50376
1993
41

50376
1993
41

n° d'ordre: 1073

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

UNIVERSITE DES Sc. et Techn. BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE LILLE

par

Ahmed CHERRAK

UNIVERSITE DES Sc. et Techn. BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE LILLE

DIMERISATION OXYDANTE DU METHANE. CONTRIBUTION AU MECANISME PAR ETUDE COMPARATIVE DES PERFORMANCES CATALYTIQUES ET DU POTENTIEL DE SURFACE DE DIFFERENTS OXYDES

Soutenue le 12 février 1993 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

Jean Pierre BONNELLE	Président du Jury
Joël BARRAULT	Rapporteur
Elisabeth BORDES	Rapporteur
Yolande BARBAUX	Examinateur
Barbara GRZYBOWSKA	Examinateur
Robert HUBAUT	Examinateur
Gaëtan MAIRESSE	Examinateur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A. C.N.R.S n° 402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean Pierre BONNELLE, Professeur à l'Université de Lille pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes vifs remerciements tout particulièrement à Mademoiselle Yolande BARBAUX, Professeur à l'Université d'Artois, pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles elle a suivi ce travail. Je lui suis très reconnaissant pour l'aide morale et scientifique qu'elle m'a apporté.

Mes remerciements vont également à Monsieur Robert HUBAUT, Professeur à l'Université de Lille, pour la compétence avec laquelle il a suivi ce travail.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur Joël BARRAULT, Directeur de Recherches à l'Université de Poitiers. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a manifesté en examinant ce travail.

Madame Elisabeth BORDES, Professeur à l'Université de Technologies de Compiègne m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner de façon approfondie ce travail et de participer au Jury de cette thèse, je l'en remercie sincèrement.

Je suis très reconnaissant envers Madame Barbara GRZYBOWSKA, Professeur à l'Université de Kracovie (Pologne) pour sa présence dans ce jury auquel elle a accepté de participer. Je la remercie particulièrement pour la sympathie qu'elle m'a témoignée.

Je remercie également Monsieur Gaëtan MAIRESSE, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambresis, pour avoir aimablement accepté d'examiner mon travail.

Enfin, il m'est également agréable d'associer à ces remerciements toutes les personnes que j'ai pu connaître au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène pour leur sympathie.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I
LE COUPLAGE OXYDANT DU METHANE

I - Introduction	3
II - Les catalyseurs	5
II - 1 - Les oxydes purs	5
1 - Les alcalins	6
2 - Les alcalino-terreux	7
3 - Les terres rares	7
4 - Les métaux de transition	8
5 - Les autres oxydes	8
6 - Les sels fondus	8
II - 2 - Les catalyseurs dopés	9
III - Les mécanismes	15
1 - Les espèces oxygènes	16
2 - Les espèces hydrocarbonées	19
3 - Réactions hétérogènes - réactions homogènes	22
4 - Les carbonates	27
5 - Cinétiques	29
6 - Mécanismes	32
7 - Rôles des dopants	34
IV - La limitation du rendement en C_2	40
Références bibliographiques	47

CHAPITRE II
PREPARATIONS ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS

1 - Silice (SiO_2) 54

2 - Oxyde de molybdène (MoO_3) 54

3 - Oxyde de samarium et de lanthane (La_2O_3) 55

4 - Oxyde de zirconium dopé au calcium (Ca/ZrO_2) 55

5 - Oxyde de mangésium (MgO) 55

1 - pur 55

2 - dopé au lithium (Li/MgO) 55

6 - Vanadates de bismuth 55

Références bibliographiques 58

CHAPITRE III
RESULTATS CATALYTIQUES

1 - Test à blanc 59

2 - Silice (SiO_2) 59

1 - Etude des proportions relatives méthane-oxygène 59

A - Température de réaction = 823K 59

B - Température de réaction = 873K 60

3 - Oxyde de molybdène (MoO_3) 61

1 - pur 61

2 - supporté sur alumine (MoO_3/Al_2O_3) 64

4 - Oxyde de samarium (Sm_2O_3) 64

5 - Oxyde de lanthane (La_2O_3) 66

6 - Oxyde de zirconium dopé au calcium (Ca/ZrO_2) 67

7 - Oxyde de magnésium (MgO) 69

1 - pur 69

2 - dopé au lithium (Li/MgO) 70

A - Influence des proportions relatives méthane-oxygène (T = 973K) 70

8 - Conducteurs ioniques 71
1 - Oxydes mixtes de bismuth et vanadium purs 71
A - Proportions relatives méthane-oxygène = 2 72
B - Proportions relatives méthane-oxygène = 4 73

2 - Oxydes mixtes de bismuth et vanadium dopés 74
A - dopés au fer 75
1 - Etude en fonction des proportions relatives méthane-oxygène 75
B - dopés au strontium 76
1 - Etude en fonction des proportions relatives méthane-oxygène 76
C - dopés au cuivre 77
1 - Etude en fonction des proportions relatives méthane-oxygène 77

Références bibliographiques 81

CHAPITRE IV
POTENTIEL DE SURFACE

I - Etude des interactions surface - atmosphère oxygène 82
A - Etude en fonction de la température 82
B - Détermination de la nature des espèces oxygène adsorbées 82
C - Etude de la cinétique d'adsorption des espèces oxygène 84

II - Etude des interactions surface - atmosphère d'hydrocarbures 86
III - Etude des interactions surface - atmosphère réactionnel 87

APPLICATION

I - Oxyde de samarium (Sm_2O_3)

1 - Etude des interactions surface - atmosphère oxygène 89

A - Nature des espèces oxygène adsorbées 90

B - Etude des cinétiques d'adsorption des espèces oxygène 91

1 - Températures inférieures à 453K 92

2 - Températures comprises entre 453K et 543K 93

3 - Températures supérieures à 633K 93

2 - Etude des interactions surface - atmosphère d'hydrocarbures 94

A - Etude en fonction de la température 96

1 - Energie d'activation 96

2 - Rapport des constantes de vitesse du méthane et de l'éthane 97

3 - Etude des interactions surface - mélange réactionnel 97

A - Etude en fonction de la température 97

B - Nature des espèces oxygènes intervenant dans le mélange réactionnel 99

C - Mécanisme de l'oxydation du méthane 101

1 - Températures inférieures à 633K 101

2 - Températures supérieures à 723K 102

Conclusion 104

II - Autres systèmes
silice et oxyde de zirconium dopé au calcium (SiO_2 et Ca/ZrO_2):

A - Silice (SiO_2): 108
1 - Etude en fonction de la pression d'oxygène et de la température 108
2 - Etude des interactions surface - atmosphère d'hydrocarbures 109
3 - Etude des interactions surface - mélange réactionnel 110

B - Oxyde de zirconium dopé au calcium (Ca/ZrO_2): 111
1 - Etude en fonction de la pression d'oxygène et de la température 111
2 - Etude des interactions surface - atmosphère d'hydrocarbures 111
3 - Nature des espèces oxygène intervenant dans le mélange réactionnel 112

III - Oxyde de magnésium dopé au lithium (Li/MgO):
1 - Etude des interactions surface - atmosphère oxygène 113
2 - Etude des interactions surface - atmosphère d'hydrocarbures 114
3 - Etude des interactions surface - mélange réactionnel 116

Conclusion 117

Références bibliographiques 118

CHAPITRE V
CORRELATION TESTS CATALYTIQUES - POTENTIEL DE SURFACE

I - La réaction d'oxydation du méthane 119

II - Limitation du rendement en C_2 121

III - Comparaison tests catalytiques - potentiel de surface 122

IV - Rôle de la diffusion d'oxygène 131

Conclusion 136

Références bibliographiques 137

CONCLUSION GENERALE 138

ANNEXES

I - Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X 140

II - Diffraction par rayons X 144

III - Test catalytique 145

IV - Technique du potentiel de surface 151

Références bibliographiques 157

INTRODUCTION GENERALE

A cause du pourcentage important du méthane contenu dans le gaz naturel (40 à 95 % en volume), la transformation du méthane en hydrocarbures plus lourds (couplage oxydant du méthane) est devenu un vrai challenge économique et technique. La plupart des recherches en ce domaine visent à obtenir des conversions elevées du méthane et des sélectivités importante en éthane et en éthylène. Malheureusement, le rendement en C_2 n'à jusqu'à aujourd'hui jamais excédé la valeur 25 à 30% quels que soient le catalyseur et les conditions opératoires. Cette limite à 25% a récemment été confirmé dans les travaux de McCarty et coll. [1].

L'objet de ce travail est l'étude de catalyseurs oxydes, plus ou moins performants dans la réaction du couplage oxydant du méthane sous oxygène.

Nous présentons dans le chapitre I de ce travail une étude bibliographique assez complète dans ce domaine afin de tenter de répondre a deux questions primordiales:

- *Le couplage oxydant du méthane se produit-il par l'intermédiaire d'une réaction homogène ou hétérogène?*
- *La valeur de 25% de rendement en C_2 est-elle une valeur fatidique.*

Le chapitre II de ce travail concerne la préparation des catalyseurs et leur caractérisation par les techniques S.P.X et D.R.X avant et après test catalytique dans le but d'observer une éventuelle évolution des phases.

Le chapitre III est consacré à l'étude des performances catalytiques des catalyseurs dans le couplage oxydant du méthane afin de déterminer les réactivités respectives du réactif (méthane), et des produits (éthane, et éthylène).

Dans le chapitre IV, nous avons mené une étude par la mesure du potentiel de surface. Cette technique nous a permis de déterminer autrement les réactivités du méthane et des C_2. La nature de l'espèce oxygène intervenant dans le mécanisme de l'oxydation du méthane à différentes températures à été déterminée.

Grâce à l'ensemble des résultats, nous avons établi une corrélation entre tests catalytiques et potentiel de surface concernant les ordres des réactivités, les énergies d'activation du méthane et la limitation de cette réaction, cette corrélation est développée dans le chapitre V.

Références bibliographiques:

1. J. G. McCarty, A. B. McEwen et M. A. Quinlan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 55, 1990, 417.

CHAPITRE I

LE COUPLAGE OXYDANT DU METHANE

I - Introduction:

L'immense réserve de gaz naturels à travers le monde (de l'ordre de 10. 10^{13} de Nm^3 en 1987) rend cette géo-source bon marché [1], et deviendra même dans le futur la source d'énergie la plus importante [2]. Ces réserves se situent pour la plupart en Alaska, mer du nord, Indonésie, Sibérie, Moyen-Orient et surtout sur les territoires de la C.E.I (2,8.10^{13} Nm^3) et en Iran (1,27.10^{13} Nm^3) [3]. Très souvent, ce gaz cohabite avec les réserves de pétroles, mais le rapport gaz/huile ne fait qu'augmenter (figure 1) pour passer de 48% en 1970 à 82% en 1987, passant même à 90% en 1985 avant la découverte de nouveaux gisements pétroliers au Moyen-Orient [4-5].

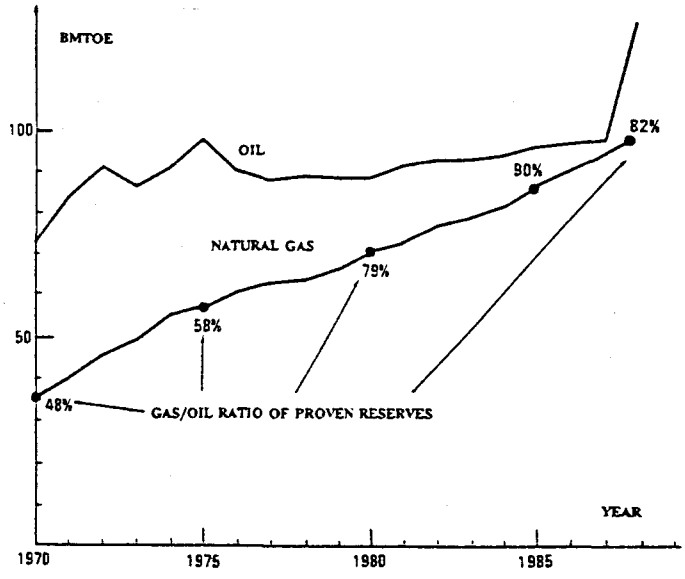


Figure 1 : L'évolution des ressources du pétrole et du gaz dans le monde [1].

Le méthane est le constituant principal de ces gaz naturels. Le transport de cet hydrocarbure, par bateau ou pipe-line, étant onéreux et en absence de procédés de transformation suffisamment économiques, la majorité du gaz est brûlé sur place (7.10^9 Nm^3 en 1986 [6]) ou réinjectée dans la nappe. 95% de la part transportée sont actuellement utilisés pour le chauffage et les 5% restant sont transformés en gaz de synthèse pour la fabrication d'ammoniac et de méthanol [7]. En dehors de la formation de CO (plus de 90%) qui se fait sur de nombreux oxydes [8] et permet, entre autres, la conversion de Fisher-Tropsh, le méthane est

à l'origine de deux réactions: soit son oxydation partielle en méthanol et formaldéhyde [9], soit son oligomérisation en hydrocarbures plus lourds. Cette dernière étant thermodynamiquement défavorisée en phase gaz à haute température, la catalyse est indispensable.

En présence de catalyseurs hétérogènes, l'excès d'oxygène conduit à l'oxydation partielle et son défaut à la dimérisation [10].

La réaction d'oxydation, revue assez récemment [11], ne sera pas prise en compte dans ce chapitre. Pour ce qui concerne la synthèse d'hydrocarbures et plus particulièrement celle de l'éthane et de l'éthylène par oxydation dimérisante du méthane, les travaux pionniers de Keller et Bashin en 1982 [12], et de Hinsen et Baerns en 1983 [13] ont rapidement montrés que des oxydes métalliques tels que SnO, PbO et MgO étaient capables d'activer le méthane à des températures de l'ordre de 923K à 1073K. Malheureusement, dans ces conditions de travail, les oxydes de carbone sont thermodynamiquement favorisés et la réaction de dimérisation de CH_4 est vite devenue un challenge.

La recherche en ce domaine fut longtemps inflationniste puisque des dizaines d'oxydes, dopés ou non, ont été essayés par des centaines de chercheurs, et ont fait l'objet de plusieurs centaines de publications.

La tendance aujourd'hui serait plutôt inversée puisqu'il semble bien que la limitation théorique des 30% de rendement maximum en C_2 prédite par Labinger et Ott [14-15] soit bien une limitation pratique, même si, Burch et Tsang pensent que la technologie doit permettre de violer cette limite fatidique [16].

Ce chapitre, qui ne peut être exhaustif eu égard la pléthore de publications, tente de faire le point sur les connaissances actuelles dans le domaine de la dimérisation du méthane. Nous étudierons successivement:

Les différents oxydes utilisés, les dopants et leurs rôles supposés
les différents mécanismes proposés
et enfin, les raisons avancées pour cette limitation qui reste pour l'instant rhédibitoire pour le passage à l'utilisation industrielle.

II - Les catalyseurs:

Avant d'entreprendre la longue revue des très nombreux différents catalyseurs qui ont été testés, il est à noter que les résultats obtenus sont fortement dépendants des conditions opératoires utilisées. Sans, pour l'instant, parler ni du design du réacteur ni des volumes pré et post lit catalytique qui sont à l'origine des nombreuses et sévères polémiques (phase hétérogène-phase homogène, réactions catalytiques-réactions non catalytiques) et sur lesquelles nous reviendrons dans la partie traitant des mécanismes.

Il faut préciser que:

Les températures élevées (1023K) favorisent les réactions dites secondaires ainsi que la fusion des carbonates métalliques éventuellement formés et influent ainsi sur la sélectivité, mais les températures basses (873K-923K) ont quelques difficultés à activer le méthane et influent sur l'activité.

Un rapport élevé CH_4/O_2 entraîne une rapide consommation des espèces oxygènes actives non renouvelables et une baisse sensible de l'activité, un faible rapport favorise notablement la formation des oxydes de carbone.

L'envoi simultané de l'ensemble des réactifs (co-feed mode) entraîne un mécanisme d'oxydation en continu et est plus favorable sur des oxydes peu ou pas réductibles; tels les oxydes des groupes IA, IIA et IIIA, tandis que l'envoi de CH_4 et O_2 en alterné (sequential mode) implique un mécanisme redox et est plus pratique sur des oxydes métalliques aisément réductibles et présentant plusieurs degrés d'oxydation, tels les oxydes des métaux de transition. Ainsi, des catalyseurs apparemment identiques, peuvent donner des résultats sensiblement différents ce qui rend évidemment très délicates la synthèse de l'ensemble des résultats et l'optimisation des conditions opératoires.

II-1 - Les oxydes purs:

On peut dire que la quasi totalité des oxydes métalliques a été essayée.

1 - Les alcalins:

Les alcalins, sous forme oxyde ou carbonate, ont été relativement peu utilisés car ils s'avèrent assez peu actifs en conversion du méthane [17-27]; de plus, leur activité décroit au cours du temps [21, 23]. Pour exemple, le taux de conversion obtenu à 1123K sur Li_2O est d'environ 9% [22] (table 1).

