut</sub>E (Figure 17). Avec 5 Vol.% d'eau dans le mélange de réactif, la sélectivité en B<sub>ut</sub>E à *iso*-conversion chute à une valeur inférieure à 1%.

L'unique voie permettant d'expliquer la formation de cet ester passe donc par le mécanisme de la dérivée de la réaction de Claisen (Figure 16), qui utilise l'AE et l'acétaldéhyde comme réactifs. Nous savons que cette réaction met en jeu diverses propriétés, telles que la basicité, l'acidité et une fonction hydrogénante. La suite de la discussion va nous permettre de mettre en évidence si l'un de nos catalyseurs possède une distribution de sites adéquate pour cette réaction.

Sur la série La<sub>1+x</sub>Fe, la sélectivité en B<sub>ut</sub>E augmente avec x de 10% sur la référence à 20% sur La<sub>1,1</sub>Fe puis jusque 27% sur La<sub>2</sub>Fe. Il semble que cette augmentation suive plus précisément l'augmentation de la quantité de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présent au sein des échantillons (Figure 19). Ceci est cohérent avec les résultats présentés dans le Tableau 1 qui montre que la quantité d'AE (produit de départ pour la synthèse de B<sub>ut</sub>E) augmente également avec x (résultat à 300°C).

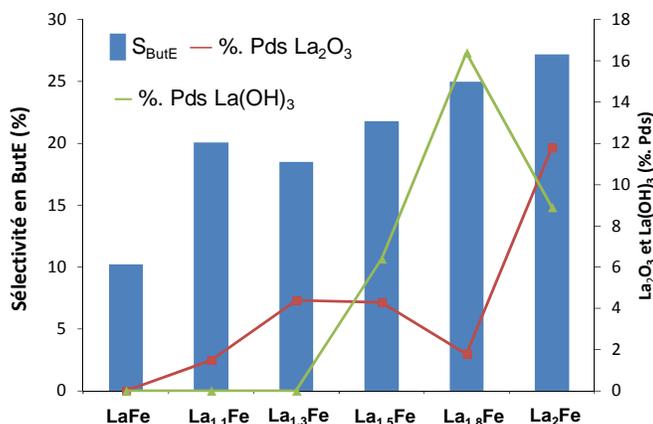


Figure 19 :  $S_{ButE}$  et pourcentages massiques du  $La_2O_3$  et du  $La(OH)_3$ , déterminés par DRX, en fonction de  $x$  sur la série  $La_{1+x}FeO_3$ .

Nous pouvons également remarquer, sur la Figure 18 que la sélectivité en  $B_{utE}$  diminue en même temps que celle en AE avec l'insertion d'aluminium (augmentation du caractère acide des échantillons). Ainsi, la diminution de l'accessibilité au site basique est responsable de la chute de sélectivité en  $B_{utE}$ .

Par ailleurs, notons que l'ajout de cuivre dans la structure pérovskite améliore légèrement la formation du  $B_{utE}$  grâce à ses propriétés hydrogénantes, passant de  $\approx 6\%$  pour la référence à  $\approx 10\%$  sur les échantillons au cuivre.

### Conclusion

Les possibilités de réactions d'estérification et de Tishchenko ont été éliminées rapidement car la présence de butanol et/ou de butyraldéhyde n'est pas observée à  $300^\circ C$  à laquelle se forme le  $B_{utE}$ . C'est ainsi que nous avons proposé que cet ester est produit *via* une réaction dérivée de la réaction Claisen, une réaction multi-étapes mettant en jeu diverses propriétés (basique, acide, hydrogénante). La présence de  $La_2O_3$  et de  $La(OH)_3$  favorise la formation du AE et donc du  $B_{utE}$ .

## C/Produits issus de l'aldolisation

Avant de développer les mécanismes de formation des produits issus de la réaction d'aldolisation, nous allons détailler brièvement cette étape. La réaction

d'aldolisation se passe entre une molécule d'acétaldéhyde et une molécule énolate. Ainsi la première étape de l'aldolisation est la formation de l'énolate<sup>37</sup> (Figure 20)

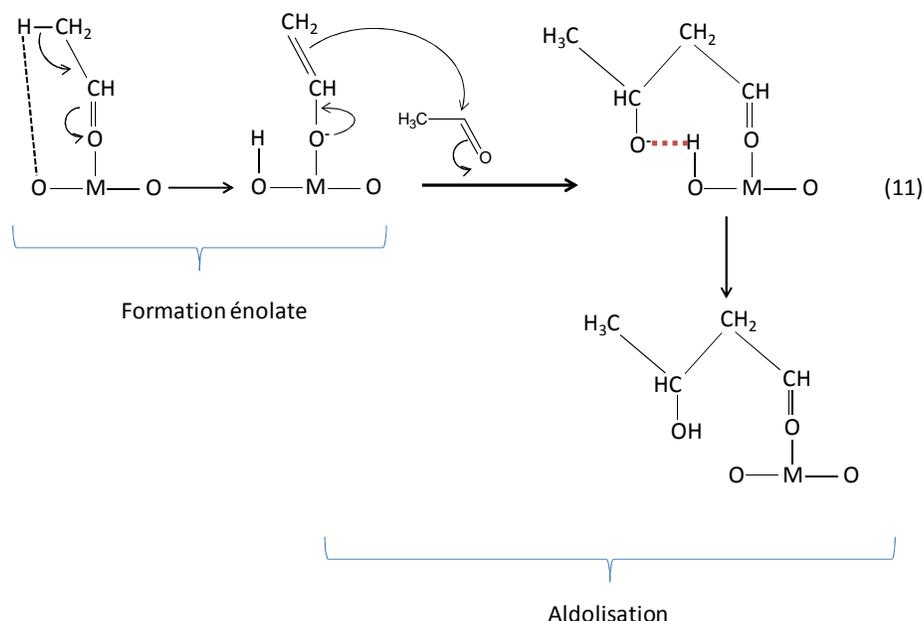


Figure 20 : Mécanisme de la réaction d'aldolisation.

L'acétaldéhyde est tout d'abord adsorbé *via* l'oxygène de son groupement carbonyle sur des sites accepteurs d'électrons ou acides de Lewis (le fer principalement dans notre cas). Ces sites permettent de stabiliser la molécule et permettent le déplacement de l'hydrogène du carbone  $\alpha$  de l'aldéhyde et la formation d'une espèce énolate grâce à la proximité des sites basiques. S'en suit un réarrangement qui conduit à une attaque nucléophile de l'espèce adsorbée sur une seconde molécule d'acétaldéhyde, et plus précisément sur le carbone de la fonction aldéhyde, formant ainsi une liaison C—C. Une molécule à 4 atomes de carbone est alors formée avec une fonction carbonyle et une fonction alcoolate.<sup>38</sup> L'alcoolate se stabilise en récupérant l'hydrogène adsorbé sur la surface lors de la formation de l'énolate.

La réaction d'aldolisation est une réaction faisant appelle à des sites basiques.<sup>39</sup> Dans le Tableau 1, la sélectivité cumulée des produits issus de l'aldolisation est répertoriée et on peut remarquer que cette sélectivité atteint un maximum pour le catalyseur le plus basique (*c.f.* Chapitre 3) :  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$  avec plus de 64% de sélectivités cumulées. L'aldol formé, le 2-hydroxybutanal, peut réagir selon divers

chemins réactionnels. Il peut se désorber, ce qui est reflété par les traces de cette intermédiaire détectées lors des tests catalytiques. Il peut s'oxyder pour former un céto-acide ou un diacide, mais aucun composé de ce type n'a été observé dans notre étude. Il peut se cliver pour mener à la formation de molécules en C3 (*par ex*, acétone) et C1 (formaldehyde, CO<sub>x</sub>) ou alors se déshydrater et s'hydrogéner selon la réaction de Guerbet afin de former le *n*-butanol. Nous avons donc deux réactions en compétition : celle menant à la formation d'acétone et celle menant à la formation du *n*-butanol.

Le premier produit que nous allons étudier est le *n*-butanol

## C.1/ *n*-Butanol<sup>4</sup>

Le *n*-butanol est principalement formé à une température de 400°C.

### C.1.1/ Mécanismes de formation du *n*-butanol

Nous avons montré dans la partie A de ce chapitre que le butanol était formé *via* la réaction de Guerbet<sup>40</sup> (Figure 2). Comme nous l'avons déjà mentionné, la réaction de Guerbet est une réaction multi-étapes faisant appel à plusieurs propriétés. Dans la partie B.1, nous avons montré que la déshydrogénation de l'éthanol se réalisait sur site basique pour former l'acétaldéhyde et que deux molécules d'acétaldéhyde réagissent ensuite *via* un mécanisme d'aldolisation pour former l'aldol sur des sites également basiques. L'aldol est ensuite déshydraté et hydrogéné pour former le *n*-butanol. Ainsi, la basicité, l'acidité et des propriétés hydrogénantes sont nécessaires sur nos solides et dans nos conditions réactionnelles.

Dans la partie suivante, nous allons déterminer si l'une de ces propriétés influence spécifiquement de manière plus marquée la production de *n*-butanol.

---

<sup>4</sup> Le *n*-butanol, et plus précisément le 1-butanol, est un alcool primaire incolore et inodore mais avec une forte valeur ajoutée. Il est utilisé dans les laques, dans les liquides de frein mais aussi en chimie organique comme solvant.<sup>4</sup> Le butanol peut également être employé comme biocarburant. Le butanol a une pression de vapeur saturante inférieure à celle de l'éthanol, mais aussi une densité et un indice d'octane proche de celui des gasoils. Toutes ces propriétés font du butanol un bon additif dans les diesels ou directement comme biofuel.<sup>4,4</sup> Il est couramment produit par la réaction d'hydroformylation du propylène.<sup>4</sup>

C.1.2/ Discussion

Le *n*-butanol est un produit de réaction généralement formé aux températures les plus élevées, et les sélectivités les plus élevées ont été obtenues sur la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ . En effet, sur cette série où la basicité des échantillons a été plus particulièrement étudiée, le catalyseur  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  présente la sélectivité la plus importante avec 6% de *n*-butanol. Sur la Figure 21, cette sélectivité à *iso*-conversion est corrélée au rapport  $S_a / S_p$  déterminé par la réaction test de l'*isopropanol*.

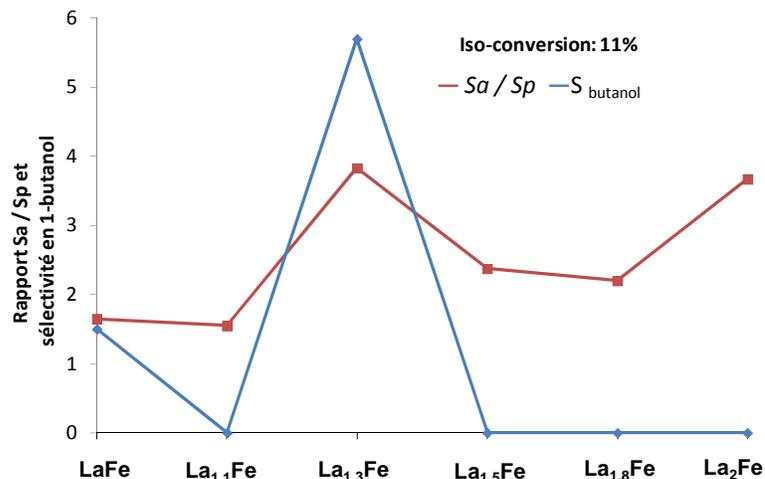


Figure 21 : Rapport  $S_a / S_p$  et Sélectivité en *n*-butanol à iso-conversion de 11% sur la série de pérovskite  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ .

Nous remarquons sur la Figure 21 que la sélectivité en *n*-butanol évolue de manière similaire à celle de la basicité représentée par le rapport  $S_a / S_p$  (n'oublions pas que la sélectivité en propylène était quasi constante sur cette série) avec un maximum de *n*-butanol formé sur l'échantillon  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ . On peut noter que sur l'oxyde mixte  $\text{La}_2\text{Fe}$ , qui présente une basicité proche du  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ , la sélectivité en *n*-butanol est quasi nulle à iso-conversion. La température de réaction à laquelle est atteint l'*iso*-conversion est de 300°C sur les deux échantillons  $\text{La}_{1,8}\text{Fe}$  et  $\text{La}_2\text{Fe}$ , alors que le *n*-butanol est formé à plus haute température (> à 350°C) D'ailleurs la sélectivité en *n*-butanol est de 10,4% à 350°C sur l'échantillon  $\text{La}_2\text{Fe}$ , et de 5% à 350°C pour l'échantillon  $\text{La}_{1,8}\text{Fe}$

Nous avons souhaité vérifier cette tendance en observant l'évolution de la sélectivité en *n*-butanol sur la série  $\text{LaFeAl}_x$  (Figure 22). Dans le chapitre 3, nous

avons montré que les échantillons contenant de l'aluminium présentait une acidité plus importante que la référence LaFe, ce qui est traduit par un rapport  $S_a / S_p$  diminuant avec l'ajout d'aluminium.

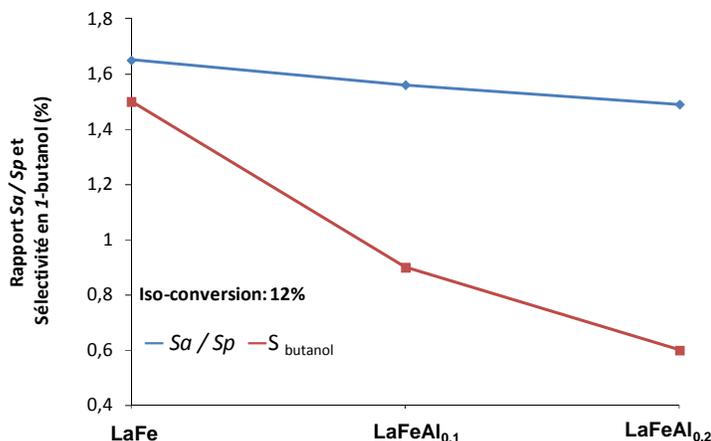


Figure 22 : Rapport  $S_a / S_p$  et Sélectivité en  $n$ -butanol à iso-conversion de 12% sur la série de pérovskites  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ .

L'allure des courbes sur la Figure 22 est en accord avec les résultats attendus, *i.e.*, une diminution de la sélectivité en  $n$ -butanol avec la hausse du caractère acide (ou diminution de l'accès au site basique). En effet, avec un taux de substitution de 20% d'aluminium, la sélectivité diminue de moitié de 1,5 à 0,6%.