Catalyseur	Temp. (K)	Débit ml/(min.g)	Rapport C/O/X	Conv. CH_4 (%)	Conv. O_2 (%)	Sél. CO (%)	Sél. CO_2 (%)	Sél. C_2 (%)	Réf.
Li_2O	1123	833	6/1/13	8,9	30	5,1	12,8	82,1	22
MgO	1173	500	6/1/13	18,1	100	17,7	30,2	52,1	22
CaO	1023	800	6/1/13	15,3	100	14,9	42,1	42	22
SrO	1123	300	6/1/13	8	36	6,2	23,3	70,5	22
SrO	1023	83	2/1/12	25,3	-	9,5	28,1	15,8	28
Sc_2O_3	1173	540	6/1/13	17,6	100	21,7	29,5	48,8	22
Y_2O_3	1073	370	6/1/13	18	100	12,5	31	56,2	22
Y_2O_3	1123	40	6/1/26,3	10	100	-	-	37,2	149
La_2O_3	1023	488	6/1/13	19,6	100	8,1	32,8	59,1	22
La_2O_3	873	10000	12,3/1/19,7	0,57	10,3	16,4	55,6	28	36
La_2O_3	973	10000	12,3/1/19,7	2,51	25,8	26,6	23	50,5	36
La_2O_3	998	25,2	37,3/1/52,1	3,57	88	0	29	71	18
La_2O_3	998	25,2	18,7/1/71,9	5,68	88	0	42,7	57,3	18
La_2O_3	998	25,2	8,8/1/40,9	9,44	91	0	53,4	46,6	18
La_2O_3	998	25,2	3,4/1/40,3	19,7	93,3	0	76,3	23,7	18
La_2O_3	983	133	5/1/4	-	-	-	-	46,2	41
Pr_6O_{11}	1123	274	6/1/13	11,3	100	8	66,4	25,2	22
Nd_2O_3	1023	339	6/1/13	17,1	100	7,2	35,8	57	22
Nd_2O_3	873	10000	12,3/1/19,7	0,89	13,6	12,6	55,1	32,3	36
Nd_2O_3	973	10000	12,3/1/19,7	4,4	41,9	13,1	24,4	62,5	36
Sm_2O_3	1023	256	6/1/13	17,9	100	10,5	33,7	55,8	22
Sm_2O_3	873	10000	12,3/1/19,7	0,47	6,2	37,4	35	27,6	36
Sm_2O_3	973	10000	12,3/1/19,7	1,72	12,8	32,3	11,8	56	41
Sm_2O_3	983	133	5/1/4	-	-	-	-	37,4	36
Eu_2O_3	973	323	6/1/13	18,2	100	9,8	34,3	55,9	22
Gd_2O_3	1073	260	6/1/13	19,2	100	9,6	29,4	61	22
Dy_2O_3	873	10000	12,3/1/19,7	0,16	9,7	63,5	36,5	0	36
Dy_2O_3	973	10000	12,3/1/19,7	0,83	11,2	40,6	25,5	34	36
Yb_2O_3	1023	83	2/1/12	28,3	-	26,5	29	12,6	28
Ce_2O_3	1073	312,5	6/1/13	12	100	37,4	60,1	2,5	22
Ce_2O_3	873	10000	12,3/1/19,7	0,14	3,44	0	100	0	36
Ce_2O_3	973	10000	12,3/1/19,7	0,93	22,6	0	100	0	36
Ce_2O_3	1023	83	2/1/12	31,5	-	0	87,3	12,7	28

Table 1 : Résultats obtenus dans le couplage oxydant du méthane sur divers oxydes métalliques purs [206].

2 - Les alcalino-terreux:

Egalement utilisés sous forme d'oxydes ou de carbonates [20, 22, 28-31], les alcalino-terreux seuls, bien qu'un peu plus actifs que les alcalins, sont eux aussi peu utilisés (table 1).

3 - Les terres rares:

Ce sont sans conteste ces composés (oxydes ou carbonates) qui ont fait l'objet des plus nombreux essais et qui s'avèrent les plus actifs mais aussi, peu sélectifs [18, 22, 32-45]. L'oxyde de cerium est le moins actif et le plus oxydant, entraînant des rapports CO/CO_2 et H_2/H_2O plus petits que sur les autres lanthanides [42]. La_2O_3 offre une sélectivité qui peut aller jusqu'à 93% en C_2 mais malheureusement avec un rapport CH_4/O_2 tel (46:1) qu'il n'y a que 4% de conversion [34]. Ce catalyseur peut toutefois être amélioré par hydrotraitement préalable [36].

L'oxyde de samarium apparait comme étant bien meilleur que CeO_2, encore qu'il faille faire la différence entre la phase Sm_2O_3 monoclinique (assez pauvre catalyseur) et la phase cubique plus active [32]. Quant à l'oxyde de praséodyme, si Pr_2O_3 est assez actif, Pr_6O_{11} l'est beaucoup moins, vraisemblablement à cause de l'état Pr^{4+} [22]. Le gros avantage de ces oxydes de terres rares est leur stabilité au cours du temps [33]. Selon Ekstrom et Lapszewicz, la structure en lamelle de Sm_2O_3 et Pr_2O_3 peut être à l'origine de la bonne activité de ces oxydes à l'intérieur desquels les espèces oxygènes migrent facilement [43-44]. L'activité des terres rares suit assez bien leur basicité [36].

Choudhary et Rane qui ont suivi la basicité des oxydes de terres rares par thermodesorption de CO_2, et leur acidité par TPD de NH_3 montrent qu'activité et sélectivité en C_2 de ces oxydes dépendent, non seulement de leur basicité, mais aussi de leur acidité qui doit être ni trop élevée, ni trop faible et proposent une hiérarchie: $La_2O_3 > Sm_2O_3 > Eu_2O_3 > Yb_2O_3 > Ce_2O_3$ [45]. Le rôle non négligeable de l'acidité avait déjà été mis en évidence par Roos et coll. [46]. Les oxydes de terres rares anhydres sont ioniques à environ 75% et présentent, de ce fait, une basicité bien supérieure à Al_2O_3 et similaire à celle des oxydes d'alcalino-terreux.

La table 2 donne quelques exemples de résultats obtenus sur ces lanthanides.

Catalyseur	A. spécifique (m^2/g)	Temp. (K)	Conv. CH_4 (%)	Conv. O_2 (%)	Sél. C_2 (%)	Rend. C_2 (%)
Sm_2O_3	9,2	1053	12,2	100	54	6,6
Dy_2O_3	6,4	1066	12,9	100	53	6,8
Gd_2O_3	12,0	1043	12,1	100	48	5,8
La_2O_3	17,0	1013	18,8	100	40	7,5
Tb_4O_7	7,7	1093	7,8	100	28	2,2
Li/MgO	<1,0	1063	12,9	100	75	9,7

Table 2 : Résultats catalytiques de quelques catalyseurs de terres rares $P_{CH_4} / P_{O_2} = 10$.

N.B : Les aires spécifiques données sont déterminées avant test catalytique.

4 - Les métaux de transition:

Les éléments des familles IVA à VIIA, sont très peu sélectifs, (à l'exception de MnO_2), pour la dimérisation du méthane [47-48] et sont plutôt utilisés comme supports.

5 - Les autres oxydes:

Ce sont essentiellement les oxydes d'étain, de plomb et de bismuth qui ont fait l'objet de quelques études [13, 49-55]. Bi_2O_3 par exemple est capable d'activer le méthane grâce aux orbitales vides Bi 6s, 6p, 6d résultant de la coordination partielle du bismuth à la surface qui, sous l'état Bi^{3+}, peut fixer l'hydrocarbure [53-55]. Cet oxyde est toutefois peu actif à basse température [52], mais la sélectivité en C_2 peut atteindre 78% à haute température [33]. Cette sélectivité baisse notablement en présence d'α-Al_2O_3 [12].

6 - Les sels fondus:

L'utilisation de métal fondu (Pb ou Bi) en présence d'hydroxydes alcalins fait décroître assez sensiblement la formation des oxydes de carbone [56]. Les carbonates fondus ont également été utilisés [57], ainsi que l'hydroxyde de baryum, $Ba(OH)_2$, fondu à 1073K et qui offre une conversion de 21% et une sélectivité de 35%. On peut noter aussi que si la tem-

pérature baisse un peu, l'apparition d'une faible fraction de BaO solide, qui entraîne l'augmentation de la basicité du milieu, induit une augmentation de la conversion et de la sélectivité [58].

Un coup d'oeil rapide sur la table 2 montre que les meilleurs oxydes de terres rares fournissent un rendement en C_2 inférieur à l'oxyde de magnesium auquel a été rajouté du lithium.

Ce résultat a conduit les chercheurs a doper les oxydes et les carbonates seuls afin d'améliorer les résultats précédents.

II-2 - Les catalyseurs dopés:

Quelques essais de dopage des oxydes alcalins ont été faits en formant des solutions solides de $LnLiO_2$ (Ln = Sm, Nd, La) pour prévenir la perte de lithium, occasionnée par la formation de carbonate de Li plus ou moins fusible, lors de l'oxydation du méthane. Si ces solutions permettent d'augmenter la sélectivité en C_2 jusqu'à plus de 60%, l'activité baisse parallèlement et les rendements en C_2 ne dépassent pas 10 à 15%. Ils peuvent toutefois atteindre 20% en présence d'oxyde de magnesium [59]. Les travaux les plus nombreux ont été effectués sur les oxydes alcalino-terreux et les oxydes de terres rares.

Li/MgO est le mélange qui a fait l'objet du plus grand nombre de publications [17, 21, 60-66, 72].

Il semble que les alcalins soient des dopants plus efficaces que les oxydes métalliques réductibles, au moins sur MgO [67].

A 993K, 7% de Li sur l'oxyde de magnesium donne une conversion de 40% et une sélectivité de 47% selon les fameux travaux de Lunsford et coll. [17, 68] (table 3).

Ce sont essentiellement MgO, CaO, SrO et BaO qui ont servi d'oxydes hôtes [17, 20, 26-27, 33-34, 67, 69-71]. L'oxyde de magnesium par exemple, a été dopé par des alcalins [17, 67-68, 90], par l'oxyde de plomb [51, 72], par le nitrate de sodium [72], par $NaMnO_4$ [74] (l'ensemble $NaMnO_4/MgO$ étant peut-être sous la forme Na_2CO_3/Mg_6MnO_8 comme proposé par

Sofranko et coll. les inventeurs du procédé ARCO), par MnO_2 et Co_3O_4. On peut noter pour ces derniers ajouts que les co-précipités se présentent comme de mauvais catalyseurs alors que les mélanges mécaniques peuvent donner jusqu'à 17% de rendement en C_2 à condition que la concentration de l'ajout soit suffisamment faible pour ne pas créer trop d'espèces génératrices de CO_x [75].

Catalyseur	Temp. (K)	Conv. CH_4 (%)	Sél. C_2 (%)	Rend. C_2 (%)	Réf.
Li_2CO_3/MgO	993	43	45	19,4	17
$Co/Li_2CO_3/MgO$	1073	20	97	19,4	104
Li_2CO_3/Sm_2O_3	1023	38	54	20,7	87
$NaNO_3/MgO$	1073	39	57	22,4	72
Li_2CO_3/ZnO	1013	36	67	23,9	95, 94
Na_2CO_3/CaO	998	33	45	14,8	23
$NaMnO_4/MgO$	1198	22	70	15,4	74
$Ce_{0,95}Yb_{0,1}O_{1,95}$	1023	25,2	0,73	0,2	28
$SrCeO_3$	1023	48,1	21,8	10,4	28
$SrCe_{0,9}Yb_{0,1}O_{2,95}$	1023	52,6	31,6	16,6	205
Ba/CeO_2	1023	40,8	36	14,7	35
Na_2Ce_3	970	16,7	43,2	7,2	149
Na_2CeO_3	970	15,7	59	9,2	149
1% Li/MgO	1123	21,1	70,6	14,9	22
7% Li/MgO	998	2,94	89,2	2,6	18
1% Li/La_2O_3	1073	21,6	75,9	16,4	22
1% Sr/La_2O_3	1023	20,9	69	14,4	22
Sr/La_2O_3	1153	15,8	80,8	12,7	192
1% Na/La_2O_3	1073	20	69,2	13,8	81
1% K/La_2O_3	1073	20,6	64	13,1	81
1% Mg/La_2O_3	1023	20,7	65,4	13,5	81
1% Ca/La_2O_3	1023	19,4	64,3	12,5	81
1% Ba/La_2O_3	1073	20,3	68,1	13,8	81

Table 3 : Couplage oxydant du méthane sur des oxydes de métaux promus [206, 219].

Labinger et coll. ont mis en évidence par D.R.X une phase Mg_2MnO_4 [76] qui contredit la phase Mg_6MnO_8 avancée par Sofranko et coll. [74]. L'oxyde de calcium a lui été dopé par Na_2CO_3 [23], BaO [77], $BaCO_3$ [78], La_2CO_3 [69]. Le gain apporté par La_2CO_3, par rapport aux oxydes purs, dépend de la méthode de préparation et des précurseurs (nitrates ou oxydes), car la distribution des espèces La en surface varie sensiblement. L'optimum du rapport (La/La+Ca) est 14% pour la préparation à partir des nitrates, et, est supérieur à 50% pour celle à partir des oxydes. La sélectivité en C_2 est donc fonction de l'état de surface.

Les études D.R.X et S.P.X de ces solides montrent que la synergie entre les lanthanes de surface et la matrice CaO provient de la création d'un porteur de charges positives, ce qui confirme que la présence de sites acides sur les catalyseurs basiques est indispensable.

Les oxydes de strontium et de barium dopés sont moins actifs que les précédents mais plus sélectifs [20, 26-27]. Le carbonate de Sr est toutefois, meilleur que SrO car ce dernier se transforme en $Sr(OH)_2$ liquide ou réagit à haute température avec le réacteur en quartz, tandis que le carbonate ne se change en oxyde qu'à 1023K [26-27]. Plus de 20 dopants différents (alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ont été utilisés sur le $SrCO_3$, mais avec peu de résultats à cause du peu d'interactions entre la matrice et les métaux rajoutés qui ne peuvent pénétrer pour remplacer le strontium [79].

Les oxydes de terres rares ont, eux aussi, fait l'objet de très nombreux essais de dopage. Ce sont essentiellement les oxydes de lanthane, de samarium et de praséodyme, qui étaient déjà les meilleurs à l'état pur, qui ont été étudiés. On a rajouté à l'oxyde de lanthane La_2O_3 des oxydes d'alcalino-terreux [80-81], du Ba à l'état métallique formant une phase $BaLa_2O_4$ [82], ou du carbonate de baryum. Dans ce cas, des études R.P.E, Raman et S.P.X ont permis de mettre en évidence des défauts à l'interface des cristaux de La_2O_3 et de $BaCO_3$; défauts qui pourraient bien être à l'origine de l'activité du catalyseur [83]. L'oxyde de Ba est le plus utilisé des oxydes alcalino-terreux, car c'est le seul qui soit stable a des température supérieures à 773K. Yamashita et coll. ont mis en évidence sur La_2O_3 promu par 15% de BaO une relation directe entre l'activité du solide et la concentration en espèces $(O_2)^{2-}$ ainsi que sa dispersion [84].

Enfin, en interaction avec 10% de métaux du groupe 3B (B, Al, Ga, In, Tl) Wada et coll. ont montré que activité et sélectivité diminuent dans le sens inverse du rayon atomique de ces métaux: l'activité en présence de bore est environ le double de celle obtenue en présence d'aluminium. Ces auteurs attribuent cet effet au changement des forces de liaisons des espèces oxygènes présentent sur le site actif [85]. Sur l'oxyde de samarium, la sélectivité augmente lorsqu'on ajoute Na ou Ca [32], ainsi que Ba ou Sr [86] à la forme cubique de cet oxyde alors que l'adjonction de lithium à cette même forme cubique la transforme en monoclinique et réduit sensiblement l'activité [32], ce qui ne semble pas être le cas avec Li_2CO_3 [87].

L'addition de Li au Pr_2O_3 semble par contre être intéressante puisqu'activité et sélectivité sont simultanément augmentées [88]. Poirier et coll. pensent que la raison de cette promotion vient de la formation de carbonates (exactement comme dans le cas de Li/MgO [17, 31, 68])

qui stabilisent Pr^{3+} et suppriment Pr^{4+} tenu responsable de la formation des CO_x [89]. Pour ce qui concerne les métaux de transition, ce sont les oxydes de manganèse, MnO_x, qui ont le plus étaient étudiés en présence de Na et de Li [74, 90].

Pour exemple, Na_2O et MnO_x donnent naissance à 2 phases α-$NaMnO_2$ et β-$Na_{0,7}MnO_{2+y}$ constituées par des octaèdres de MnO_6 en alternance avec des couches cationiques Na^+ [91], ce qui rappelle un peu les structures scheelites qui permettent une bonne diffusion des espèces oxygènes. D'autres mélanges ont été essayés: MnO-$Na_2P_2O_7$ [90], MnO_2/SiO_2 [49], Li_2CO_3/ZnO [46, 94-96], $GdMnO_3$ qui donne un bon rendement en C_2 (20%) [92], $CaMnO_3$ qui n'est pas excellent, malgré sa structure perovskite pourtant elle aussi réputée avantageuse pour la migration de l'oxygène [92], mais qui est amélioré en présence de $Na_4P_2O_7$. Ce dernier oxyde mixte apparait d'ailleurs comme un bon dopant puisqu'en sa présence, à 1103K, Gd_2O_3 qui n'est pas très bon catalyseur lorsqu'il est seul (table 2), donne 18% de rendement en C_2 [94].

Enfin d'autres oxydes, tel le bismuth, mélangés avec MgO donnent une augmentation de l'activité, mais, parallèlement, une diminution de la sélectivité lorsque la quantité de Bi_2O_3 s'accroit; le rendement maximal (14%) étant atteint pour un rapport Mg/Bi=5. Des études S.P.X montrent que Bi_2O_3 est partiellement dispersé sur MgO et qu'en surface, il s'agit bien de Bi^{3+} de Bi_2O_3 (Bi $4f_{5/2}$ = 158,7 eV) et de Mg^{2+} (Mg 2p = 50,2 eV) [55]. Un mélange complexe de 3% Bi_2O_3-5% P_2O_5-2%K_2O déposé sur Sm_2O_3 se révèle en l'occurrence meilleur porteur que TiO_2, Al_2O_3 ou SiO_2 et donne un bon rendement en C_2. Ce bon rendement est attribué aux fortes interactions support-promoteurs qui doivent multiplier le nombre de sites actifs [97].

Des mélanges ternaires d'oxydes ont également été essayés. L'adjonction d'oxydes métalliques, tel SnO_2 [98], permet de réduire la perte de lithium du MgO dopé. L'addition de ZnO au mélange Li_2CO_3+MgO entraîne une conversion du méthane de 25% et une sélectivité de 60%, celle de MnO entraîne une baisse de l'activité et de la sélectivité si la quantité est trop importante, car MnO est réductible et change la morphologie de la surface en détruisant notamment les carbonates, mais une augmentation (conversion de 35% et sélectivité de 50%) si on en introduit peu [99]. L'addition de Co sur le même binaire Li_2CO_3-MgO apporte une des sélectivités les plus élevées qu'on ait obtenu à ce jour (97%) pour une conversion de 20% [99].

On peut aussi parler de Ca-Ni-K-O qui, à 873K, donne 100% de C_2 pour 9,5% de conversion [99]. Le titanate de nickel, inactif, devient actif en présence d'alcalins, mais l'interaction du solide obtenu diffère fortement selon l'alcalin utilisé puisqu'en présence de lithium il semble que les oxygènes du réseau soient fortement impliqués dans l'acte catalytique alors qu'ils ne le sont pas ou peu en présence de sodium [100]. L'addition du cerium à Li/MgO augmente l'activité [101-102]. D'une manière générale, l'addition de terres rares est plus bénéfique à 1023K et par "Slurry method" avec un rapport CH_4/O_2 = 2: les rendements en C_2 sont respectivement 10% (Li/MgO seul), 7% (Li/MgO + Sm_2O_3), 8,5% (Li/MgO + La_2O_3), 12% (Li/MgO + Pr_6O_9) et 13% (Li/MgO + CeO_2). Cerium et praséodyme apparaissent comme bénéfiques par cette méthode mais lanthane et samarium, traditionnellement les meilleures terres rares, ont un effet contraire [103].

Les métaux de transition sont plus réguliers dans leur effet sur Li/MgO que les terres rares [104]; toutefois, les terres rares présentent l'avantage de pouvoir travailler à plus haute température car ils sont moins fusibles [105-107]. Par exemple, l'aluminate de sodium, $NaAl_2O_4$ qui permet une conversion en méthane de 13,4% et une sélectivité en C_2 de 63% à 75%, devient stable jusqu'à 1088K lors de l'adjonction de 5% de Sm_2O_3 [108]. Enfin, depuis peu, des systèmes plus complexes: superacides, oxysulfates ... sont essayés et donnent des rendements en C_2 tout à fait acceptables [109].

Avant de clore cette longue liste de dopants possibles, il est un aspect dont on n'a pas parlé jusqu'ici, et qui fera l'objet d'un plus long développement dans la partie dévolue au mécanisme, c'est le rapport éthylène/éthane. La sélectivité a en effet été exprimée comme la somme des 2 hydrocarbures mais, l'hydrocarbure éthylénique présente un plus grand intérêt que le saturé. De ce point de vue là, le chlore qu'il soit sous forme de chlorures alcalins bien meilleurs que les hydroxydes correspondants [110], ou de gaz organochlorés [111] à l'avantage de faire augmenter le rapport C_2H_4/C_2H_6.

Dans tous les cas, la présence de chlore dans le catalyseur ou dans la phase gaz améliore nettement le rapport C_2H_4/C_2H_6 [25, 112-118] en diminuant la vitesse de formation des CO_x et en améliorant la transformation de l'éthane en éthylène [119]. Il faut dire cependant que cette augmentation du rapport C_2H_4/C_2H_6 n'est réelle que si la concentration en oxygène de la phase gaz est suffisamment importante et si le temps de contact des réactifs suffisamment long; le rapport dépend des catalyseurs dopés et des conditions opératoires. De plus, l'avantage apporté par le chlore est perdu si on n'ajoute pas le chlore en continu; par exemple, l'utilisation

d'un oxychlorure de bismuth donne dans le début de la réaction un rapport C_2H_4/C_2H_6 = 30/1 [120-123] élevé, même chose pour LiCl/NiO et LiCl/MgO [47] et pour $LiCa_2Bi_3O_4Cl_6$ (C_2H_4/C_2H_6 = 25), mais ce rapport diminue rapidement au cours du temps.

L'explication donnée est la transformation du solide initial et la perte de chlore (CH_3Cl, Cl_2) qui catalyse en phase gaz la transformation de l'éthane en éthylène. Lorsque le chlore est épuisé, cette transformation diminue. Certains auteurs ajoutent du tétrachlorure de carbone dans le débit gazeux pour entretenir la présence de chlore [124-129].

Le rôle joué par les dopants sera revu en détail après les études mécanistiques, mais d'ores et déjà on peut mettre en avant le fait que les auteurs ne sont pas tout à fait d'accord entre eux et, un certain nombre d'explications ont été avancées.

Le dopant aurait pour principale fonction:

De changer les énergies de liaison des espèces adsorbées en changeant l'état électronique de la surface [130]

d'augmenter la basicité du solide par substitution de certains cations [26-27, 73]

de créer des espèces oxygènes -telle O^-, qui seraient espèces actives [17, 23, 31, 68, 94]

de créer des distorsions des couches dans le cristal, permettant ainsi la migration plus facile de l'oxygène [21, 72].

Ce qu'il faut retenir de ces propositions, c'est l'importance de l'existence d'espèces oxygènes et de leur mobilité à travers le solide; aussi, de nouveaux catalyseurs conducteurs (conducteurs ioniques, notamment d'espèces oxygènes, plutôt que conducteurs électroniques) ont vu le jour: $SrCe_{0,9}Yb_{0,1}O_{2,95}$ [28], Y_2O_3/CaO ou Y_2O_3/ZrO_2 [131-132]. Il ne semble pas que ces nouveaux solides apportent une grande amélioration en rendement de C_2. On peut lire à ce sujet une récente revue de Eng et coll. [132 b].

Une autre technique nouvelle est la technique NEMCA- non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity- qui consiste a forcer la migration d'ions en appliquant un courant par l'intermédiaire d'électrodes [133-138]. Une toute récente revue de Vayenas et coll. fait le tour des connaissances actuelles sur ces technique [133 b]. Là non plus, malheureusement, le rendement en C_2 (12%) n'est pas franchement meilleur qu'avec la catalyse

traditionnelle. Enfin pour être complet, ou presque, dans le domaine des catalyseurs utilisés dans la dimérisation du méthane, il nous reste à citer les zéolites, relativement peu utilisées, tels les NaY [139-140], offrant un rendement en C_2 de près de 5%.

Après un large panorama sur les solides utilisés dans la dimérisation oxydante de CH_4, nous allons aborder les mécanismes qui font encore, à l'heure actuelle, l'objet de très nombreuses controverses, voire même, de polémiques.

III - Les mécanismes:

Le mécanisme général de la réaction du méthane sur catalyseur oxyde est assez simple et généralement admis par tous. Il consiste, comme le montre le schéma 1 en, successivement:

L'abstraction d'un hydrogène du méthane par une espèce oxygène de surface
la dimérisation du groupe méthyl formé ou son oxydation en CO_x par une espèce oxygène
l'oxydéshydrogènation de l'éthane en éthylène ou son oxydation
éventuellement oxydation de l'éthylène.

Mais les divergences sur chaque étape sont profondes:

Quelle est l'espèce oxygène responsable de l'abstraction de l'hydrogène de CH_4?
quelle est l'espèce méthylique qui en résulte?
cette espèce ne réagit-elle qu'en phase gaz ou également à la surface du catalyseur?
les CO_x formés, et notamment le CO_2, sont-ils néfastes ou bénéfiques à la dimérisation?
l'éthylène n'est-il qu'un produit secondaire?
quel est le rôle des dopants dans cette mécanistique?

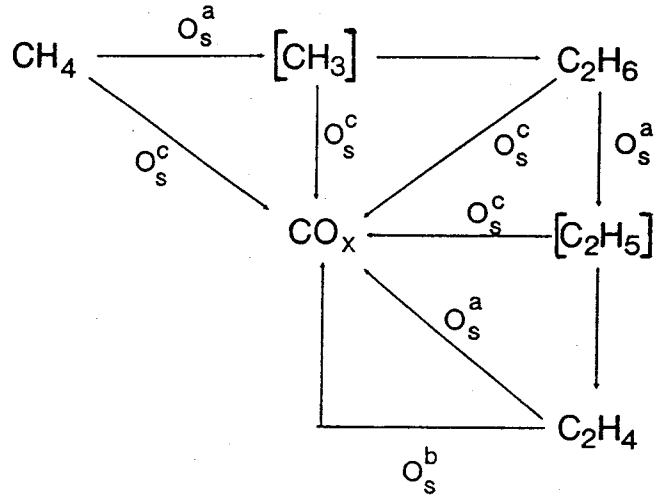


Schéma 1 : Schéma réactionnel proposé pour la réaction du méthane, de l'éthane et de l'éthylène [16].

Chacune de ces questions fait actuellement encore l'objet de débats passionnés.

1 - Les espèces oxygènes:

Des expériences effectuées, par pulse de CH_4 sur K/Al_2O_3 et PbO-MgO montrent que la sélectivité en C_2 peut être bonne en absence d'oxygène [141], les mêmes résultats sont obtenus sur Li/MgO additionné à ZnO, CdO ou MgO [142]. On peut affirmer dans ce cas que les espèces oxygènes réactives sont des espèces issues du catalyseur.

Diverses espèces oxygènes ont été proposées; depuis l'espèce O^- [17-18, 31, 68] jusqu'à l'espèce oxyde O^{2-} [17-18, 68] en passant par le peroxyde $(O_2)^{2-}$ [33-35, 78, 123, 143] et même $(O_3)^-$ [31, 60], l'ordre des réactivités étant $(O^-) > (O_3)^- > (O_2)^-$ [31]. En fait, il semble bien que la nature de l'espèce dépende de l'oxyde utilisé et des conditions opératoires. En tout état de cause, si l'espèce active est une espèce de surface, elle est constamment régénérée par les oxygènes du réseau. Peil et coll. [144] étudient la migration des oxygènes du réseau par isotopie sur Li/MgO et montrent qu'il y a 3 couches superposées d'espèces oxygènes: la première, accessible à basse température est à la surface (selon les auteurs cela pourrait bien être une couche de carbonates de Li), puis une première sous-couche plus délicate d'accès, et enfin les couches profondes (schéma 2).

Tous les oxygènes sont utilisables et forment donc un réservoir bien supérieur à celui des carbonates provenant des hydrocarbures de la phase gaz et permettent l'oxydation de ces hydrocarbures à la surface du catalyseur parallèlement à la formation des C_2. Ce réservoir est également à l'origine de la création de lacunes d'oxygène capables de fixer l'oxygène de la phase gaz pour former des ions O^{2-} de surface [43-44, 144-147].

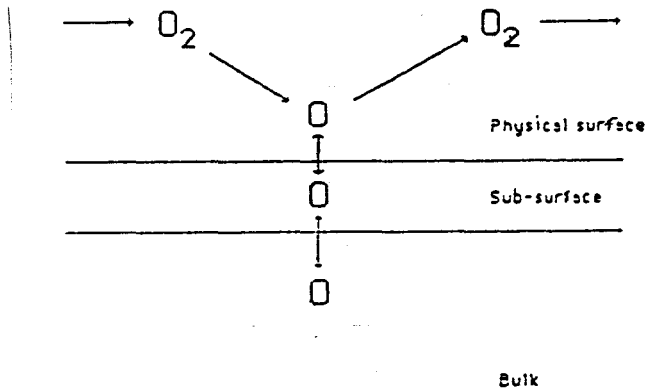


Schéma 2 : Modèle de MgO et Li/MgO pendant l'échange moléculaire de l'oxygène [144].

Cant et coll. pensent que la régénération des oxygènes de surface par ceux du bulk est rapide et ne peut pas constituer la phase lente du phénomène [148 c]. La diversité des espèces oxygènes potentielles explique le rôle important des cations multivalents [91, 149-151]. Toutes les espèces ((O^-), $(O_2)^{2-}$, (O^{2-})) ont été détectées par S.P.X, U.P.S et Auger sur un catalyseur à base de $LiNiO_2$ [152]. Sur les oxydes d'alcalino-terreux purs ou dopés, l'espèce la plus souvent invoquée est O^- créée par chauffage à haute température; plus précisément, pour Li/MgO, le fameux couple $[Li^+O^-]$ avancé par Lunsford et Ito [17, 68]; le remplacement de Mg^{2+} par Li^+ force l'espèce O^{2-} à perdre un électron pour rétablir la neutralité électronique. Mais nous reverrons cela lors de l'étude du rôle des dopants. Peng a étudié Li/MgO par S.P.X et a assigné le pic O_{1s} à 533 ev à l'espèce O^- et a établi une corrélation entre l'activité du catalyseur et la concentration en O^- [153].

Becker et Baerns [69], pensent que dans les mélanges La_2CO_3-CaO, la synergie entre lanthane de surface et CaO provient d'un porteur de charges positives qui serait plutôt O^-. De plus, dès 77K, l'espèce O^- est capable d'activer le méthane selon:

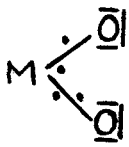
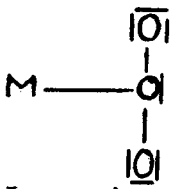
$$CH_4 + O^- \dashrightarrow CH_3^- + OH \qquad [154\ a]$$

Une étude effectuée a partir d'un cluster $Mg_{21}(O_{20})^{3+}$ montre que l'abstraction d'un hydrogène du méthane par O^- se fait avec une barrière d'activation nulle, alors que cette barrière est élevée avec O^{2-} [53-54]. Toutefois, le fait qu'il a parfois été établi que la phase lente est la rupture de la liaison C-H (voir partie cinétique) est incompatible avec la grande réactivité de l'espèce O^- comparée à l'espèce O^{2-}. Il semble donc que l'espèce O^- ne soit pas toujours l'espèce active. De fait, NiO, réservoir de O^- est totalement inactif [148].

Les espèces O^{2-} doivent donc être elles aussi actives, notamment sur Sm_2O_3 [143] mais aussi sur d'autres oxydes [149]. Le même raisonnement peut être tenu pour des températures élevées. Na/MgO est actif à 1023K, alors qu'à cette température il n'existe pas de couple $[Na^+O^-]$, il faut donc invoquer des O^{2-} [149], ou des peroxydes. $(O_2)^-$ a été mis en évidence sur La_2O_3. L'origine de $(O_2)^-$ pouvant être la réaction:

$$O_2 + (O_2)^{2-} <=====> 2(O_2)^- \qquad [18, 60]$$

De nombreuses variétés d'oxydes M_2O, M_2O_2 et MO_2 sont présentes dans les carbonates alcalins fondus.

Des peroxydes particuliers ont même été invoqués, comme sur $BaPO_3$ ou Kharas et coll. proposent un peroxyde non classique à 7 e^-  plutôt que le classique  car la distance interoxygènes trouvée est de 3 Å et non pas de 1,5 Å [150].

Les espèces peroxydes sont d'autant plus plausibles qu'en absence d'oxygène dans la phase gaz, les peroxydes de Na de Ba et de Sr convertissent le méthane en éthane à 673K [149] et qu'en présence d'oxygène, K_2O_2 est également actif [30]; l'étude S.P.X de $BaPbO_3$ montre une phase $Ba^{2+}Pb^{2+}(O_2)^{2-}O^{2-}$ [150], mais les espèces $(O_2)^{2-}$ se décomposent de manière exothermique en $(O_2)^-$ et O^- [151]. Les espèces peroxydes $(O_2)^-$ ont été mises en évidence par R.P.E sur La_2O_3 [60], mais leur faible réactivité à été démontrée sur MnO [152-153].

Pour compliquer le choix, l'espèce $(O_3)^-$ a également été observée par R.P.E [60], sa formation venant vraisemblablement de la réaction de l'oxygène de la phase gaz avec un O^- de surface:

$$(O_s)^- + O_2 ======> (O_3)^-$$

réaction qui peut se faire, même à température ambiante.

2 - Les espèces hydrocarbonées:

Une grosse majorité des chercheurs est d'accord pour privilégier la formation d'un radical méthyl à la surface du catalyseur. Cependant, la rupture hétérolytique a aussi été avancée par Sokolovskii et coll. [154 b-157]. Les résultats de spectre infrarouge et de cinétique obtenus font penser a ces auteurs que la première étape est une rupture hétérolytique de la liaison C-H accompagnée de l'abstraction d'un H^+ et fixation du morceau anionique restant sur Mg^{2+} (schéma 3). Une partie de l'ensemble métal-groupe méthyl se transformerait seulement après pour former un radical méthyl capable de se dimériser (schéma 4).

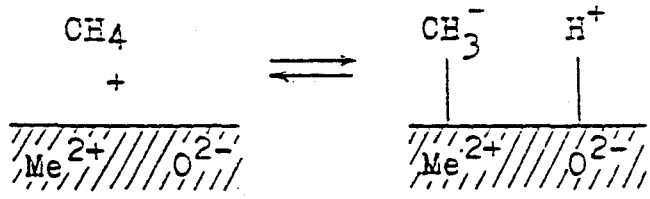


Schéma 3 [157].

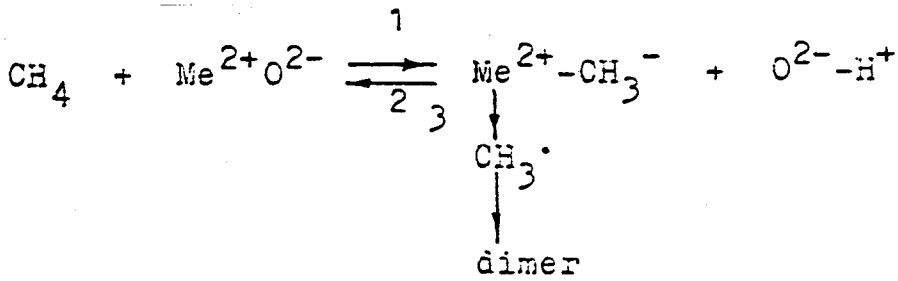


Schéma 4 [156].