Ainsi, il semble que le caractère basique, notamment par l'intermédiaire d'excès en lanthane sous forme de la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$ , soit un paramètre prépondérant lorsque l'on veut favoriser la réaction de Guerbet menant au  $n$ -butanol. Nous avons essayé d'augmenter la production de cette molécule cible en ajoutant des métaux de transitions comme le cuivre, le cobalt ou le nickel au sein de la pérovskite  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ . Malheureusement, ces métaux de transition n'ont pas joué le rôle escompté (apport propriété hydrogénante) et une nette diminution de la production de  $n$ -butanol par rapport à la référence a été observée.

### **Conclusion**

Le  $n$ -butanol est bien formé *via* la réaction de Guerbet. Nous avons mis en évidence que le caractère basique des catalyseurs est la propriété prépondérante pour l'obtention de ce produit, car le plus haut rendement est obtenu pour le solide le plus basique  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  avec environ 1,8% de  $n$ -butanol. A l'instar des travaux menés

par Carlini *et coll.*<sup>41</sup>, l'ajout de dihydrogène dans le milieu réactionnel pourrait être une voie d'optimisation de la production de *n*-butanol, au vue de l'importante quantité de cétone et d'aldéhyde formé.

## C.2/ Acétone<sup>5</sup> (et CO<sub>x</sub>)

A partir d'éthanol, l'acétone et les CO<sub>x</sub> peut être formée de nombreuses manières, lesquelles sont développées ci-dessous.

### C.2.1/ Mécanismes de formation de l'acétone

La formation d'acétone à partir d'éthanol est un sujet qui a été largement étudié, et les propositions de chemins réactionnels possibles sont nombreuses. Pour les mêmes raisons que précédemment concernant l'obtention des acides carboxyliques, nous avons mis de côté les mécanismes mettant en jeu des processus d'oxydation soit de l'acétaldéhyde<sup>42</sup> soit de l'aldol.<sup>1</sup> Ainsi, nous pouvons envisager 3 chemins réactionnels pour la formation d'acétone, que l'on peut diviser en deux familles : en présence et en absence d'eau.

#### C.2.1.1 En présence d'eau

Nous pouvons envisager des mécanismes en présence d'eau car celle-ci peut être formée lors des réactions de formation du B<sub>ut</sub>E (produit à plus basse température que l'acétone) ou d'éthylène. Les deux mécanismes font intervenir de l'eau sous forme de groupements hydroxydes OH<sup>-</sup> adsorbés ou gazeux. En effet, ces deux voies introduisent, avant la réaction proprement dite, une étape d'hydratation de la surface selon le mécanisme (12) ci-dessous :

---

<sup>5</sup> L'acétone est un composé organique incolore, légèrement odorant et inflammable. Ce composé est largement employé dans divers domaines, tels que l'industrie chimique comme réactifs pour la synthèse d'autres composés (méthacrylate, bisphénol A,...). Il est également le solvant industriel le plus utilisé, en laboratoire de recherche, mais aussi dans les industries pharmaceutiques, de peintures, de plastiques...  
<sup>5</sup> Il s'agit d'une molécule chimique très valorisable.

---

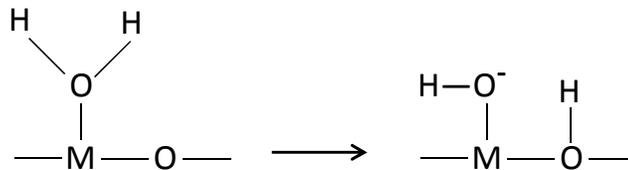
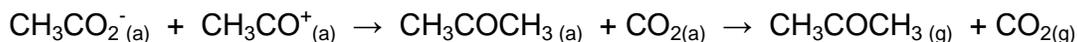
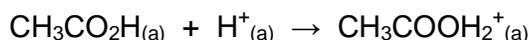
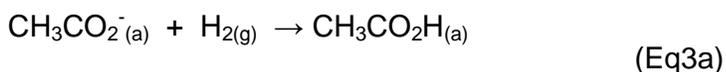
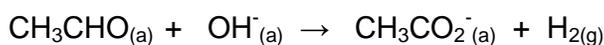
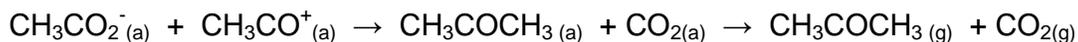
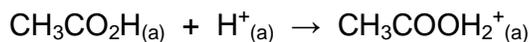
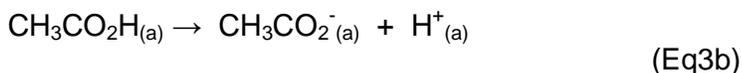
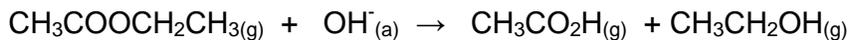


Figure 23 : Mécanisme de décomposition de l'eau sur site acide de Lewis.

Une molécule d'eau est adsorbée de manière dissociative. Les deux mécanismes détaillés sont présentés ci-dessous Eq3a et Eq3b. Ils diffèrent l'un de l'autre par une première étape différente puis le reste du déroulé est similaire.



Ou



Où (a) représente les espèces adsorbées et (g) les espèces en phase gaz. Les 3 dernières étapes des mécanismes Eq3a et Eq3b sont similaires et correspondent à une réaction de cétonisation.

Le mécanisme (Eq3a) a été proposé par Nakajima *et coll.*<sup>43</sup> d'après leur étude sur divers oxydes. Le groupement hydroxyle à la surface du catalyseur permet une attaque nucléophile sur une molécule d'acétaldéhyde adsorbée pour former un

---

acétate et du dihydrogène. Une partie de l'acétate réagit ensuite avec un atome d'hydrogène adsorbé à la surface et produit ainsi l'acide acétique puis la réaction de cétonisation peut avoir lieu.

Le mécanisme (Eq3b) proposé par Kagan *et coll.*<sup>44</sup> implique de l'AE comme réactif initial. Ils proposent une transformation de l'AE en acide acétique et en éthanol *via* une hydrolyse basique, à l'aide du groupement OH<sup>-</sup> adsorbé. L'acide acétique est ensuite en partie déprotoné pour former l'espèce acétate adsorbée plus un atome d'hydrogène adsorbé sur un site basique (O<sub>(s)</sub>) puis la réaction de cétonisation peut avoir lieu.

La cétonisation est une réaction entre deux acides (avec  $n$  et  $n'$  carbones) qui permet d'obtenir une cétone en  $(n+n') - 1$  atomes de carbone ainsi que du dioxyde de carbone. Le mécanisme présenté ci-dessus a été proposé par Yamada *et coll.*<sup>45,46</sup> L'acide acétique est tout d'abord protoné pour former un ion H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, qui est un très bon groupement partant. Une molécule d'eau est libérée pendant qu'une espèce CH<sub>3</sub>CO<sup>+(a)</sup> est produite. Ensuite l'acétate se combine avec l'espèce électrophile pour former de l'acétone et du dioxyde de carbone. Les auteurs ont démontré que la réaction met en jeu des sites basiques et acides. La basicité permet d'améliorer le caractère nucléophile de l'hydroxyle et l'acidité permet la stabilisation de l'acétate chargé négativement.

La caractéristique de ces mécanismes est le ratio acétone / CO<sub>2</sub> qui vaut 1.