Sokolovskii avance également comme argument pour étayer sa thèse que l'énergie d'activation généralement trouvée (de l'ordre de plusieurs dizaines de Kcal/mol) est trop élevée pour pouvoir correspondre à une rupture homolytique.

Choudhary et Rane [45] partagent ce point de vue en basant leur argumentation sur le fait que le site basique ne peut être rendu seul responsable de l'activité et de la sélectivité du catalyseur, comme on l'a déjà vu précédemment, et que l'acidité est également un critère à prendre en compte. Une bonne sélectivité demande une acidité moyenne.

Ces auteurs proposent alors, sur oxydes de terres rares, la coexistence de couples $(M_{LC})^{n+}$, $(O_{LC})^{2-}$ où LC indique un site de basse coordination (low coordination) et pensent qu'une rupture hétérolytique permet de créer le carbanion méthylique $(CH_3)^-$ et un proton H^+ qui interréagissent avec le couple acide-base (schéma 5).

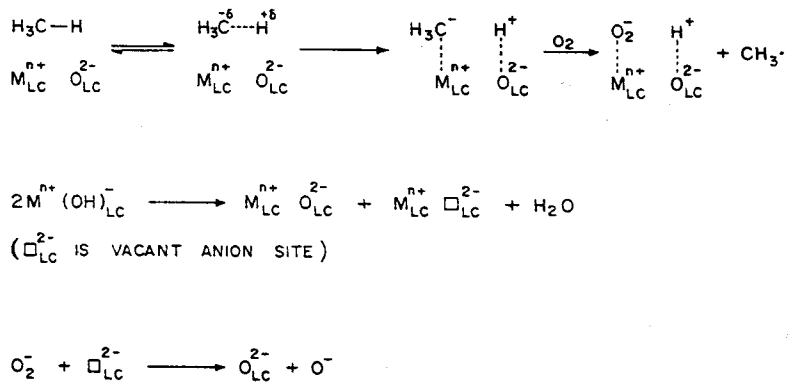


Schéma 5: Formation des radicaux méthyl faisant intervenir une paire acido-basique sur la surface du catalyseur [45].

L'anion $(CH_3)^-$ étant ensuite décomposé en radical selon l'équation:

$$(CH_3)^- \Longrightarrow (CH_3)^\bullet + e^-$$

L'électron libéré réagit, par l'intermédiaire d'une lacune devenue anionique, avec l'oxygène de la phase gaz pour régénérer l'espèce $(O_2)^-$. Anpo et coll. [61] ont établi une corrélation entre augmentation de l'activité et concentration en sites basique à basse coordination. Si l'acidité des sites est trop importante, ils réagissent en même temps sur $(CH_3)^-$et C_nH_{2n} formé pour augmenter la quantité de CO_x.

Des espèces méthylèniques ont aussi été proposées. Martin et Mirodatos [62] proposent l'intervention d'un carbène CH_2 sur Li/MgO. Ces espèces méthylèniques, également proposées sur oxydes alcalino terreux purs et promus par les alcalins [158] seraient à l'origine d'un couplage direct en $CH_2=CH_2$ [18]. L'utilisation du méthane marqué, CD_4, sur un catalyseur mixte Bi-P-K oxyde, connu pour être actif en dimérisation du propane, donne de l'éthylène contenant de l'hydrogène. Ce résultat ne peut s'expliquer que par la formation d'espèces particulières, CH_2, CH ou C, à la surface du catalyseur avec intervention des groupes hydroxyles du solide [159]. Cependant, des études utilisant des mélanges CH_4, CD_4 et O_2 donnent exclusivement C_2H_6, $C_2H_3D_3$ et C_2D_6 et les auteurs [160-161] en déduisent la non-existence d'espèces méthylènes.

C'est toutefois l'espèce radicalaire $(CH_3)^\bullet$, formée par abstraction d'un H· par les espèces actives de surface, qui est le plus souvent invoquée [3, 17-18, 36, 49, 161]. Ce radical à d'ailleurs été détecté par différentes techniques [31, 52, 90, 162-167]. La première fois que ces radicaux ont été piégés c'est par la méthode classique du mirroir au plomb [90], puis Lunsford et coll. ont mis au point la méthode MIESR (matrix isolation-electron spin resonance) qui consiste à piéger les radicaux par une matrice d'argon solide localisée en dessous du lit catalytique et analyser ces radicaux par R.P.E [31, 52, 162-163]. L'espèce $(CH_3)^\bullet$ avec un g=2,003 se distinguant nettement de l'espèce méthyl peroxy ($g_{\parallel}$=2,033; $g_{\perp}$=2,003) [31]. Une technique similaire, KRFM (kinetic radical freezing method), mise au point par Nalbandyan et Mantashyan [165], et développé par Garibyan et coll. [166-167] a permis de montrer que sur des catalyseurs Al_2O_3, ou 10% K_2O/Al_2O_3 ou 10% Na_2O/ZnO l'équilibre:

$$(CH_3)^\bullet + O_2 <=====> (CH_3O_2)^\bullet$$

est déplacé vers la gauche à haute température. De manière générale, le mécanisme le plus fréquemment proposé, est celui de la formation de radicaux $(CH_3)^\bullet$ à la surface du catalyseur puis la dimérisation de ces radicaux soit en surface soit en phase gaz [68, 85, 168], bien que le mécanisme redox ait été également proposé [169-170].

Des études sur la sensibilité à l'oxydation de $(CH_3)^{\bullet}$ ont été menées en présence de catalyseurs de type A-Mg-O où A est un métal dont l'oxyde est actif en oxydation du méthane, comme Sm par exemple. Sur ces catalyseurs, la sélectivité en C_2 augmente parallèlement à la concentration en A jusqu'à un maximum puis diminue ensuite parce qu'on constitue des sites fortement oxydant de plus en plus isolés, et donc accessibles, capables d'augmenter la concentration en $(CH_3)^{\bullet}$ mais également de les oxyder en oxydes de carbone [171]. Cette dernière affirmation laisserait supposer que les CO_x se forment sur la surface du catalyseur. En fait, les choses sont loin d'être aussi simples et cela fait l'objet d'importantes polémiques.

3 - Réactions hétérogènes-Réactions homogènes:

Depuis plusieurs années, les chercheurs se posent la question de savoir si les radicaux méthyl réagissent sur la surface du catalyseur (réaction en phase hétérogène) ou dans la phase gaz (réaction en phase homogène). Le schéma général de la réaction du méthane peut s'écrire de manière simplifiée (schéma 6).

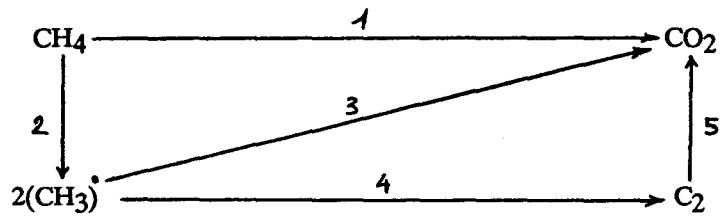


Schéma 6 [21].

Selon Iwamatsu et coll., les réactions 1, 2, 3 et 5 se feraient en phase hétérogène et seule la réaction 4 se ferait de manière homogène [21, 72]. De nombreux auteurs partagent ce point de vue de dualisme du mécanisme hétéro-homogène et déduisent des résultats expérimentaux que si la formation des radicaux se fait à la surface du solide, leur recombinaison qui donne naissance à l'éthane se fait dans la phase gaz [31, 160-161, 172-173]; d'autres auteurs sont plus circonspects et ne s'avancent pas sur le lieu de recombinaison: phase gaz ou surface catalytique [12, 52, 68, 167, 174]; d'autres encore postulent une dimérisation dans la phase gaz et sur la surface.

Spinicci par exemple [175] montre par thermodésorption programmée (T.P.D) que les réactifs CH_4 et O_2 sont davantage adsorbés sur un catalyseur K_2O/CaO que sur CaO seul et que la sélectivité en C_2 est meilleure sur le solide dopé; or, la vitesse de la réaction montre la même dépendance de la température sur les 2 catalyseurs. L'auteur en déduit qu'une partie

de la dimérisation des $(CH_3)^{\bullet}$ à lieu sur la surface catalytique et l'autre dans la phase gaz. Tong et coll. [37] au contraire mettent en évidence, en utilisant des oxydes de terres rares, que certains oxydes sont de gros producteurs de radicaux $(CH_3)^{\bullet}$ mais de faibles consommateurs puisqu'ils offrent, comme CeO_2 ou Pr_6O_{11}, une faible sélectivité en C_2; par contre, les faibles producteurs de radicaux La_2O_3 ou Na_2O_3 sont les plus gros consommateurs. Ces auteurs en déduisent que la recombinaison des $(CH_3)^{\bullet}$ ne peut avoir lieu sur la surface catalytique, là ou ils sont les plus nombreux, mais bien dans la phase gaz; pour eux, la conversion du méthane est typiquement un mécanisme hétérogène-homogène et le rapport des réactions de la phase gaz par rapport aux réactions catalytique dépend non seulement du catalyseur mais aussi des conditions expérimentales.

En effet, ces conditions opératoires sont fondamentales dans le processus d'oxydation des espèces carbonées. Là aussi, la polémique est bien lancée puisque si pour certains les CO_x ne peuvent se faire qu'en phase gaz à partir des $(CH_3)^{\bullet}$ et des C_2 formés, pour d'autres, l'oxydation a lieu aussi sur les espèces de surface. Peil et coll. [144] montrent que le rôle du catalyseur, en l'occurrence Li/MgO, est assez complexe et que la surface catalytique ne sert pas qu'à générer des radicaux $(CH_3)^{\bullet}$ mais aussi à en oxyder un certain nombre (schéma 7).

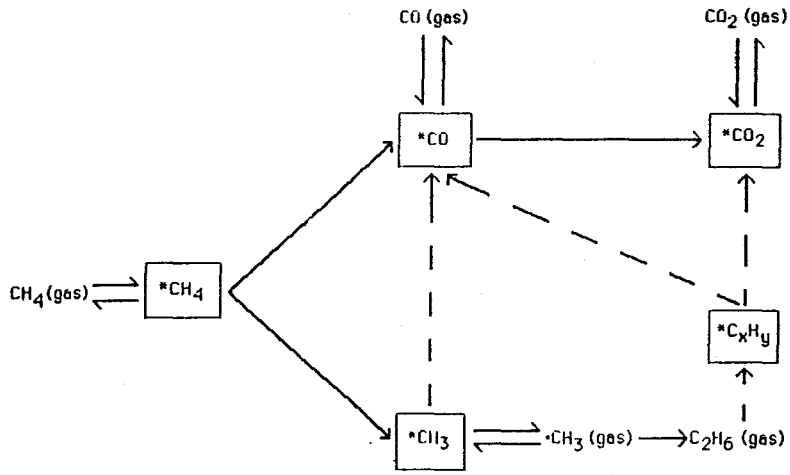


Schéma 7 : Proposition du chemin réactionnel de l'oxygène et du carbone dans le couplage oxydant du méthane [144].

Cet avis est partagé par Lo et coll. [111] qui proposent une oxydation de surface pour $(CH_3)^{\bullet}$ sur Sb_2O_4/SiO_2. A partir d'études cinétiques sur des catalyseurs CaO dopés par $NaNO_3$ et $LiNO_3$, Iwamatsu et Aïka [24] en déduisent que les hydrocarbures en C_2 et les oxydes de carbone, CO_x, proviennent des mêmes intermédiaires: les radicaux méthyl. Ceux-ci peuvent réagir avec les oxygènes de surface pour donner des radicaux méthyl peroxy, initiateurs des CO_x. Ces radicaux méthyl peroxy ont également été suggérés par Lunsford et coll. [17].

Bien entendu, les hydrocarbures sont également capables d'être oxydés en oxydes de carbone. Cette oxydation peut, elle aussi, être envisagée en phase homogène ou phase hétérogène.

En étudiant les vitesses d'oxydation relatives des différents C_2 par rapport au méthane, sur la surface catalytique, Labinger et Ott [14, 15], qui trouvent des vitesses CH_4:C_2H_6:C_2H_4 égales à 1:1,9:1,4, en déduisent que l'oxydation des C_2 est de nature hétérogène. Au contraire, Martin et coll. [168] et Geerts et coll. [174] démontrent qu'à haute température et en présence d'oxygène, le méthane est stable en phase gaz, ce qui n'est pas le cas de l'éthane et de l'éthylène; ils en déduisent alors que l'oxydation des C_2 se fait en phase homogène.

Par des études S.P.X et thermogravimètriques sur des oxydes de praséodyme PrO_x, Poirier et coll. [89] montrent que l'espèce $(CH_3)^{\bullet}$ adsorbée peut être oxydée en CO_2 avant de passer dans la phase gaz, mais qu'un certain nombre de réactions non catalytiques, dites réactions secondaires, peuvent également avoir lieu (schéma 8).

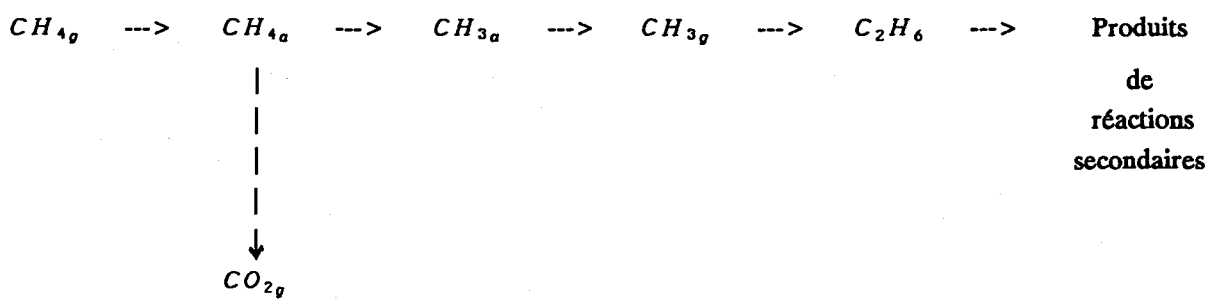


Schéma 8 [89].

Toujours à l'aide d'études cinétiques, Lee et Oyama [176] confirment que les radicaux $(CH_3)^{\bullet}$ peuvent subir les deux types d'évolution, mais que cela est fonction de la température (schéma 9).

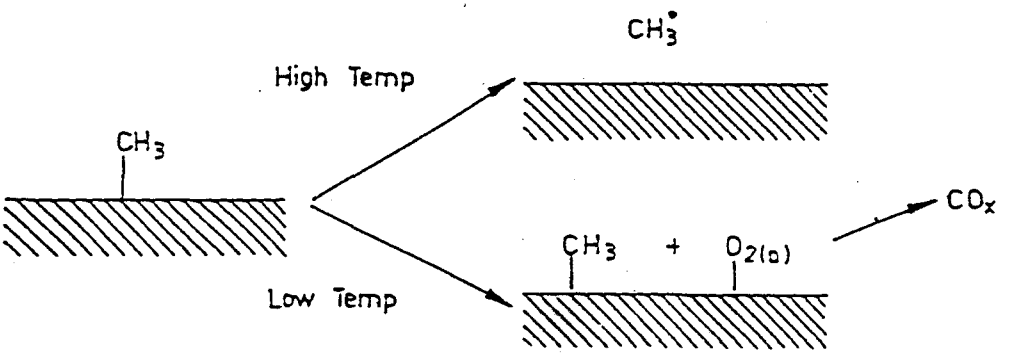


Schéma 9 [176].

A température élevée, les radicaux seraient facilement relâchés dans la phase gaz, tandis qu'à des températures plus basses, ils subiraient aisément l'oxydation.

D'après des études effectuées à basse température et en absence d'oxygène, Grzybek et Baerns [177] extrapolent le mécanisme proposé à haute température et en présence d'oxygène et pensent que dans ces dernières conditions, une partie de l'oxydation totale de CH_4 en CO_x se fait sur la surface catalytique. Peng et Stair [178] ont publiés récemment un article qui tend à donner raison à tout le monde: à partir des résultats obtenus sur l'oxyde de calcium, actif mais peu sélectif, d'une part et le même oxyde dopé au sodium, actif et sélectif, d'autre part, ces auteurs postulent 2 mécanismes différents pour l'abstraction de l'hydrogène de CH_4, qui expliqueraient le changement de sélectivité. Sur les oxydes non dopés, on observerait un mécanisme dit d'insertion (schéma 10), qui nécessite 2 sites voisins: un acide M^{n+} et un basique $(O_2)^{n-}$ et qui, par l'intermédiaire de CH_3 adsorbé conduirait aux oxydes de carbone CO_x.

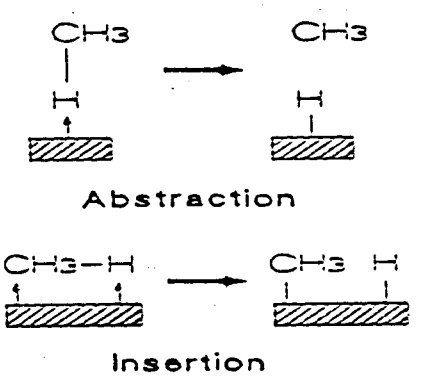


Schéma 10 [178].

L'ensemble des réactions pouvant se faire à partir du méthane est alors résumé par le schéma 11, proposé par Lin et coll. [23].

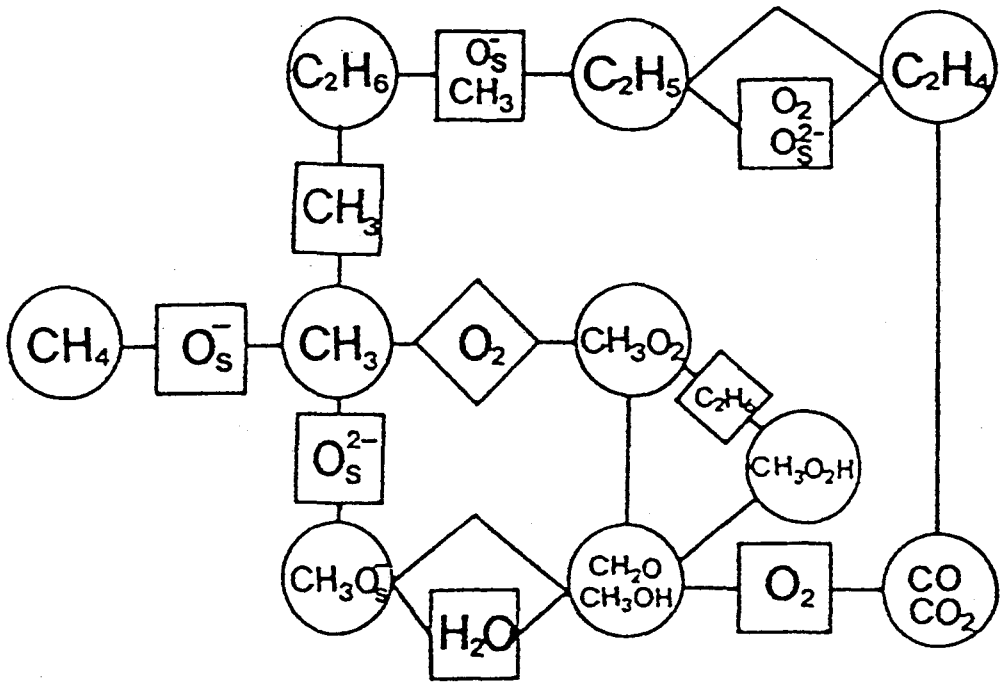


Schéma 11 : Schéma de la réaction résumant la formation des divers produits au cours de la dimérisation oxydante du méthane [23].

Sur les oxydes dopés, ce serait plutôt le mécanisme par abstraction qui prendrait place, un tel mécanisme ne nécessitant alors qu'un seul site, tel l'ion O^-, comme proposé par de nombreux auteurs. A noter que Peng et Stair n'excluent pas l'idée qu'à haute température, quand les oxydes alcalins deviennent fragiles, il puisse y avoir d'autres sites (métal alcalin lui-même), conduisant à des peroxydes intermédiaires. On peut toutefois admettre que plus la température est basse, plus les réactions en phase homogène sont minimisées [23].

Récemment, la polémique entre partisans des réactions en phase homogène et partisans de celles en phase hétérogène s'est un peu amplifiée. Hatano et coll. [179] affirment que la réaction en phase homogène n'est pas significative et qu'elle est largement fonction du temps de résidence des réactifs dans la zone chauffée du réacteur, de la présence éventuelle d'un

inerte dans les volumes libres, des pressions partielles des réactants. D'autres auteurs montrent par contre que la réaction en phase gaz est importante, même en absence totale de catalyseurs [64, 111, 180-181].

En réponse à ces polémiques, Kalenik et Wolf [182] pensent que, non seulement le temps de résidence (très difficile à définir en catalyse hétérogène), et la pression partielle des réactants sont des facteurs importants mais aussi et surtout que le design du réacteur ainsi que le type de matériau utilisé sont des paramètres a prendre en compte. Dernier objet de polémique: l'origine de l'éthylène. Pour Burch [119], C_2H_4 ne peut provenir que de l'éthane, et la déshydrogénation de cet hydrocarbure saturé se fait dans les espaces phase gaz du lit catalytique et non pas, sauf à haute température et faible débit, dans la phase gaz post-lit catalytique.

A partir de l'étude par pulse (Temporal analysis of products ou T.A.P technique) sur l'oxyde de samarium dopé par Ba ou Sr, Statman et coll. proposent la même origine pour l'éthylène [86], c'est à dire oxydéshydrogénation (O.D.H) de l'éthane, mais, sur la surface du catalyseur car éthane et méthane sont en compétition d'adsorption sur les mêmes sites. Spinicci [175] propose également l'éthylène comme étant un produit secondaire puisque la quantité d'alcène augmente lorsqu'on introduit sciemment des molécules d'éthane dans la charge initiale. Toutefois, certains chercheurs pensent que C_2H_4 peut aussi être un produit primaire [159, 183]. Les espèces CH_2, CH ou C proposées par Keulks et Yu lors d'expériences effectuées avec CD_4 sur un catalyseur mixte Bi-P-K-O [159] pourrait être les précurseurs de C_2H_4 produit directement.

4 - Les carbonates:

Avant d'envisager le mécanisme électronique de transformation du méthane à la surface du catalyseur, il est intéressant d'étudier le rôle que peuvent jouer les carbonates puisque l'action des oxydes de carbone, et notamment du CO_2, sur les espèces métalliques peut conduire à la formation de carbonates et que ceux-ci peuvent se mettre sur la surface du catalyseur. Si ces carbonates sont aisément fusibles, comme dans le cas du carbonate de lithium obtenu dans le cas du catalyseur Li/MgO, les espèces carbonates de surface se décomposent, perdant CO_2 ainsi que le lithium (par exemple soit sous forme de Li_2SiO_3 par

réaction avec le matériau constituant le réacteur). Cette décomposition entraîne une fragilisation des sites qui deviennent instables au cours de la réaction (schéma 12), et change l'aire spécifique par frittage [21, 72].

Dans le cas de carbonates non fusibles, ceux-ci peuvent empoisonner partiellement les sites, mais ont l'avantage de les stabiliser [185], d'où l'intérêt d'utiliser un carbonate stable [78]. Par exemple, sur MgO et MgO/Sm_2O_3, l'ajout de CO_2 dans la charge augmente la sélectivité en C_2 alors que l'utilisation de SrO comme additif baisse de manière drastique l'activité du catalyseur; l'utilisation de CaO a le même effet si la quantité de CO_2 injectée est trop importante. Ces actions néfastes seraient dues à la trop grosse quantité de carbonate formée qui tuerait les sites actifs [186-187]. Ces phénomènes ont également été observés sur PbO/MgO et PbO/CaO [188].

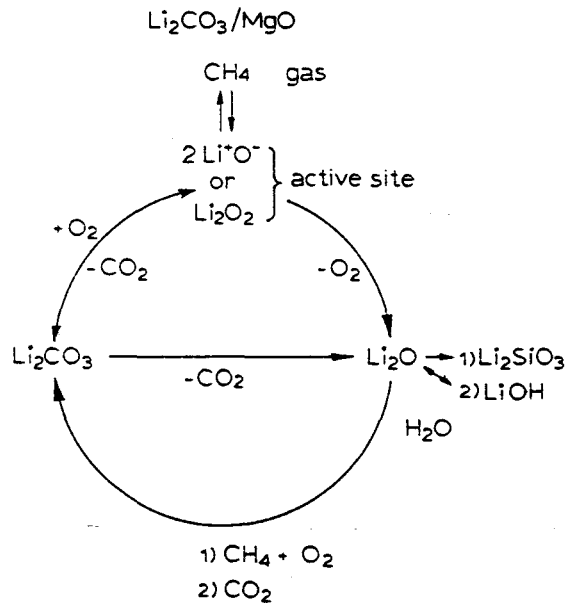


Schéma 12 : Schéma montrant l'interrelation possible entre espèces de surface sur un catalyseur Li/MgO [184].

Une étude isotopique avec de l'oxygène marqué, a également montré qu'un oxygène du gaz carbonique réagit dans le couplage oxydant du méthane ainsi que sur les oxydations ultérieures des C_2 [189]. Les carbonates de surface formés sur un catalyseur NaOH-CaO réagissent sur le méthane, en absence d'oxygène dans la phase gaz il est vrai, pour former des espèces radicales méthoxy entre 773K et 1023K [177]. Ces espèces seraient responsables de la for-

mation des oxydes de carbone en présence d'oxygène. Grzybek et Baerns pensent qu'une calcination préalable du catalyseur peut empoisonner les sites responsables des CO_x et ainsi augmenter la sélectivité en hydrocarbures.

5 - Cinétique:

De nombreuses études cinétiques ont été effectuées sur la réaction O.C.M. Parmi ces études, des simulations sur ordinateur ont été faites. Forlani et coll. ont simulé plus de 27 réactions pouvant expliquer la formation de très nombreux intermédiaires et produits (schéma 13).

$$O_2 + 2M \text{ -----> } 2\,MO \quad (1)$$
$$O_2 + 2M \text{ -----> } 2MO_{act} \quad (2)$$
$$CH_4 + MO + MO_{act} \text{ -----> } CH_3MO + MOH \quad (3)$$
$$2\,CH_3MO \text{ -----> } C_2H_6 + 2\,MO \quad (4)$$
$$C_2H_6 + MO + MO_{act} \text{ -----> } CH_3CH_2OM + MOH \quad (5)$$
$$CH_3CH_2OM + MO \text{ -----> } C_2H_4 + MO + MOH \quad (6)$$
$$CH_3CH_2OM + 2\,MO \text{ -----> } MOCH_2OM + CH_3MO \quad (7)$$
$$CH_3OM + MO + MO_{act} \text{ -----> } MOCH_2OM + MOH \quad (8)$$
$$MOCH_2OM + MO \text{ -----> } MOCHO + MOH + M \quad (9)$$
$$MOCHO + MO \text{ -----> } CO + MOH + MO \quad (10)$$
$$MOCHO + MO \text{ -----> } CO_2 + MOH + M \quad (11)$$
$$2\,MOH \text{ -----> } H_2O + MO + M \quad (12)$$
$$CH_3MO \text{ -----> } CH_3^{\bullet} + MO \quad (13)$$
$$2\,CH_3^{\bullet} \text{ -----> } C_2H_6 \quad (14)$$
$$CH_3^{\bullet} + O_2 \text{ -----> } CH_3O_2^{\bullet} \quad (15)$$
$$CH_3O_2^{\bullet} \text{ -----> } CH_2O + OH^{\bullet} \quad (16)$$
$$CH_2O + OH^{\bullet} \text{ -----> } CHO^{\bullet} + H_2O \quad (17)$$
$$CHO^{\bullet} + O_2 \text{ -----> } CO + HO_2^{\bullet} \quad (18)$$
$$CH_3O_2^{\bullet} + M \text{ -----> } MO_2CH_3 \quad (19)$$
$$MO_2CH_3 + M \text{ -----> } MO + CH_3MO \quad (20)$$
$$CH_2O + M \text{ -----> } MOCH_2 \quad (21)$$
$$MOCH_2 + MO \text{ -----> } MOCH_2OM \quad (22)$$
$$HO^{\bullet} + M \text{ -----> } MOH \quad (23)$$
$$CHO^{\bullet} + MO \text{ -----> } CO + MOH \quad (24)$$
$$HO_2^{\bullet} + M \text{ -----> } MO_2H \quad (25)$$
$$MO_2H + M \text{ -----> } MO + MOH \quad (26)$$
$$CO + MO \text{ -----> } CO_2 + M \quad (27)$$

Schéma 13 [190].

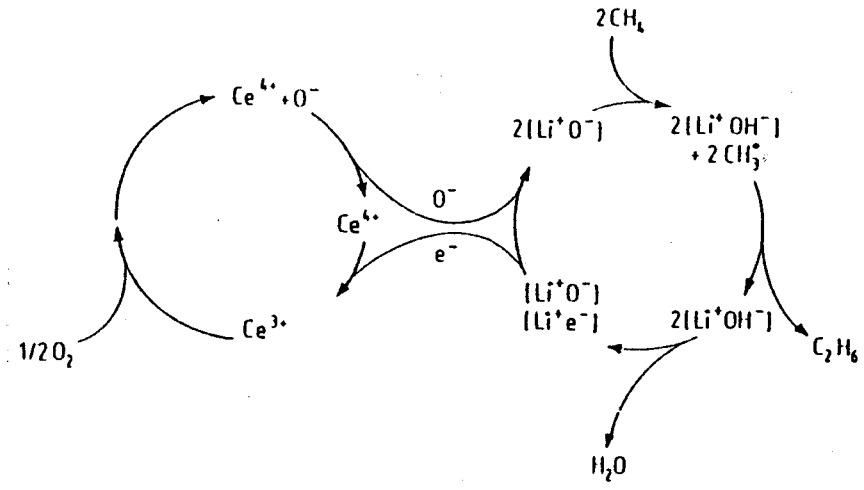
A partir de ces 27 réactions et en admettant les lois d'Arrhénius ($k = k_0 \exp(-\Delta E/RT)$) et de Polaniy ($\Delta H^{\#} = \Delta H^{\circ} + \Delta H_{react}$), ces auteurs en déduisent qu'à basse température et bas taux de conversion en méthane les produits formés doivent être essentiellement l'éthane et CO_2 tandis qu'à haute température (>993K) l'éthylène doit être prépondérant. Entre ces 2 extrêmes (823K<T<993K), la sélectivité en C_2 est fonction de la température.

En fait, de très nombreux paramètres autres que la température influent sur la cinétique de l'oxydation dimérisante du méthane: le rapport CH_4/O_2, le temps de résidence [65], le G.H.S.V [191], le design du réacteur [192], la pression, la vitesse linéaire qui influe beaucoup sur l'importance des réactions non catalytiques [193], tout comme l'espace pré catalytique chauffé [168, 194].

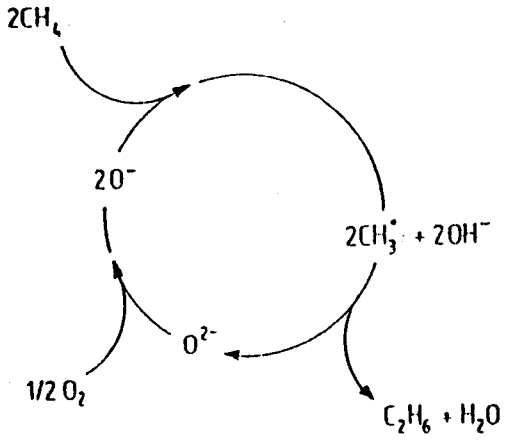
Le paramètre le plus important reste, bien entendu, le catalyseur lui même puisque l'O.C.M peut être une réaction a structure sensible, c'est à dire une réaction dont la formation des produits dépend de la structure du site catalytique. C'est notamment le cas sur Sm_2O_3, dont la forme cubique est meilleure catalyseur que la forme monoclinique [32], ainsi que sur La_2O_3 [195]. L'O.C.M dépend aussi de la composition même du catalyseur [18, 196], et de sa porosité; sur BaO/La_2O_3 par exemple, la pyrolyse à 1073K crée un grand nombre de macropores et entraîne une conversion du méthane de 45% et une sélectivité en C_2 de même valeur, soit un rendement de 20% [82].

Malgré cette diversité, certains auteurs ont tenté de déterminer les étapes lentes et les ordres réactionnels. Pour Cant et coll., l'étape lente est la formation du radical $(CH_3)^{\bullet}$ [197]. Bartsch et Hofmann pensent au contraire que ce n'est pas la rupture de la liaison C-H qui est l'étape déterminante mais la régénération du site actif de surface [198].

De ce point de vue, si on admet que le site actif est l'espèce O^-, comme c'est généralement admis sur de nombreux oxydes dopés, à température pas trop élevée (T>993K) les cations porteurs de valences multiples, tel le cerium, accélèrent le processus de régénération et donc l'étape lente du mécanisme (schéma 14).



Mécanisme possible de génération des radicaux



Mécanisme de génération radicalaire

Schéma 14 [198].

En fait, Lunsford et coll. pensent que le nombre de sites actifs de surface est de toute manière limité, et ce malgré la grande énergie d'activation généralement trouvée pour l'O.C.M (de l'ordre de 55 Kcal/mol), mais que la constante de vitesse de disparition de CH_4 inclut 2 termes $K_{exp} = k.K$, c'est à dire que l'énergie d'activation expérimentale, $\Delta E_{exp} = \Delta E + \Delta G$, est la réunion de deux composantes: ΔE la véritable énergie d'activation (qui doit être petite si le nombre de centres actifs est effectivement limité) et ΔG enthalpie d'une réaction équilibrée qui contrôle les espèces oxygène de surface comme par exemple:

$$(O_s)^{\delta-} + CO_2 <------> (CO_3^-)_s \qquad [219]$$

La formation des hydrocarbures semble être d'ordre nul par rapport à l'oxygène, tandis que celle des CO_X est d'ordre 1 [24, 199]. Pour ce qui concerne l'ordre par rapport au méthane, si certains auteurs trouvent un ordre égal à l'unité [143, 164, 200], ce qui a été interprété comme étant consistant avec une réaction dont la vitesse déterminante est la rupture de la liaison C-H, Hatano et Otsuka [148 a] ont reporté un ordre 2 sur Li/NiO et ont conclu que l'étape déterminante est le couplage des radicaux méthyl sur la surface catalytique. Récemment Burch et coll. [201] ont prouvé l'existence d'un effet isotopique dans la réaction de formation des C_2, et l'inexistence d'un tel effet dans celle des CO_X; ils en déduisent que l'ordre 2 par rapport au méthane rapporté par Hatano et Otsuka doit être un artefact de manipulation et que l'étape lente du processus est bien la rupture homolytique de C-H.

6 - Mécanismes:

Bien qu'aux températures élevées auxquelles les réactions d'O.C.M ont lieu, les réactions thermiques, c'est à dire non catalytiques pouvant se faire même en absence totale de catalyseur, ne soient pas négligeables [111, 180-181], il y a accord général pour admettre que la première étape est hétérogène. Beaucoup d'auteurs admettent le mécanisme de Mars et Van Krevelen [202] qui postule que sur un oxyde métallique, l'espèce active est un oxygène de surface qui est consommé au cours de l'oxydation et régénéré par l'oxygène moléculaire de la phase gaz.