#### C.2.1.2 En absence d'eau

Ce mécanisme ne met pas en jeu une étape d'oxydation et se déroule à partir de l'aldol formé pendant la réaction de Guerbet, le 3-hydroxybutanal. Le mécanisme de la réaction est présenté ci-dessous :

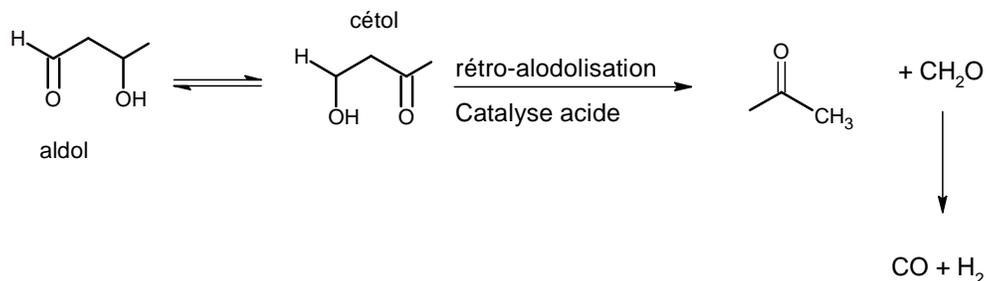


Figure 24 : Mécanisme de formation de l'acétone *via* rétro-aldolisation.

L'aldol formé possède une espèce tautomère créée par transfert de proton, dans laquelle la fonction hydroxy et la fonction aldéhyde échangent leur position sur la chaîne carbonée. La molécule créée est appelée « cétoal » et elle est plus stable de 25 kJ/mol que son espèce tautomère, l'aldol. Cet équilibre qui s'oriente préférentiellement vers l'espèce tautomère peut permettre d'expliquer la différence entre la sélectivité cumulée du butanol et du butanal et celles de l'acétone et de ses dérivés. Une fois le cétoal formé, cette molécule subit une rétro-aldolisation pour produire de l'acétone et du formaldéhyde sur des sites acides (sites antagonistes à la condensation aldolique). Ce dernier réagit très vite pour former du monoxyde de carbone et du dihydrogène. Cette réaction a été observée dans les travaux de Gines *et coll.*<sup>1</sup> ainsi que de Bussi *et coll.*<sup>47</sup>

Ainsi, quel que soit le mécanisme réactionnel mis en jeu, des sites basiques et acides sont nécessaires pour la formation d'acétone et de CO<sub>x</sub>. En présence d'eau, l'acidité et la basicité sont nécessaires pour former le produit les réactifs (acétaldéhyde ou AE) convertit par le mécanisme (acétaldéhyde ou AE) Eq13a et Eq13b. En absence d'eau, les mêmes types de sites sont nécessaires, tout d'abord pour la formation de l'aldol sur site basique puis pour la rétro-aldolisation sur site acide.

### C.2.2/ Discussion

Dans cette partie nous essaierons d'établir *via* quel mécanisme se forme l'acétone et les conséquences sur les quantités observées sur des catalyseurs qui présenteraient les caractéristiques favorisant ce mécanisme.

### C.2.2.1 Détermination du mécanisme mis en jeu sur nos solides

Un moyen simple pour déterminer *via* quel mécanisme se forme l'acétone consiste à regarder si ce produit est accompagné de la formation de CO ou de CO<sub>2</sub>, ce qui est effectivement le cas sur nos solides. L'existence d'une réaction équilibrée (Water Gas Shift.<sup>48</sup>) permettant de passer de l'un à l'autre est probablement l'explication.



Cette réaction équilibrée peut avoir lieu dans notre cas, car la présence d'eau et de dihydrogène en phase gaz ou sous formes adsorbées a déjà été démontré dans les divers mécanismes mis en jeu précédemment (Figure 4, Figure 5). Ainsi, il sera difficile de déterminer le mécanisme mis en jeu pour la formation d'acétone en étudiant la production de CO et de CO<sub>2</sub>.

Si l'on étudie l'évolution de la sélectivité en acétone en fonction de x sur la série La<sub>1+x</sub>Fe à 400°C (Figure 25), nous voyons que la production d'acétone suit le caractère basique des catalyseurs. Encore une fois, cette observation ne nous permet pas de trancher car la basicité entre en compte dans les trois mécanismes proposés ci-dessus.

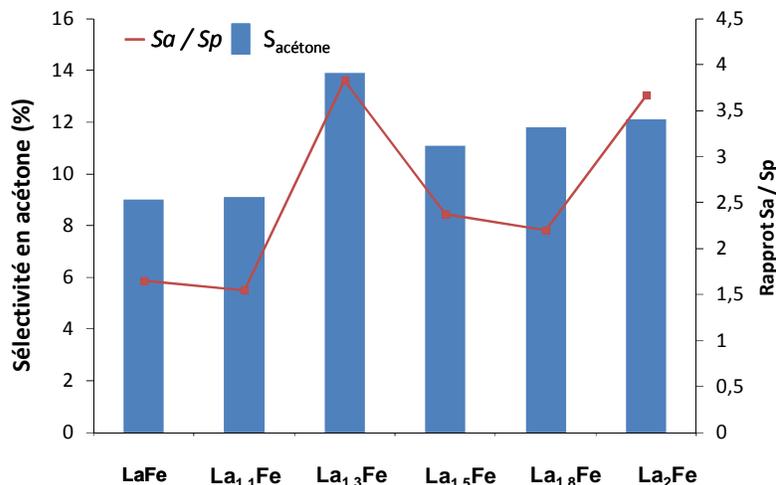


Figure 25 : ■ Sélectivité en acétone à 400°C, — Rapport Sa / Sp sur la série de pérovskite La<sub>1+x</sub>FeO<sub>3</sub>.

De plus, lors des tests avec un mélange éthanol / eau, on observe une augmentation significative de la production d'acétone avec 20, 29 et 36% de sélectivité en acétone pour un % vol en eau de 5,10 et 20%, respectivement, contre seulement 11% avec de l'éthanol pur à iso-conversion. Cette observation laisse penser que l'acétone est formé par l'un des mécanismes 13a ou 13b. Cependant, plusieurs auteurs rapportent que la présence d'eau dans le mélange de réactifs accroît la rupture de la liaison C—C qui a lieu durant la rétro-aldolisation, soit par le mécanisme 14.<sup>49</sup>

Finalement, sur la série contenant de l'aluminium, on peut observer une hausse de la sélectivité en acétone avec l'augmentation du taux de substitution du fer et donc avec l'augmentation de l'acidité des matériaux. En effet, la sélectivité en acétone augmente de 3 à 9% pour des valeurs de  $x$  égales à 0 et 0,2, respectivement. Cette observation ne permet toujours pas de trancher parmi les différents mécanismes proposés car le caractère acide des catalyseurs est nécessaires dans l'ensemble des mécanismes. Cependant, nous savons également que le caractère acide des échantillons joue un rôle plus important pour la rétro-aldolisation que pour les autres mécanismes proposés, car l'acidité est nécessaire pour la réalisation de l'aldolisation inverse tandis que l'acidité sert uniquement à stabiliser la molécule adsorbée pour les mécanismes Eq3a et b.

### **Conclusion**

Nous ne pouvons, dans ce cas, trancher entre les divers mécanismes possibles pour expliquer la formation d'acétone. Toutefois, l'ensemble des observations laisserait à penser que la réaction de rétro-aldolisation est la voie réactionnelle la plus envisageable. Le rendement maximum en acétone est de 4,4% sur  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$ .

A partir de l'acétone sont également formés l'*isopropanol* par hydrogénation, et la 2-pentanone dont le mécanisme de formation va être déterminé ci-après.

### C.3/ 2-pentanone<sup>6</sup>

Ce produit apparait souvent parmi les produits de la réaction sur les pérovskites testées dans ce projet.