Pour certains auteurs, l'espèce oxygène est une espèce atomique O^- formée par adsorption dissociative de l'oxygène moléculaire sur une lacune de surface et transfert d'électron des oxygènes du réseau.

Cette espèce réagit ensuite avec le méthane selon une cinétique de type Rideal [203]:

$$(O_s)^{2-} + \square_s + \frac{1}{2}O_{2g} \Longleftrightarrow 2(O_s)^-$$

$$(O_s)^- + (CH_4)_g \Longrightarrow (CH_{3g})^{\bullet} + (OH_s)^-$$

$$2(OH_s)^- \Longleftrightarrow (O_s)^{2-} + \square_s + (H_2O)_g$$

Pour d'autres, l'espèce active est une espèce oxygène diatomique incomplètement réduite, $(O_2)^-$ ou $(O_2)^{2-}$, qui réagit avec le méthane adsorbé selon un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [143]:

$$(CH_4)_g <======> (CH_4)_s$$

$$(O_2)_g <======> (O_2)_s (O_2^-, O_2^{2-})$$

$$(O_2)_s + (CH_4)_s ======> (CH_3)^\bullet + [\ldots]$$

Ces différents mécanismes peuvent avoir lieu lorsque tous les réactifs sont introduits en même temps (co-feed mode). Dans le mode alterné (ou mode redox), les résultats dépendent des concentrations des réactants [76] et du catalyseur. Sur MgO-MnO, Labinger et Ott montrent qu'il y a une différence importante entre le nombre d'oxydation des espèces métalliques du bulk et celles de la surface; les espèces oxydées du réseau oxydant les espèces réduites de surface, ce qui entraîne la formation d'oxanions dans le coeur du solide et de lacunes en surface. Ce processus est énergetiquement plus favorable que l'inverse et présente une enthalpie de formation ΔG° = -7 Kcal/mol à 1098K [14, 204].

A partir de l'ensemble des propositions de mécanisme et des activités et sélectivités des différents catalyseurs, on peut résumer les qualités que doit posséder un bon catalyseur en oxydation dimérisante du méthane [205-206]:

Une bonne basicité intrinsèque
une bonne stabilité des carbonates de surface
une bonne résistance à l'hydratation
posséder des oxygènes mobiles
ne pas posséder de cations de surface réductibles
présenter une semi-conductivité de type p.

A partir de ces résultats, de nombreux dopants ont été essayés dans l'espoir d'améliorer tout ou partie de ces paramètres. Nous avons donc résumé le (ou les) rôle(s) que sont censés jouer les additifs.

7 - Rôle des dopants:

De nombreuses modifications des oxydes purs sont attribuées aux divers additifs employés en O.C.M. On peut citer parmi celles-ci:

Une augmentation des espèces oxygène actives, notamment des O^-, et un rôle très important dans la diffusion de ces espèces oxygène à travers la maille
une amélioration de la basicité
une action sur la morphologie des cristaux, sur les carbonates formés, sur l'aire spécifique d'un solide
une intervention directe sur la réaction.

La plus reconnue des interventions de l'ajout est la création de O^- lors de l'adjonction d'alcalins dans les oxydes alcalino-terreux [17, 21, 23, 72]. A condition que le rayon ionique du cation remplaçant soit peu différent de celui du cation substitué (table 4), Li^+ à la place de Mg^{2+}, Na^+ à la place de Ca^{2+}, la valence inférieure du cation substituant force le solide à créer des espèces O^- pour respecter la neutralité (schéma 15).

Cation	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}
Rayon atomique	0,78	0,97	1,33	1,67	0,78	0,99	1,12	1,34	0,74
Cation	La^{3+}	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Y^{3+}	Th^{4+}				
Rayon atomique	1,14	1,07	0,94	0,93	1,02				

Table 4

Cette substitution permet d'améliorer la sélectivité en C_2. Ce mode d'action est mis en évidence par le fait qu'un catalyseur MgO dopé par Na (cation trop gros pour pouvoir remplacer le Mg^{2+}), ne voit pas ses résultats améliorés par rapport à ceux obtenus sur MgO pur, ces expériences ont été effectuées à des températures de l'ordre de 973K, indiquant qu'à ces températures le couple $[M^+O^-]$ joue un rôle prépondérant [17, 23].

On conçoit alors l'importance de la diffusion des espèces oxygène dans la maille. Cette diffusion a été étudiée par de nombreux auteurs [207-210]. Certaines structures favorisent énormément cette diffusion [207]: les cristaux roches, les perovskites, les scheelites, les oxychlorures possédant une phase d'Arppe.

Ueda et coll. obtiennent sur $M_4O_{31}Cl_{10}$ (où M=Bi, Sm, La), des conversions en méthane de l'ordre de 10% et une sélectivité en C_2 de plus de 40% [211]. Kalenik et coll. [210] montrent que sur La_2O_3 dopé au strontium, les espèces oxygènes "utiles" proviennent de la surface de la masse du catalyseur.

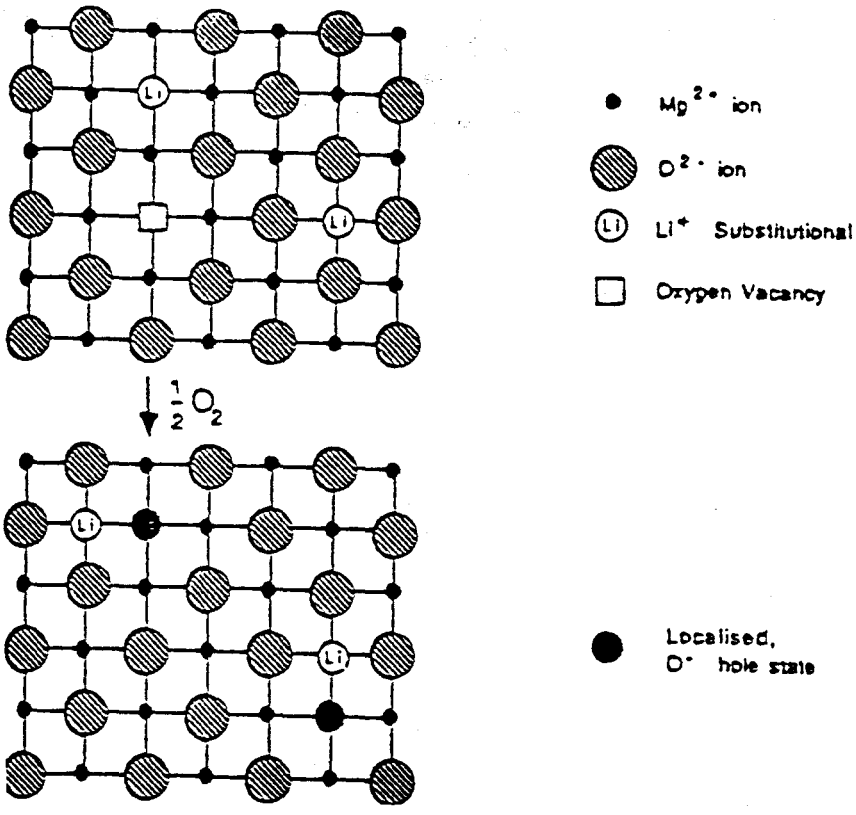


Schéma 15 : Défaut de structure de Li^+ dopé par MgO. Dans le schéma du dessus, les substitutions de Li^+ sont compensées par des lacunes d'oxygène. Dans le schéma du dessous, les lacunes sont remplies par un apport d'oxygène en créant des trous [207].

De nombreux solides électrolytes et conducteurs d'ions ont également été essayés dans la réaction d'O.C.M. Le solide Y_2O_3-CaO crée des espèces $(O_2)^-$ par substitution de 10% de

Ca^{2+} par Y^{3+} dans une préparation par coprécipitation mais pas dans les mélanges mécaniques. Cette substitution améliore sensiblement l'activité et la sélectivité a des températures > 973K (schéma 16).

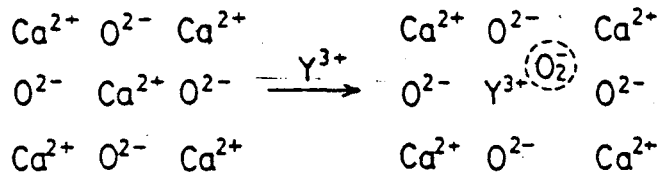


Schéma 16 : Schéma modèle pour la génération d'un ion peroxyde dans la solution solide Y_2O_3-CaO [131 a].

La présence de ces espèces oxygène à la surface du catalyseur est fondamentale puisqu'elles sont censées être à l'origine de l'abstraction d'un hydrogène de la molécule de méthane [31, 37, 162]. L'effet promoteur ainsi observé est important sur Li/MgO [17, 31], sur Na/CaO [23], sur Li/ZnO [94]. Ito et coll. ont calculés qu'environ 10^{-16} g^{-1} centres $[Li^+O^-]$, soit 1 ppm O^- dans MgO, sont créés [17]. Par conséquent, même si une partie de ces centres est localisée dans la masse du catalyseur, il y a un équilibre avec les oxygènes de surface via les vacances qui peuvent se déplacer en sens inverse des oxygènes chargés.

Toutefois, cette action des dopants ne doit pas être unique; en effet, sur un oxyde de cerium (CeO_2) dopé par 10% en poids de carbonate alcalin, Bartsch et Hofmann [198] observent une promotion de CeO_2 dans l'ordre: Li >> Na > Cs > K, or, le rayon ionique de Li n'est pas approprié pour pénétrer dans la matrice cerine et y substituer un cation métallique.

Dans la discussion suivant l'exposé de Bartsch [198] lors du congrès de l'oxydation sélective à Rimini, septembre 18-22, 1989, Grasseli propose que le rayon ionique du cation n'est pas le seul paramètre intervenant, mais que le caractère basique du dopant doit également être impliqué. En l'occurrence, le lithium est le moins basique des dopants proposés et force ainsi le cerium a être dans l'état Ce^{4+}; la liaison Ce-O est alors plus solide et les espèces O^- ont plus de mal à migrer. Cette gêne dans la migration entraîne une réactivité moindre des C_2 sur la surface du catalyseur et augmente ainsi le rendement en C_2. L'importance de la basicité du catalyseur a été mise en évidence par Bytyn et Baerns [73] qui ont montré que cette basicité était bénéfique sur les cations a un seul type de valence. L'adjonction d'alcalins (Li,

Na, K) sur l'oxyde de calcium améliore la basicité du solide par substitution de quelques Ca^{2+} [26-27, 73], et augmente la sélectivité en C_2 qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de 80%.

L'utilisation d'un sel de sodium d'un acide de force variable montre clairement que le dopant joue un rôle sur le nombre et la force des sites acides et des sites basiques à la surface de l'oxyde catalyseur [212], indiquant que ces sites sont également indispensables [213].

Les dopants ont également un rôle sur la morphologie du solide. Une étude par microscopie électronique de Li/MgO [214] a mis en évidence des lignes de dislocations dans les grains d'oxyde de magnesium et d'autres lignes de dislocations sans orientations particulières, reliant les différents grains. Ces lignes de dislocations sont dues à la présence du lithium et induisent l'apparition de lacunes et de couples $[Li^+O^-]$.

Il n'est pas vraiment étonnant que les ajouts qui influent sur la morphologie, influent sur l'activité et sélectivité du catalyseur puisque Levan et coll. [195] ont montré que l'aspect morphologique à un rôle important pour le catalyseur. Un oxyde de lanthane décomposé à 923K (basse température) et à 1073K (haute température) montrent des aspects différents; le premier est constitué de fins plateaux et le second de petites particules. Le rendement en C_2 est 8,2% dans le premier cas et de 5% dans le second cas bien que La_2O_3 ait une aire spécifique 3 fois moindre. On peut rappeler ici les différences d'activité de Sm_2O_3 selon qu'il cristallise sous forme cubique ou sous forme monoclinique.

Iwamatsu a montré que l'introduction de cations trop gros pour s'insérer dans la matrice en lieu et place du cation de l'oxyde hôte (Na ou Rb sur MgO) entraîne une distorsion des couches [21, 72]. En relation avec cet effet morphologique, le dopant peut également changer les énergies des liaisons des espèces adsorbées en changeant l'état électronique de la surface [130]. Récemment, Anshits a établi une relation entre le rendement en C_2 et le nombre et la nature des défauts de structure à l'intérieur d'oxydes alcalino-terreux et d'oxydes de terres rares [215].

Le rôle des additifs sur l'aire spécifique, ou plus exactement l'influence de l'aire spécifique sur la sélectivité de l'O.C.M est assez controversée. Certains auteurs trouvent un rendement en C_2 inversement proportionnel à l'aire spécifique [21, 53-54, 66, 216]. Cette perte de rendement serait due à la perte préférentielle de site de coins non sélectifs.

Par exemple, Parida et Rao trouvent une diminution de l'aire spécifique lors de l'addition d'alcalin à MgO et, parallèlement, une augmentation de la quantité des C_2. Ce résultat est expliqué par le fait que la formation et la collision des radicaux $(CH_3)^{\bullet}$ avec les espèces oxygènes augmentent avec l'aire spécifique ce qui entraîne une plus grande quantité de CO_2 [217]. Le frittage est aussi un aspect important puisqu'il tend à diminuer l'aire spécifique (de l'ordre de 0,5 à 5 m^2/g) et donc à augmenter la sélectivité en C_2 [21]. Ce frittage peut éventuellement fournir une aire spécifique optimale et non minimale.

Lunsford pense qu'une bonne aire spécifique n'est pas forcément un facteur négatif [218]. D'autre part, le frittage occasionné par la présence d'additifs peut promouvoir la formation d'une phase privilégiée: l'introduction de 0,2% de lithium sous forme Li_2O dans MgO augmente la quantité de plans (111), au lieu de l'habituelle face (100), comme mis en évidence par microscopie; or, cette face (111) possède davantage de sites à basse coordination, supposés être les sites actifs [219].

Pour terminer cette revue du rôle possible des dopants, ils nous faut parler des carbonates formés par réaction de CO_2 avec le cation dopant introduit. Les éléments à nombre d'oxydation unique et inférieur à 4 qui forment des carbonates stables à haute température, tel Sr/ThO_2, diminuent notablement la formation des CO_x [220]. Dans le cas de carbonates fusibles, tel Li_2CO_3, la fusion entraîne la perte de Li sous forme de LiOH ou Li_2SiO_3. Van Kasteren et coll. [221] constatent toutefois que malgré cette perte, le catalyseur Li/MgO reste actif plusieurs heures et en déduisent qu'il faut peu de Li pour promouvoir le catalyseur.

On peut noter que les carbonates présentent eux mêmes une légère activité puisque Li_2CO_3 déposé sur ZrO_2-le lithium ne peut pénétrer dans la matrice-est légèrement actif. On peut rappeler aussi que ces carbonates stabilisent Pr^{3+} et suppriment les Pr^{4+} responsables de la formation des CO_x par voie directe sur Li/Pr_2O_3 [89]. Enfin, certains auteurs font directement intervenir les oxydes et carbonates des additifs dans la réaction. Gaffney et coll. ont étudiés par I.S.S les oxydes de terres rares dopés par l'oxyde de sodium et proposent que cet oxyde alcalin, déposé sur la surface de l'oxyde de terre-rare, soit la phase active [88].

Tong et coll. proposent également que Na_2O_2 est responsable de l'activation du méthane puisque les résultats obtenus par S.P.X et I.S.S montrent une phase oxyde de sodium couvrant largement la surface des oxydes de lanthanides [222] (schéma 17).

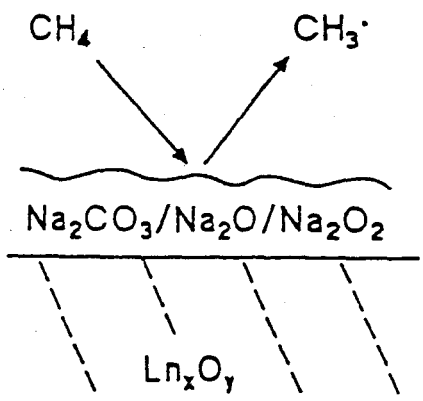


Schéma 17 : Schéma d'un catalyseur Ln_xO_y couvert par des sels ou des oxydes de sodium [222].

Ainsi, l'oxyde métallique du dessous ne servirait plus que de réservoir d'espèces oxygène qui pourraient être cédées à l'oxyde alcalin superficiel; un mécanisme redox, dans lequel serait impliqué l'oxygène moléculaire, permettrait de régénérer les espèces oxygène (schéma 18).

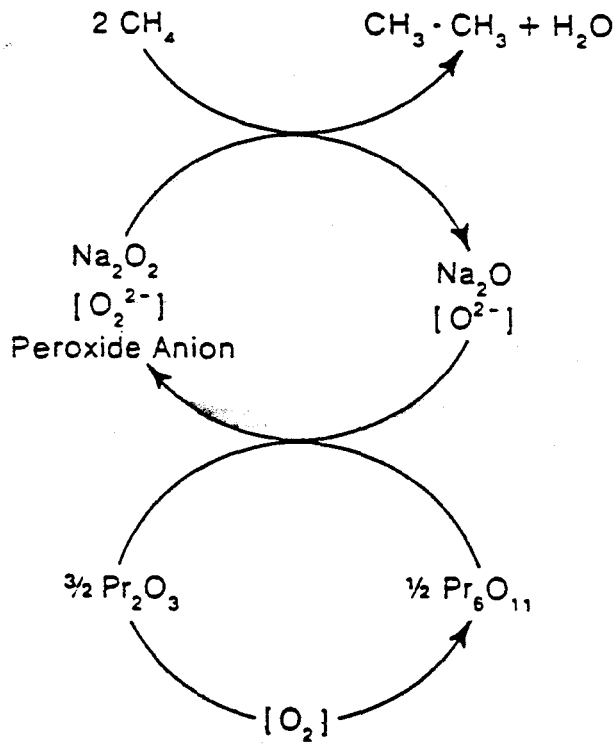


Schéma 18 : Schéma réactionnel du catalyseur type Na/Pr_6O_{11} [89].

En conclusion, il est clair que les dopants jouent alternativement, ou simultanément, plusieurs rôles clefs dans le comportement des oxydes purs. Les influences possibles dépendent de la température de réaction, ce qui rend d'autant plus difficile la connaissance complète de l'état des catalyseurs en milieu réactionnel.

Cependant, quelles que soient les modifications apportées aux oxydes purs, le rendement en C_2 est toujours relativement limité. Parmi les centaines de catalyseurs testés, aucun n'a jamais permis d'obtenir plus de 25% de rendement en C_2. Il semble que, dans tous les cas, il y ait une limitation. Si il y a consensus quasi général sur cette limitation, il y a de nombreuses controverses sur son origine.

IV - La limitation du rendement en C2:

Le méthane est une molécule très stable et sa transformation en éthane par oligomérisation directe est thermodynamiquement défavorisée:

$$2CH_4 \Longrightarrow C_2H_6 + H_2 \qquad \Delta G^\circ = 71\,KJ.mol^{-1} \text{ à } 1000K$$

Pour retrouver une variation d'enthalpie négative, il faut réaliser la dimérisation en présence d'oxygène:

$$2CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \Longrightarrow C_2H_6 + H_2O \qquad \Delta G^\circ = -121{,}6\,KJ.mol^{-1} \text{ à } 1000K$$

Malheureusement, en phase gaz, éthane et éthylène réagissent plus rapidement que le réactif initial. De nombreux auteurs ont en effet trouvé un ordre de réactivité en phase gaz [16, 168, 174] : éthène > éthane >> méthane.

On a déjà signalé que l'abaissement de la température réactionnelle permet d'abaisser les réactions en phase gaz [23], mais une température relativement élevée reste toutefois indispensable pour activer le méthane [21]. C'est la raison pour laquelle le catalyseur apparaissait indispensable. Malheureusement, l'ordre de réactivité sur les catalyseurs semble identique à celui observé en phase homogène: l'éthène et l'éthane sont plus réactifs que le

méthane [168]. Labinger et Ott [14-15], proposent des vitesses relatives $CH_4 : C_2H_6 : C_2H_4 = 1 : 1,9 : 1,4$. Une étude des conditions opératoires qui limitent la production en C_2 a été effectuée [223].

La sélectivité en C_2 est améliorée par:

L'envoi de CH_4 par pulse

la diminution du volume chauffé après le lit catalytique

la diminution de la concentration en oxygène.

La méthode par pulse (Temporal analysis of products) sur Ba/Sm_2O_3 minimise en effet la compétition d'adsorption méthane et éthane sur des sites communs [149, 224]; l'absence d'oxygène, sur NaOH-CaO à 773-973K améliore également la sélectivité en C_2, mais diminue *defacto* son activité [177]. L'oxydation des C_2 en phase gaz est évidement absente s'il y a pas d'oxygène dans cette phase, mais certains auteurs pensent que les CO_x proviennent également de la formation de radicaux oxygénés, précurseur des CO_x, sur la surface catalytique:

$$\begin{array}{ccc} (CH_3)^{\bullet} & \longrightarrow & CO_x \text{ (phase gaz homogène)} \\ \Big\downarrow & & \\ \text{(phase solide hétérogène)} & & \\ \Big\downarrow & & \\ (CH_3O)^{\bullet} & \longrightarrow & CO_x \end{array}$$

Il y aurait donc 2 voies de formation des oxydes de carbone: une voie en phase gaz homogène et une voie en phase solide hétérogène. Il faut donc réduire l'étape d'oxydation totale dans les 2 phases pour améliorer le rendement en C_2. En phase homogène, il est clair que le méthane peut conduire à l'éthène comme l'ont montré divers auteurs [168, 174].

Selon Burch et Tsang, il existe une possibilité de réduire, voire d'annuler ces oxydations en remplissant tous les volumes morts chauffés du réacteur par un inerte, comme le carbure de silicium [16]. Dans ces conditions, on peut inverser partiellement les réactivités. Sur MgO, ces auteurs trouvent un ordre éthane > éthène > méthane ainsi que sur Li_2CO_3/MgO et

Sm_2O_3. Les résultats obtenus sur $LiCl/MnO_x$ sont, par contre, beaucoup plus intéressants puisque Burch et Tsang observent que, dans leurs conditions de travail, le méthane devient beaucoup plus réactif que l'éthène.

Le remplissage des volumes morts par un inerte permet de changer l'ordre de réactivité trouvée en la seule présence de chlore (éthane > éthène > méthane) [113-115], et d'obtenir une réactivité qui suit l'ordre normal des forces de liaisons : C_2H_6 > CH_4 > C_2H_4. Ces auteurs expliquent ces résultats par la présence de 3 types d'oxygènes actifs différents: un oxygène capable d'extraire un H aux hydrocarbures, un second oxygène capable d'oxyder l'éthylène et un troisième capable d'oxyder directement le méthane. La présence simultanée d'alcalin et de chlore supprime les deux dernières espèces actives du solide et la présence de SiC dans les volumes pré et post-catalytique supprime les réactions en phase homogène. Une autre possibilité de limiter l'oxydation des C_2 est de travailler en excès de méthane puisque lorsqu'on rajoute du CH_4 dans un débit gazeux C_2-O_2-Ar, les hydrocarbures sont peu oxydés [225].

Il est donc indispensable de travailler en conversion totale d'oxygène ou en mode alterné à haute température. Certains catalyseurs, Cl-Li-MgO préparés par une méthode sol-gel [226], permettent de travailler à des températures assez basses (923K). A ces températures, la sélectivité en C_2 est principalement fonction des réactions secondaires sur le solide, et non plus de celles intervenant dans la phase gaz [227]. Il est même possible de travailler à des températures aussi basses que 773K, sur MgO ou Li_2CO_3-MgO, mais l'activité obtenue est, en ce cas, très réduite [52].

On peut également envisager de jouer sur la morphologie du catalyseur [228], et sur la taille des particules qui influe sur la limitation des transports intra et inter-particulaires [229].

Il semble bien toutefois, que quelles que soient les améliorations apportées tant par les conditions expérimentales que par les catalyseurs eux-mêmes, le rendement en C_2 reste définitivement limité.

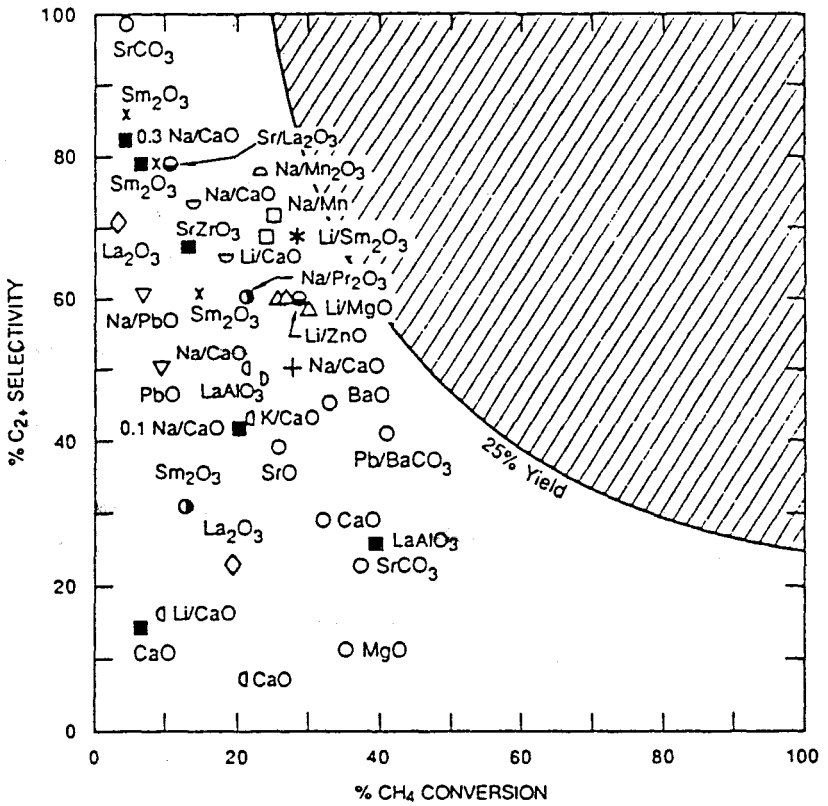
A partir de travaux théoriques, Labinger et Ott ont chiffré cette limite supérieure. Ces auteurs [14-15] pensent qu'il n'est pas possible de dépasser le chiffre de 30% en C_2. De fait, même si très récemment Burch et Tsang, au vu de leurs résultats avec utilisation de SiC comme inerte pensent sans l'avoir dépassée eux même, que cette limite peut être violée [16],

une récente compilation de nombreux résultats obtenus à travers le monde, faite par McCarty et coll. [230], montre parfaitement que toute augmentation d'activité se fait au détriment de la sélectivité (schéma 19).

Un autre aspect important de la réaction de l'O.C.M est le rapport C_2H_4/C_2H_6. Comme on l'a vu dans l'introduction, le produit industriellement intéressant est davantage le composé éthylénique que l'hydrocarbure saturé.

Un bon catalyseur doit donc en fait remplir un triple rôle:

Avoir une conversion maximale du méthane
avoir une sélectivité en C_2 importante
avoir un rapport C_2H_4/C_2H_6 le plus élevé possible.



■ This work
○ Aika et al. (Tokyo), J. Chem Soc., Chem. Commun. 1986, 1210.
□ Jones et al. (ARCO), Energy and Fuels 1, 12 (1987).
△ Ito et al. (Texas A & M), J. Am. Chem. Soc. 107,5062 (1985).
✳ Otsuka et al. (Tokyo), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 586.
▽ Hinsen et al. (Berlin) 8th Int. Cong. Catal., 1984.
x Otsuka et al. (Tokyo), J. Catal. 100, 353 (1986).
+ Lunsford et al. (Tokyo), Texas A & M) (to be published 1987).
◇ Lin et al. (Texas A & M), J. Phys. Chem. 90, 534 (1986).
Kimble and Kolts (Phillips Pet.), Energy Progress 6, 226 (1986).
Lin et al. (Texas A & M), J. Am. Chem. Soc. 109, 4808 (1987).
Jones and Sofranko (ARCO), J. Catal. 103, 311 (1987).
Imai and Tagawa (Tokyo), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 52.
Deboy and Hicks (W.R. Grace), J. Catal. 113, 517 (1988).
Gaffney et al. (ARCO), J. Catal. 114, 422 (1988)
Zhang et al. (Texas A & M), J. Catal. 112, 366 (1988).

RA-2614-9C

Schéma 19 : Courbe tirée de la communication de J. C. McCarty, A.B.McEwen, M.A. Quinlan, New developments in selective oxidation, Rimini, Septembre 1989 [230].

Catalyseur	A. Spéc. ($m^2.g^{-1}$)	Basicité de surface			Activité catalytique			
		Totale* ($\mu mol.g^{-1}$)	Elevée** ($\mu mol.g^{-1}$)	Débit total ($cm^3.min^{-1}$)	Conv. CH_4 (%)	Rend. C_2 (%)	C_2H_4/C_2H_6	Product. en C_2 ($mmol.cm^{-3}.h^{-1}$)
Réacteur vide	-	-	-	20	3,2	1,6	0,6	-
				200	0,3	0,1	-	-
MgO	11,3	69,4	1,5	20	5,3	2,7	0,5	2,5
				200	0,9	0,3	-	2,8
Li-MgO	0,2	84,9	30,9	20	8,5	4,5	0,8	4,1
				200	1,4	0,6	0,1	5,5
Na-MgO	1,8	127,2	34,5	20	9,4	3,9	0,8	3,6
				200	1,4	0,4	-	3,7
$MgCl_2$-MgO	13,6	88	16,7	20	5,9	3,2	0,7	2,9
				200	1,2	0,4	-	3,7
$CaCl_2$-MgO	4,4	102,3	24,2	20	26,6	15,8	1,4	14,5
				200	11,6	5,2	0,3	47,7
PbO-MgO	10,9	115	26,3	20	25,1	16,3	1	14,9
				200	19,2	11,6	0,5	106,4
La-MgO	6,3	197,1	26,9	20	23,4	12	1,3	11
				200	29,2	17,6	1,2	161,4

*: Obtenu à partir de la chimisorption de CO_2 à 323K
**: Obtenu à partir de la chimisorption de CO_2 à 773K

Table 5 : Influence du promoteur sur la basicité et l'activité catalytique sur le MgO promu dans le couplage oxydant du méthane [213].

On peut voir (table 5) que de nombreux catalyseurs présentent un mauvais rapport C_2H_4/C_2H_6, puisqu'inferieur à 1 [213]. Les structures types fluorites, couches alternées, perovskites et phase d'Arppe apparaissent nettement meilleures et conduisent à des rapports supérieurs à l'unité [211] (table 6).

C'est actuellement, vers ces derniers solides que s'orientent les recherches.

Catalyseur				Conversion		Sél. C_2 (%)	Rend. C_2 (%)	C_2H_4/C_2H_6	Stab.[a]
Métal	Composition	Structure		CH_4 (%)	O_2 (%)				
Bi	Bi_2CO_3	fluorite	I[b]	6,7	20,4	18,4	1,2	0,4	+
			S[b]	6,5	20,6	15,8	1	0,1	
	BiOCl	couches	I	29,8	53,7	35,3	10,6	13,2	-
			S	12,4	24	50,8	6,3	1,5	
	$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$	phase d'Arppe	I	8,6	17,9	45,6	3,9	1,2	-
			S	8,6	18,1	45,1	3,9	1,1	
La	La_2O_3	M_2O_3	I	34,6	95,8	26,5	9,1	1,2	+
			S	34,8	98,6	24,7	8,6	1,3	
	LaOCl	couches	I	38,1	96,8	28,6	10,9	1,5	+
			S	38,7	98,5	27,6	10,7	1,5	
	$La_{24}O_{31}Cl_{10}$	phase d'Arppe	I	36,1	94	22,8	8,2	1,4	+
			S	36,1	94	24,5	8,8	1,2	
Sm	Sm_2O_3	M_2O_3	I	34,5	99	16,5	5,7	1,4	+
			S	33	99,7	17,6	5,8	1,2	
	SmOCl	couches	I	36,4	78	31,3	11,4	3,5	-
			S	34,9	77,2	27,6	9,6	2,9	
	$Sm_{24}O_{31}Cl_{10}$	phase d'Arppe	I	35,5	89,3	28,1	10	3	+
			S	34,5	91	24,8	8,6	2,6	

masse de catalyseur = 1g

a) + = Stabilité élevée; - = Desactivation dûe à la transformation de la phase initiale

b) I = Début de réaction; S = Régime stationnaire

Table 6 [211]

N.B : Ce chapitre est un récapitulatif des travaux jusqu'à 1991 inclus.

Références bibliographiques:

1. H. Mimoun, *New. J. Chem.*, **11**, 1987, 513
2. W. Häfele et W. Terhost, *Chem. Ind.*, **37**, 1985, 10
3. C. A. Jones, J. J. Leonard et J. A. Sofranko, *Energy and fuels*, **1**, 1987, 12
4. S. Carnot, *Annual Survey Cedigaz*, Rueil-Malmaison (France), 1987
5. J. St. Just et A. Garat, *L'énergie*, 385, 3
6. S. Maïer et F. J. Müller, *Chem. Ing. Tech.*, **58**, 1986, 1
7. C. Cameron et H. Mimoun, *Workshop-NATO*, Bonas (France), 1987
8. A. K. Bhattacharya, J. A. Breach, S. Chand, D. K. Ghorai, A. Hortridge, J. Keary et K. K. Mallick, *Appl. Catal.*, **80**, 1992, L 1
9. H. D. Gesser, N. R. Hunter et C. B. Prakash, *Chem. Rev.*, **85**, 1985, 235
10. J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings et R. W. Joyner, *Nature*, **348**, 1990, 428
11. R. Pitchaï et K. Klier, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 1986, 13
12. G. E. Keller et M. M. Bhasin, *J. Catal.*, **73**, 1982, 9
13. W. Hinsen et M. Baerns, *Chem. Zeit.*, **107**, 1983, 223
14. J. A. Labinger et K. C. Ott, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1987, 2682
15. J. A. Labinger, *Catal. Lett.*, **1**, 1988, 371
16. R. Burch et S. C. Tsang, *Appl. Catal.*, **65**, 1990, 259
17. T. Ito, J. X. Wang, C. H. Lin et J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1985, 5062
18. C. H. Lin, K. D. Campbell, J. Wang et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1986, 534
19. S. Wada et H. Imaï, *Catal. Lett.*, **8**, 1991, 131
20. K. Aïka, T. Moriyama, N. Takasaki et E. Iwamatsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **15**, 1986, 1210
21. E. Iwamatsu, T. Moriyama, N. Takasaki et K. Aïka, *J. Catal.*, **113**, 1988, 25
22. J. M. Deboy et R. F. Hicks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1988, 1577
23. C. H. Lin, J. X. Wang et J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **111**, 1988, 302
24. E. Iwamatsu et K. Aïka, *J. Catal.*, **117**, 1989, 416
25. K. Fujimoto, S. Hashimoto, K. Asami, K. Omata et H. Tominaga, *Appl. Catal.*, **50**, 1989, 223
26. J. A. S. P. Carreiro et M. Baerns, *J. Catal.*, **117**, 1989, 396
27. J. A. S. P. Carreiro et M. Baerns, *J. Catal.*, **117**, 1989, 258
28. K. Machida et M. Enyo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **21**, 1987, 1639
29. R. Spinicci, *Catal. Today*, **4**, 1989, 311
30. M. Y. Sinev, V. N. Korchak et O. V. Krylov, *Kinet. Catal.*, **27**, 1986, 1274
31. D. Driscoll, W. Martir, J. X. Wang et J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc*, **107**, 1985, 58
32. S. J. Korf, J. A. Roos, J. M. Diphoorn, R. H. J. Veehof, J. G. van Ommen et J. R. H. Ross, *Catal. Today*, **4**, 1989, 279
33. K. Otsuka, K. Jinno et A. Morikawa, *J. Catal.*, **100**, 1986, 353
34. K. Otsuka, K. Jinno et A. Morikawa, *Chem. Lett.*, **4**, 1985, 499
35. K. Otsuka et T. Komatsu, *Chem. Lett.*, **3**, 1987, 483
36. K. D. Campbell, H. Zhang et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1988, 750
37. Y. Tong, M. P. Rosynek et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1989, 2896
38. K. Otsuka et T. Nakajima, *Inorg. Chim. Acta.*, **120**, 1986, L 27