#### C.3.1/ Mécanismes réactionnels de formation de la 2-pentanone

Les mécanismes proposés dans la littérature pour la formation de 2-pentanone sont les mêmes que ceux proposés pour la formation de *n*-butanol, *i.e.*, issus d'un couplage direct entre une molécule d'éthanol et d'*isopropanol* et/ou d'éthanol et d'acétone ou encore *via* une réaction d'aldolisation entre de l'acétone et de l'acétaldéhyde. Nous avons montré dans la partie A que la voie indirecte *via* la réaction d'aldolisation était la voie par laquelle se formait le *n*-butanol. Nous pouvons donc supposer que la 2-pentanone est formée *via* l'aldolisation entre l'acétone et l'acétaldéhyde présentée sur la Figure 26. De plus, l'observation de l'intermédiaire très réactif 4-hydroxypentan-2-one (l'aldol en C5) confirme cette supposition.

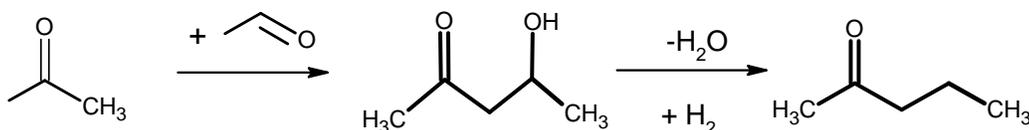


Figure 26 : mécanisme d'aldolisation pour la formation de la 2-pentanone.

Le mécanisme (16) met en jeu les mêmes sites que pour la formation du *n*-butanol, *i.e.*, tout d'abord des sites basiques pour l'aldolisation, acides pour l'étape de déshydratation pour former la 2-pentanone insaturée et finalement des sites hydrogénants pour éliminer cette insaturation et obtenir la 2-pentanone.

#### C.3.2/ Discussion

Nous avons étudié l'évolution de la sélectivité 2-pentanone en fonction des propriétés physico-chimiques et observé si celle-ci évolue de la même manière que pour le *n*-butanol, *i.e.*, une sélectivité maximale avec la hausse de la basicité.

<sup>6</sup> La 2-pentanone est une cétone incolore avec une légère odeur fruitée. Elle est naturellement présente dans plusieurs plantes et fruits et est principalement utilisée dans deux domaines d'activités : en tant que solvant, à l'instar des autres cétones, mais également en tant que synthon en chimie organique.<sup>6</sup>

Pour cela, nous analysons la sélectivité en 2-pentanone sur la série en excès de lanthane, série qui présente les solides les plus basiques (*c.f.* chapitre 3).

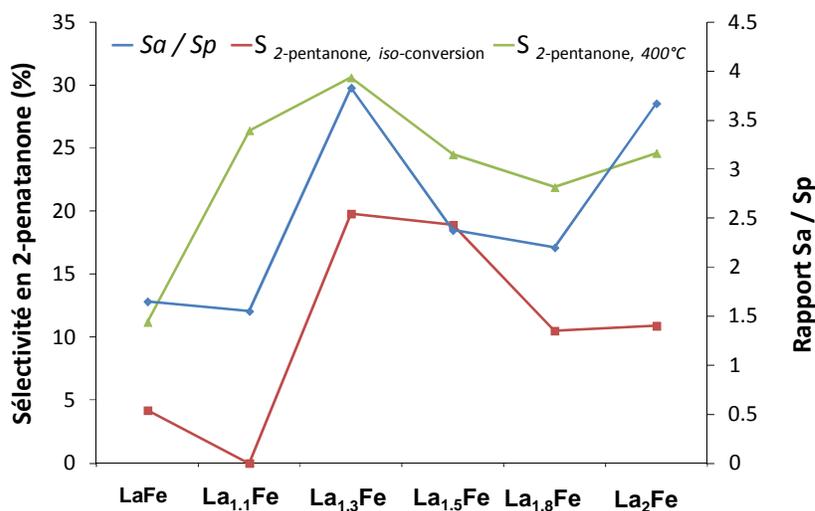


Figure 27 : Sélectivité en 2-pentanone : — à iso-conversion, — à 400°C et — Rapport Sa / Sp, sur la série  $\text{La}_{1+x}\text{FeO}_3$ .

Sur la Figure 27 est représentée l'évolution de la sélectivité en 2-pentanone à iso-conversion en fonction de la basicité des matériaux (*via* le rapport Sa/Sp). Comme pour l'acétone et le *n*-butanol, l'évolution de la sélectivité en 2-pentanone suit celle de la basicité hormis pour l'échantillon  $\text{La}_{1,1}\text{Fe}$  qui présente une sélectivité en 2-pentanone nulle. A 400°C, cette tendance est encore plus marquée, car l'ensemble des échantillons de la série présente une sélectivité en 2-pentanone nettement supérieure (> à 21%) en comparaison avec la pérovskite stœchiométrique (environ 11%). La plus importante sélectivité en ce produit est de 31% sur le catalyseur qui présente également le caractère le plus basique, c'est-à-dire le  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ .

Encore une fois, comme pour la formation de l'acétone (et du *n*-butanol), l'introduction de sites acides *via* la substitution du fer par de l'aluminium engendre une diminution de la production de la 2-pentanone. A une conversion maximale, soit à 400°C, la sélectivité en 2-pentanone chute de 31% à environ 9% sur les 2 solides contenant de l'aluminium.

### **Conclusion**

On peut donc en conclure, que la formation de la 2-pentanone est favorisée par la présence de sites basiques, à l'instar de la formation du *n*-butanol également issu d'une condensation aldolique. D'ailleurs, c'est sur le même catalyseur, le  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$ , que l'on retrouve les plus hauts rendements en ces deux produits avec un rendement maximum en 2-pentanone de 9,6% et 1,8% en *n*-butanol.

Le 2-pentanol est issu de l'hydrogénation de la 2-pentanone et on le rencontre en faibles quantités parmi les produits de réaction. D'autres cétones en C7 notamment, issues d'une condensation aldolique entre la 2-pentanone et l'acétaldéhyde, sont également mises en évidence en quantités très limitées, probablement à cause d'une température de réaction faible.

## Conclusion

Ce chapitre corrélant les résultats catalytiques aux propriétés des différentes séries de catalyseurs synthétisés et testés nous a permis de construire *in fine* le schéma réactionnel présenté sur la Figure 28.

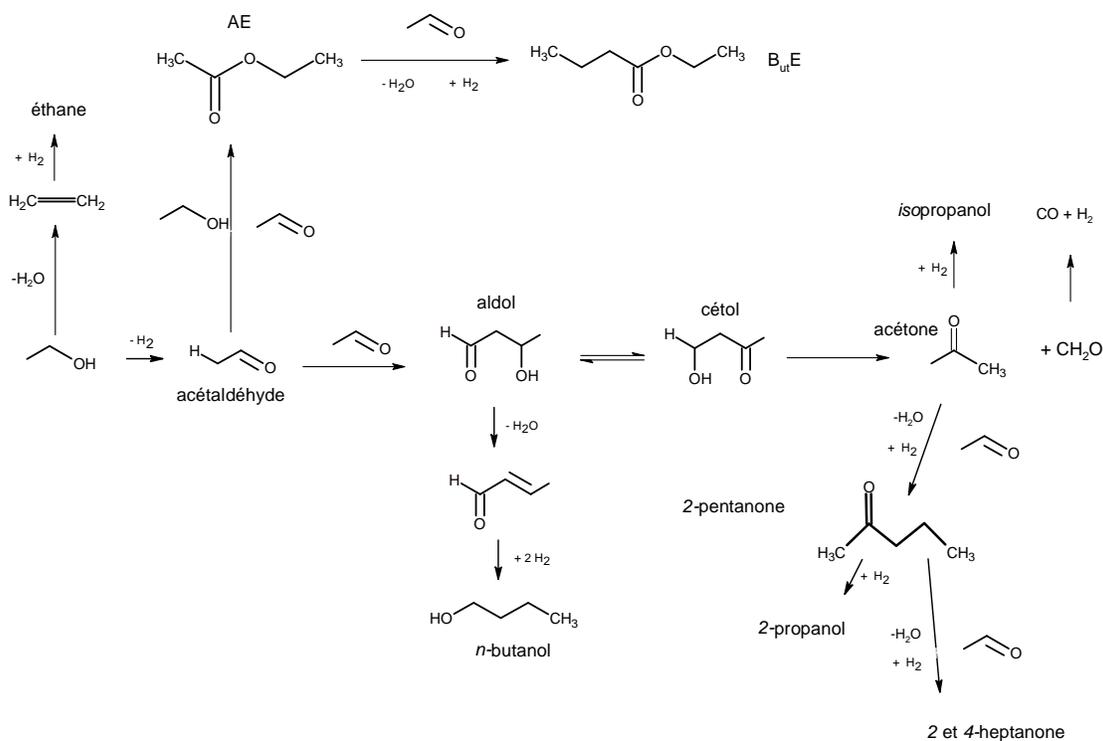


Figure 28 : Mécanisme global le plus probable.

Parmi les différents mécanismes possibles pour obtenir le *n*-butanol, nous avons confirmé que la réaction de couplage de l'éthanol testée dans ce projet, se réalise *via* la réaction de Guerbet. Ensuite, nous nous sommes attelés à comprendre par quels chemins réactionnels pouvaient être produits les différents composés analysés lors des tests catalytiques.

Nous avons prouvé que l'acétaldéhyde est produit par la réaction de déshydrogénéation sur des sites basiques, tandis que l'éthylène est formé par déshydratation sur sites acides.

Ensuite, pour les esters AE et B<sub>ut</sub>E nous avons postulé que les réactions d'oxydation impliquant de l'oxygène de réseau ne pouvaient avoir lieu car aucune

désactivation des catalyseurs n'a été enregistrée et que leur structure pérovskite était préservée pendant le test catalytique. Ainsi, l'AE est formé *via* la réaction de Tishchenko, tandis que le B<sub>ut</sub>E est produit par un dérivé de la réaction de Claisen, qui utilise l'AE comme réactif.

Concernant les produits issus de la condensation aldolique, comme susmentionné le *n*-butanol est produit par la réaction de Guerbet, pour laquelle nous avons déterminé que la basicité est la propriété la plus importante. Pour l'acétone, c'est plus complexe, car il ne nous a pas été possible de trancher définitivement entre les divers mécanismes possibles, mais nous pensons que la réaction de rétroaldolisation de l'espèce tautomère de l'aldol est le mécanisme le plus probable.

Finalement, la 2-pentanone est générée suivant un mécanisme proche de celui rencontré pour obtenir le *n*-butanol, à savoir une condensation aldolique de l'acétone avec une molécule d'acétaldéhyde.

La plupart des corrélations que nous avons pu mettre en évidence montrent que la basicité est la propriété la plus importante pour l'obtention des produits susmentionnés, et l'obtention d'un produit de manière sélective doit donc passer par un parfait contrôle de cette propriété.

## Références

- <sup>1</sup> M.J.L. Gines, E. Iglesia, *J. Catal.*, 176 (1998) 155-172.
- <sup>2</sup> J.I. Di Cosimo, C.R. Apestugua, M.J.L. Gines, E. Iglesia, *J. Catal.*, 190 (2000) 261.
- <sup>3</sup> C. Yang, A. Meng, *J. Catal.*, 142 (1993) 37-44.
- <sup>4</sup> A.S. Ndou, N.J. Coville, *Appl. Catal. A*, 251 (2003) 337-345.
- <sup>5</sup> M. Bowker, H. Houghton, K.C. Waugh, *J. Catal.*, 79 (1983) 431
- <sup>6</sup> P. Mars, D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.* 3 (1954) 41.
- <sup>7</sup> E.B. Pereira, N. Homs, S. Marti, J.L.G. Fierro, P.R. de la Piscina, *J. Catal.*, 257 (2008) 206–214.
- <sup>8</sup> C.P. Rodrigues, V.T. da Silva, M. Schmal, *Appl. Catal. B*, 96 (2010) 1-9.
- <sup>9</sup> V.K. Diez, C.R. Apestegua, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today*, 63 (2000) 53-62.
- <sup>10</sup> S. Gakkai, "Gensobetu Shokubai Benran", Chijin Shokan, Tokyo, (1978) 788-790.
- <sup>11</sup> V. Meera, Thesis at Cochin University of Science and Technology in 1995.
- <sup>12</sup> L.P. Hammett, A.J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 2721.
- <sup>13</sup> T. Yamanaka, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 1725.
- <sup>14</sup> M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 1981-2017.
- <sup>15</sup> H. Wan, B. Wu, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li, *J. Mol. Catal. A*, 283 (2008) 33-42.
- <sup>16</sup> S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Gotoh, *Appl. Catal. A*, 356 (2009) 57-63.
- <sup>17</sup> V. A. Dzisko, *Proc. Intern. Congr. Catal.*, 3rd, Amsterdam, I, No.19 (1964).
- <sup>18</sup> H. Shinohara, T. Satozono, S. Nakajima, S. Suzuki, Mishima, *J. Chem Software*, 4 (1998) 41-50
- <sup>19</sup> <http://people.umass.edu/psoil105/OutAcidity.pdf>
- <sup>20</sup> Y. Wang, N. Lang, A. Tuel, *Microporous. Meso. Mater.*, 93 (2006) 46–54.
- <sup>21</sup> L. Francke, E. Durand, A. Demourgues, A. Vimont, M. Daturi, A. Tressaud' *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 2330-234.
- <sup>22</sup> J.C. Schlatter, M. Boudart, *J. Catal.*, 24 (1972) 482-492
- <sup>23</sup> V. Tishchenko, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, 38, 355, 482, 540, 547.
- <sup>24</sup> Claisen.L, A. Claparede. *Ber.Deut.Chem.Ges*, 14 (1881) 2460.
- <sup>25</sup> I. Mochida, Y. Anju, A. Kato, T. Seiyama, *J. Catal.*, 21 (1971) 263-269.
- <sup>26</sup> M. Shirai, N. Ichikuni, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Catal. Today*, 8 (1990) 57-66.
- <sup>27</sup> J.M. Marchetti, A.F. Errazu, *Fuel*, 87 (2008) 3477-3480.

- <sup>28</sup> <http://www.chemhelper.com/fischester.html>
- <sup>29</sup> T. Seki, T. Nakajo, M. Onaka, *Chem. Letters*, 35 (2006) 824- 829.
- <sup>30</sup> T. Séki, M. Onaka, *Chem. Lett*, 34 (2005) 262.
- <sup>31</sup> K. Tanabe, K. Saito, *J. Catal*, 35 (1974) 247
- <sup>32</sup> K. Takeshita, S. Nakamura, K. Kawamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 51 (1978) 2622.
- <sup>33</sup> R. Dede, L. Michaelis, D. Fuentes, M.A. Yawer, I. Hussain, C. Fischer, P. Langer, *Tetrahedron*, 63 (2007) 12547-12561.
- <sup>34</sup> R. Andruszkiewicz, R.B. Silverman, *Synthesis*, 12 (1989) 953-955.
- <sup>35</sup> A.S. Hester, K. Himmler, *Ind. Eng. Chem*, 51 (1959) 1424.
- <sup>36</sup> T. Nakajima, K. Tanabe, T. Yamaguchi, I. Matsuzaki, S. Mishima, *Appl. Catal*, 52 (1989) 237-248.
- <sup>37</sup> J.F. Sanz, J. Oviedo, A. Marquez, J. A. Odriozola, M. Montes, *Angew. Chem, Int. Edit*, 38 (1999) 506-509.
- <sup>38</sup> G.M. Loudon, « *Organic Chemistry 2<sup>nd</sup> Ed.*», Benjamin/Cummings, Redwood City, CA 1988.
- <sup>39</sup> J. Bussi, R. Kieffer, W. Diano, J. Castiglioni, *Proc. 13<sup>th</sup> Iberoamerican Symp. Catal. Sagovia, Spain*, 1 (1992) 305-308.
- <sup>40</sup> A.J. O'Lenick Jr., J.K. Parkinson, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 45 (1994) 247.
- <sup>41</sup> C. Carlini, M. Di Girolamo, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Molecular. Catal A*. 184 (2002) 273-280.
- <sup>42</sup> M.A. Barteau, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11 (1993) 2162-2168.
- <sup>43</sup> T. Nakajima, H. Nameta, S. Mishima, I. Matsuzaki, K. Tanabe, *J. Mater. Chem*, 4 (1994) 853-858.
- <sup>44</sup> M. Ya, Kagan, I.A. Sobolev, G.D. Lyubarskii, *Chem. Ber*, 68B (1935) 1140.
- <sup>45</sup> Y. Yamada, M. Segawa, F. Sato, T. Kojima, S. Sato, *J. Mol. Catal. A*, 346 (2011) 79-86.
- <sup>46</sup> T. Imanaka, T. Tanemoto, S. Teranishi, 7<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Tokyo, 1980, Preprints of Papers, No. 4.
- <sup>47</sup> J. Bussi, S. Parodi, B. Irigaray, R. Kieffer, *Appl. Catal. A*, 172 (1998) 117- 129.
- <sup>48</sup> C. Rodes, G.J. Hutchings, A.M. Ward, *Catal. Today*, 23( 1995) 43-58.
- <sup>49</sup> J. Sun, K. Zhu, F. Gao, C. Wang, J. Liu, *D. Am. Chem. Soc*, 133 (2011) 11096-11099.

## **Conclusion générale et Perspectives**



# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale

Le but de ces travaux de thèse consistait en la synthèse d'alcools lourds à partir d'alcools légers *via* la réaction de Guerbet, et plus précisément la synthèse de *n*-butanol à partir d'éthanol. Après une étude bibliographique portant sur la synthèse de Guerbet ainsi que sur les catalyseurs potentiellement actifs pour cette réaction, nous avons décidé de nous focaliser sur la famille des pérovskites à la fois pour leurs propriétés basiques intrinsèques, mais également pour la « facilité » de moduler celles-ci par substitution totale ou partielle des éléments les composants.

Afin de pouvoir tester un grand nombre de catalyseurs dans une large gamme de conditions de tests, nous avons tout d'abord mis au point et caractérisé un bâti de tests catalytiques multi-réacteurs. De même, afin de pouvoir synthétiser un nombre conséquent de formulations catalytiques, nous avons choisi une méthode de synthèse rapide par auto-combustion qui a conduit à des mélanges d'oxydes développant des aires spécifiques intéressantes pour ce type de matériaux. L'ensemble des catalyseurs a été caractérisé finement autant au niveau structural qu'au niveau de leurs propriétés physicochimiques (acidité, basicité, etc...).

Concernant les différentes séries que nous avons synthétisées, nous pouvons tirer plusieurs conclusions :

- Sur la série  $\text{LaBO}_3$ , nous avons observé une différence de réductibilité (déterminée par l'analyse RTP) en fonction du métal de transition inséré en position B de la structure pérovskite. La cobaltite et la manganite se réduisent, ce qui conduit à l'effondrement de la structure pérovskite à basse température, alors que la chromite et la ferrite restent thermiquement stables. Les tests catalytiques correspondants ont révélé une importante sélectivité en acétaldéhyde (43%), produit issu de la déshydrogénation de l'éthanol sur sites basiques, sur  $\text{LaCoO}_3$  tandis qu'une forte sélectivité en éthylène (50%), produit issu de la déshydratation de l'éthanol sur sites acides, a été obtenue

sur  $\text{LaCrO}_3$ . Pour la suite de l'étude, nous avons conservé la pérovskite à base de fer, car ce solide propose (1) une hétérogénéité en produits de réaction qui permet de visualiser clairement l'influence des propriétés physico-chimiques qui seront modulées par la suite, mais également (2) la plus importante sélectivité de la série en produits de Guerbet.

- L'acidité des matériaux a été modulée/étudiée par substitution partielle du fer par de l'aluminium, connu pour être un élément apportant un fort caractère acide. L'affinement par la méthode de Le Bail et la RMN de l' $^{27}\text{Al}$  ont permis de s'assurer que l'aluminium était présent dans une coordination octaédrique au sein des échantillons. Nous avons mis en évidence que l'insertion d'aluminium diminue drastiquement le caractère basique des échantillons grâce au test de réactivité catalytique de l'*isopropanol*. Ceci se traduit au niveau des tests catalytiques par une très nette baisse de la sélectivité en acétaldéhyde (23% à 11% à iso-conversion) et en *n*-butanol (de 4,5% à 0,6% à 400°C), lequel est produit sur des sites basiques des catalyseurs. L'effet inverse est observé sur la sélectivité en éthylène qui augmente en présence d'aluminium (23% pour  $\text{LaFeO}_3$  et 32% pour  $\text{LaFe}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$  à iso-conversion).
- L'ajout de lanthane en excès pour ajuster le caractère basique primordial à la réaction de Guerbet s'est traduit par l'apparition de phases comme le  $\text{La}_2\text{O}_3$  seul ou accompagné de  $\text{La}(\text{OH})_3$  en fonction du taux de substitution. Les tests catalytiques de ces matériaux nous ont permis de mettre en évidence que les quantités d'esters (*i.e.*, acétate d'éthyle et Butyrate d'éthyle) augmentaient lorsque les phases secondaires à base de lanthane étaient présentes à la surface des échantillons. Le *n*-butanol, l'acétone et la 2-pentanone présentent une évolution de leur sélectivité similaire à celle de la basicité représentée par le rapport  $S_a / S_p$  (*i.e.*, sélectivité en propylène quasi-constante) confirmant le fait qu'ils sont produits par une condensation aldolique sur site basique. Les valeurs maximales de sélectivité obtenues pour ces produits sont 6%, 14% et 31%, respectivement, sur le même échantillon, le  $\text{La}_{1,3}\text{FeO}_3$ , qui se trouve être le solide ayant le caractère basique le plus important de la série. Ce matériau a été choisi pour poursuivre l'investigation menée sur la réaction de Guerbet car il possède une conversion en l'éthanol (32%) et un rendement en *n*-butanol (1,8%) supérieurs à ceux de l'ensemble des catalyseurs testés.

- L'insertion de cobalt, de cuivre ou de nickel au sein du matériau retenu dans la série précédente, afin de moduler les caractères déshydrogénant et hydrogénant, a permis d'améliorer la réductibilité des pérovskites mais a orienté la sélectivité de la réaction vers la formation d'acétaldéhyde et d'éthylène sur les échantillons en présence de cuivre ou de cobalt et de nickel respectivement. Ces résultats suggèrent un caractère déshydrogénant prépondérant sur le caractère hydrogénant du cuivre.

Enfin, les tests catalytiques réalisés sous un flux d'éthanol et d'eau afin de se rapprocher de la composition du bioéthanol, ont montré une conversion inférieure à celle sous éthanol pur et une sélectivité de la réaction modifiée vers la formation d'acétone et de  $\text{CO}_x$ . Ainsi, quel que soit le mécanisme mis en jeu pour la production d'acétone (accompagnée de  $\text{CO}_x$ ), la présence d'eau dans le milieu réactionnel « booste » littéralement la sélectivité en acétone qui augmente de 14% sous éthanol pur à 36% sous un mélange 80/20 %vol à 400°C.

Au final, il apparaît que la basicité est le caractère primordial pour réaliser la réaction de Guerbet. Néanmoins, il est très difficile d'obtenir une sélectivité très élevée en un seul produit, à cause de réactions parallèles et successives, comme c'est le cas pour d'autres réactions visant à augmenter de manière incrémentale les longueurs de chaîne, comme la synthèse Fisher-Tropsch, par exemple.

### **Perspectives**

Nous pouvons diviser les perspectives à ces travaux en deux catégories en fonction des objectifs fixés en début de doctorat. Ainsi, pour conforter les conclusions établies lors l'étude de la réaction de Guerbet à partir d'éthanol sur des pérovskites, il serait intéressant de réaliser une étude cinétique de celles-ci. Elle permettrait de déterminer les étapes limitantes de la réaction et de comprendre pourquoi le rendement en produits issus de réactions compétitives est aussi élevé, ce qui nous donnerait ainsi des pistes pour réorienter la synthèse des catalyseurs.

Nous pensons que les pérovskites peuvent réellement être une option prometteuse pour la synthèse du *n*-butanol moyennant l'optimisation de la formulation des matériaux. Comme nous l'avons indiqué précédemment, la basicité est la propriété la plus importante pour réaliser la réaction de Guerbet. Ainsi, le

dépôt de  $\text{La}_{1,3}\text{Fe}$  sur des support basiques, tels que la cérine ( $\text{CeO}_2$ ), la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) ou encore des oxydes mixtes cérine-zircone ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ), pourrait être une solution appropriée et prometteuse pour optimiser la formation de *n*-butanol. Cela nous permettrait, en outre, d'augmenter la surface spécifique des matériaux et ainsi augmenter les conversions.

Enfin, nous avons observé lors des mesures des performances catalytiques qu'une forte sélectivité est obtenue pour les produits de type cétone (acétone et 2-pentanone) et aldéhyde (butanal) par rapport à celles en alcools (*n*-butanol, isopropanol et 2-pentanol). Il pourrait donc être intéressant de réaliser des tests catalytiques en présence d'hydrogène dans le milieu réactionnel. La présence d'hydrogène dans le milieu devrait permettre d'optimiser les étapes d'hydrogénation des fonctions carbonyles en fonction alcool.

## Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation de la biomasse *via* l'utilisation d'éthanol biosourcé comme réactif pour la réaction multi-étapes de Guerbet. L'objectif est d'étudier le comportement catalytique d'oxydes mixtes de type pérovskite ( $ABO_3$ ) dans cette réaction. Plusieurs échantillons, stœchiométriques et non-stœchiométriques, ont été synthétisés par la méthode d'auto-combustion permettant ainsi d'évaluer l'influence des différentes propriétés chimiques de surface nécessaires à la réaction de Guerbet : l'acidité, la basicité, les caractères déshydrogénant, hydrogénant et oxydo-réducteur. Les solides préparés ont pour formule générale  $LaBO_3$  ( $B = Mn, Fe, Co, Cr, Ni$ ),  $LaFe_{1-x}Al_xO_3$  ( $x = 0 ; 0,1 ; 0,2$ ),  $La_{1+x}FeO_3$  ( $x = 0 \text{ à } 1$ ) et  $La_{Opt}Fe_{1-x}M_xO_3$  ( $Opt = 1,3 ; M = Co, Cu \text{ et } x = 0,1 ; 0,2 ; M = Ni \text{ et } x = 0,01 ; 0,05$ ). Un ensemble de caractérisations, *c.-à-d.*, mesure de surface spécifique, DRX, RTP- $H_2$ , ICP-AES, SPX, IR, ATG, RPE *in-situ* ainsi qu'un test de réactivité catalytique de l'*isopropanol*, ont permis d'obtenir des informations, notamment texturales et structurales, précises sur ces matériaux. Les performances catalytiques des solides ont ensuite été déterminées en phase gazeuse et les résultats ont été corrélés avec les résultats de caractérisations physico-chimiques. Ceci nous a permis d'élaborer un schéma réactionnel global décrivant les voies de formation des différents (co-)produits observés. Le catalyseur  $La_{1,3}FeO_3$  qui possède le caractère basique le plus important s'est révélé être aussi le solide le plus réactif avec environ 32% de conversion et des sélectivités élevées en éthylène (17%), en *n*-butanol (6%), en acétone (14%) et en 2-pentanone (31%).

Mots-clés : Guerbet ; éthanol ; pérovskites ; basicité ; sélectivité ; *n*-butanol ; mécanisme.

## **Abstract**

This work has been carried out within the frame of the topic of biomass valorization through the use of bio-sourced ethanol as a reactant in the multi-step Guerbet reaction. The aim was to investigate the catalytic behavior of mixed-oxides exhibiting the perovskite structure ( $ABO_3$ ) by tuning up their composition. Series of samples, either stoichiometric or non-stoichiometric, were synthesized using the auto-ignition method, which allowed us studying the influence of the different surface chemical properties required to realize this Guerbet reaction: acidity, basicity, as well as dehydrogenation, hydrogenation and redox characters. The general formula of the prepared samples was  $LaBO_3$  ( $B = Mn, Fe, Co, Cr$  or  $Ni$ ),  $LaFe_{1-x}Al_xO_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ),  $La_{1+x}FeO_3$  ( $x = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.8$  and  $1$ ) and  $La_{Opt}Fe_{1-x}M_xO_3$  ( $Opt = 1,3$  ;  $M = Co, Cu$  and  $x = 0.1, 0.2$ ;  $M = Ni$  and  $x = 0.01, 0.05$ ). A set of characterization techniques, namely specific surface area measurement, XRD, TPR- $H_2$ , ICP-AES, XPS, TGA, *in-situ* EPR and *isopropanol* reactivity, allowed us to obtain detailed information, especially textural and structural, on the materials. The catalytic performances of the solids were then determined in the gas phase and the results were correlated with the results of the aforementioned physicochemical characterizations. We could then draw up a global reaction scheme, which describes the formation pathways of all the observed (co-)products. The  $La_{1,3}FeO_3$  sample with the most pronounced basic character was also the solid over which the highest conversion of *ca.* 32% was observed and with a selectivity in ethylene of 17%, in *n*-butanol of 6%, in acetone of 14% and in 2-pentanone of 31%.

Keywords : Guerbet ; ethanol ; perovskites ; basicity ; selectivity ; *n*-butanol ; mechanism.