39. K. Otsuka, Q. Liu et A. Morikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **8**, 1986, 586
40. H. Imaï, T. Tagawa et N. Kamide, *J. Catal.*, **106**, 1987, 394
41. H. Imaï et T. Tagawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1**, 1986, 52
42. E. M. Kennedy et N. W. Cant, *Appl. Catal.*, **75**, 1991, 321
43. A. Ekstrom et J. A. Lapszewicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1988, 5226
44. A. Ekstrom et J. A. Lapszewicz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **12**, 1988, 797
45. V. R. Choudhary et V. H. Rane, *J. Catal.*, **130**, 1991, 411
46. J. A. Roos, S. J. Korf, A. G. Bakker, N. A de Bruijn et J. G. van Ommen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36**, 1988, 427
47. K. Otsuka, Q. Liu, M. Hatano et A. Morikawa, *Chem. Lett.*, **6**, 1986, 903
48. K. Otsuka et T. Komatsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **5**, 1987, 388
49. J. A. Sofranko, J. J. Leonard et C. A. Jones, *J. Catal.*, **103**, 1987, 302
50. G. Wendt, C. D. Meinecke et W. Schmitz, *Appl. Catal.*, **45**, 1988, 209
51. a) K. Asami, S. Hashimoto, T. Shikada, K. Fujimoto et H. Tominaga, *Chem. Lett.*, **7**, 1986, 1233
    b) K. Asami, S. Hashimoto, T. Shikada, K. Fujimoto et H. Tominaga, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1987, 1485
52. D. J. Driscoll et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1985, 4415
53. S. P. Mehandru, A. B. Anderson et J. F. Brazdil, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1988, 1715
54. a) S. P. Mehandru, A. B. Anderson et J. F. Brazdil, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **83**, 1987, 463
    b) V. R. Choudhary, A. M. Rajput, D. B. Akolekar et V. A. Seleznev, *Appl. Catal.*, **62**, 1990, 171
55. M. Hatano et J. H. Lunsford, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **45-1**, 1991, 1
56. K. Fujimoto, K. Omata et J. Yoshihara, *Appl. Catal.*, **67**, 1991, L 21
57. S. J. Conway, J. Szanyi et J. H. Lunsford, *Appl. Catal.*, **56**, 1989, 149
58. C. Moneuse, M. Cassir, C. Piolet et J. Devynck, *Appl. Catal.*, **63**, 1990, 67
59. A. Kiennemann, R. Kieffer, A. Kaddouri, P. Poix et J. L. Rehspringer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 365
60. a) J. X. Wang et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1986, 3890
    b) E. Morales et J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **118**, 1989, 255
61. M. Anpo, M. Sunamoto , T. Doi et I. Matsuura, *Chem. Lett.*, **4**, 1988, 701
62. G. A. Martin et C. Mirodatos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **18**, 1987, 1393
63. C. Mirodatos, G. A. Martin, J. C. Bertolini et J. St. Just, *Catal. Today*, **4**, 1989, 301
64. H. M. N. van Kasteren, J. W. M. H. Geerts et K. van der Wiele, Calgary, vol II, 1988, 930
65. J. A. Roos, A. G. Bakker, H. Bosch, J. G. Van Ommen et J. R. H. Ross, *Catal. Today*, **1**, 1987, 133
66. G. J. Hutchings, M. S. Scurell et J. R. Woodhouse, *Catal. Today*, **4**, 1989, 371
67. T. Moriyama, N. Takasaki, E. Iwamatsu et K. Aïka, *Chem. Lett.*, **7**, 1986, 1165
68. T. Ito et J. H. Lunsford, *Nature*, **314**, 1985, 721
69. S. Becker et M. Baerns, *J. Catal.*, **128**, 1991, 512
70. C. H. Lin, T. Ito, J. X. Wang et J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1988, 25
71. T. Nishiyama, T. Watanabe et K. Aïka, *Catal. Today*, **6**, 1990, 391
72. E. Iwamatsu, T. Moriyama, N. Takasaki et K. Aïka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1**, 1987, 19
73. W. Bytyn et M. Baerns, *Appl. Catal.*, **28**, 1986, 199
74. J. A. Sofranko, J. J. Leonard, C. A. Jones, A. M. Gaffney et H. P. Withers, *Catal. Today*, **3**, 1988, 127
75. T. K. Chan et K. J. Smith, *Appl. Catal.*, **60**, 1990, 13
76. J. A. Labinger, K. C. Ott, S. Metha, H. K. Rockstad et S. Zoumalan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **8**, 1987, 543
77. N. Yamagata, K. Tanaka, S. Sasaki et S. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1**, 1987, 81

78. S. J. Korf, J. A. Roos, J. W. H. C. Derksen, J. A. Vreeman, J. G. van Ommen et J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **59**, 1990, 291
79. K. Aïka, N. Fujimoto, M. Kobayashi et E. Iwamatsu, *J. Catal.*, **127**, 1991, 1
80. J. M. Deboy et R. F. Hicks, *J. Catal.*, **113**, 1988, 517
81. J. M. Deboy et R. F. Hicks, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **14**, 1988, 982
82. N. Yamagata, Y. Abe, K. Igarashi, T. Ishikawa, M. Sahara et S. Okazaki, *Chem. Lett.*, **10**, 1990, 1893
83. Z. L. Zhang, C. T. Au et K. R. Tsaï, *Appl. Catal.*, **62**, 1990, L 29
84. H. Yamashita, Y. Machida et A. Tomita, *Appl. Catal.*, **79**(A), 1991, 203
85. S. Wada, T. Tagawa et H. Imaï, *Appl. Catal.*, **47**, 1989, 277
86. D. J. Statman, J. T. Gleaves, D. McNamara, P. L. Mills, G. Fornasari et J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **77**, 1991, 45
87. K. Otsuka, Q. Liu, M. Hatano et A. Morikawa, *Chem. Lett.*, **4**, 1986, 467
88. A. M. Gaffney, C. A. Jones, J. J. Leonard et J. A. Sofranko, *J. Catal.*, **114**, 1988, 422
89. M. G. Poirier, R. Breault, S. Kaliaguine et A. Adnot, *Appl. Catal.*, **71**, 1991, 103
90. C. A. Jones, J. J. Leonard et J. A. Sofranko, *J. Catal.*, **103**, 1987, 311
91. G. Wendt, M. Sommer et D. Wolf, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44-2**, 1991, 457
92. R. V. Siriwardane et A. Shamsi, *Appl. Catal.*, **60**, 1990, 119
93. R. V. Siriwardane, *J. Catal.*, **123**, 1990, 496
94. H. S. Zhang, J. X. Wang, D. J. Driscoll et J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **112**, 1988, 366
95. I. Matsuura, Y. Utsumi, M. Nakai et T. Doi, *Chem. Lett.*, **11**, 1986, 1981
96. M. M. Bashin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36**, 1988, 343
97. K. M. Parida et S. B. Rao, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44-1**, 1991, 103
98. S. J. Korf, J. A. Roos, L. J. Veltman, J. G. van Ommen et J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **56**, 1990, 119
99. a) F. P. Larkins et M. R. Nordin, *J. Catal.*, **130**, 1991, 147
    b) P. Pereira, S. M. Lee, G. A. Somorjai et H. Heineman, *Catal. Lett.*, **6**, 1990, 225
100. E. Miro, J. Santamaria et E. E. Wolf, *J. Catal.*, **124**, 1990, 451 et **124**, 1990, 465
101. B. Yingli, K. Zhen, Y. Jiang, C. Teng et X. Yang, *Appl. Catal.*, **39**, 1988, 185
102. S. Bartsch, J. Falkowski et H. Hofmann, *Catal. Today*, **4**, 1989, 421
103. G. T. Baronetti, E. J. Lazzari, A. A. Castro et O. A. Scelza, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 373
104. F. P. Larkins et M. R. Nordin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36**, 1988, 409
105. V. R. Choudhary, S. T. Chaudhari, A. M. Rajput et V. H. Rane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **9**, 1989, 555, **10**, 1989, 605 et **20**, 1989, 1526
106. V. R. Choudhary, S. T. Chaudhari, A. M. Rajput et V. H. Rane, *Catal. Lett.*, **3**, 1989, 101
107. V. R. Choudhary, S. T. Chaudhari, A. M. Rajput et V. H. Rane, *Res. Ind.*, **34**, 1989, 258
108. H. B. A. Hamid et R. B. Moyes, *Catal. Today*, **10**, 1991, 267
109. Brief News, *Appl. Catal.*, **73**, 1991, 1(N 3) , **71**, 1991, 1(N 2) et **74**, 1991, 1(N 2)
110. R. Burch, G. D. Squire et S. C. Tsang, *Appl. Catal.*, **43**, 1988, 105
111. M. Y. Lo, S. K. Agarwal et G. Marcelin, *J. Catal.*, **112**, 1988, 168
112. R. Burch, G. D. Squire et S. C. Tsang, *Appl. Catal.*, **46**, 1989, 69
113. R. Burch, E. M. Crabb, G. D. Squire et S. C. Tsang, *Catal. Lett.*, **2**, 1989, 249
114. R. Burch, G. D. Squire et S. C. Tsang, *Catal. Today*, **6**, 1990, 503
115. R. Burch, E. M. Crabb et S. C. Tsang, *Catal. Lett.*, **4**, 1990, 191
116. K. Otsuka, M. Hatano et T. Komatsu, *Catal. Today*, **4**, 1989, 409

117. S. Ahmed et J. B. Moffat, *J. Catal.*, **121**, 1990, 408
118. a) S. Ahmed et J. B. Moffat, *Appl. Catal.*, **58**, 1990, 83
b) S. J. Conway, D. J. Wang et J. H. Lunsford, *Appl. Catal.*, **79**, 1991, L 1
119. R. Burch, S. Chalker, P. Loader, D. A. Rice et G. Webb, *Appl. Catal.*, **79**, 1991, 265
120. W. Ueda et J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **17**, 1988, 1148
121. J. M. Thomas, W. Ueda, J. Williams et K. D. M. Harris, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **87**, 1989, 33
122. W. Ueda, T. Isozaki, Y. Morikawa et J. M. Thomas, *Chem. Lett.*, **12**, 1989, 2103
123. W. Ueda et J. M. Thomas, Calgary, vol II, 1988, 960
124. S. Ahmed et J. B. Moffat, *Catal. Lett.*, **1**, 1988, 141
125. S. Ahmed et J. B. Moffat, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1989, 2542
126. S. Ahmed et J. B. Moffat, *J. Catal.*, **118**, 1989, 281
127. S. Ahmed et J. B. Moffat, *Catal. Lett.*, **2**, 1989, 309
128. S. Ahmed et J. B. Moffat, *Appl. Catal.*, **63**, 1990, 129
129. T. Ohno et J. B. Moffat, *Catal. Lett.*, **9**, 1991, 23
130. E. C. Akubuiro et X. E. Verykios, *J. Catal.*, **103**, 1987, 320 et **113**, 1988, 106
131. a) Y. Osada, S. Koike, T. Fukushima, S. Ogasawara, T. Shikada et T. Ikariya, *Appl. Catal.*, **59**, 1990, 59
b) S. L. Rehspringer, P. Poix, A. Kaddouri, D. Andriamasinoro et A. Kienneman, *Catal. Lett.*, **10**, 1991, 111
132. a) S. Seimanides, P. Tsiakaras, X. E. Verykios et C. G. Vayenas, *Appl. Catal.*, **68**, 1991, 41
b) D. Eng et M. Stoukides, *Catal. Lett.*, **9**, 1991, 47
133. a) K. Otsuka, S. Yokoyama et A. Morikawa, *Chem. Lett.*, **3**, 1985, 319
b) C. G. Vayenas, S. Bebelis et S. Lodas, *Nature*, **343**, 1990, 625
134. K. Otsuka, K. Suga et I. Yamanaka, *Chem. Lett.*, **2**, 1988, 317
135. K. Otsuka, K. Suga et I. Yamanaka, *Catal. Lett.*, **1**, 1988, 423
136. S. Seimanides et M. Stoukides, *J. Elec. Soc.*, **133**, 1986, 1535
137. a) V. D. Belyaev, O. V. Bazhan, V. A. Sobyanin et V. N. Parmon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 469
b) L. S. Woldman et V. D. Sokolovskii, *Catal. Lett.*, **8**, 1991, 61
138. A. G. Anshifs, A. N. Shigapov, S. N. Vereshehagin et V. N. Shevnin, *Catal. Today*, **6**, 1990, 593
139. H. Meng et A. R. Sanger, *Appl. Catal.*, **32**, 1987, 347
140. K. M. Minachev, N. Y. Usachev, Y. S. Khodakov, V. N. Udut et P. A. Marakov, *Bull. Akad. Sci.*, USSR, **36**, 1987, 1975
141. M. Y. Sinev, U. Y. Buchkov, V. N. Korchak et A. V. Krylov in Sokolovskii ed., *Catal. Adv. Chem. Tech.*, (3° Inde-Soviet Seminar on Catalysis, Baku, vol I, 1988, 21)
142. V. R. Choudhary, S. D. Sansare, A. M. Rajput et D. B. Akolekar, *Appl. Catal.*, **69**, 1991, 187
143. K. Otsuka et K. Jinno, *Inorg. Chim. Acta.*, **121**, 1986, 237
144. K. P. Peil, J. G. Goodwin, Jr. et G. Marcelin, *J. Catal.*, **131**, 1991, 143
145. K. P. Peil, J. G. Goodwin, Jr. et G. Marcelin, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1989, 5977
146. A. Ekstrom et J. A. Lapszewicz, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1989, 5230
147. K. P. Peil, J. G. Goodwin et G. Marcelin., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1990, 6129
148. a) M. Hatano et K. Otsuka, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **85**, 1989, 199
b) K. Otsuka, A. A. Saïd, K. Jinno et T. Komatsu, *Chem. Lett.*, **1**, 1987, 77
c) N. W. Cant, C. A. Lukey et P. F. Nelson, *J. Catal.*, **124**, 1990, 336
149. R. K. Ungar, X. Zhang et R. M. Lambert, *Appl. Catal.*, **42**, 1988, L 1
150. a) X. Zhang, R. K. Ungar et R. M. Lambert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **8**, 1989, 473
b) K. C. C. Kharas et J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1989, 2336

151. a) K. Otsuka, Q. Liu et A. Morikawa, *Inorg. Chim. Acta.*, **118**, 1986, L 24
b) M. Che et A. J. Fench, *Adv. Catal.*, **32**, 1983, 1
152. a) J. P. S. Baydol, X. Zhang et R. M. Lambert, *Surf. Sci. Lett.*, **225**, 1990, L 15
b) C. Naccache, *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 1971, 323
153. a) X. P. Peng, D. A. Richards et P. C. Stair, *J. Catal.*, **121**, 1990, 99
b) M. Iwamoto et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1980, 3079
154. a) H. F. Liu, R. S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson et J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1984, 4117
b) V.D. Sokolovskii, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32-1**, 1986, 159
155. V. D. Sokolovskii, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **35(1-2)**, 1987, 337
156. V. D. Sokolovskii, O. V. Buyevskaya, S. M. Aliev et A. A. Davydov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 437
157. V. D. Sokolovskii, S. M. Aliev, O. V. Buyevskaya et A. A. Davydov, *Catal. Today*, **4**, 1989, 293
158. J. A. S. P. Carreiro et M. Baerns, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **35(1-2)**, 1987, 349
159. G. W. Keulks et M. Yu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 427
160. C. A. Mims, R. B. Hale, K. D. Rose et G. R. Myers, *Catal. Lett.*, **2**, 1989, 361
161. P. F. Nelson, C. A. Lukey et N. W. Cant, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1988, 6176
162. K. D. Campbell, E. Morales et J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1987, 7900
163. K. D. Campbell et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1988, 5792
164. V. T. Amorebieta et A. J. Colussi, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1988, 4576
165. A. B. Nalbandyan et A. A. Mantashyan, *Elementary Protzessy V Medlennykh Gazofaznykh, Armenian Academy of Sciences*, Erevan, 1975, 259
166. A. A. Muradyan, T. A. Garibyan et A. B. Nalbandyan, *Arm. Khim. Zhurn*, **41**, 1988, 43
167. M. Y. Sinev, V. N. Korchak, O. V. Krylov, R. R. Grigoryan et T. A. Garibyan, *Kinet. Catal.*, **29**, 1988, 954, **29**, 1988, 1360
168. G. A. Martin, A. Bates, V. Ducarme et C. Mirodatos, *Appl. Catal.*, **47**, 1989, 287
169. I. T. A. Emesh et Y. Amenomiya, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1986, 3785
170. W. Hinsen, W. Bytyn et M. Baerns, *Congr. Catal.*, Berlin, vol III, 1984, 581
171. S. K. Agarwal, R. A. Migone et G. Marcelin, *J. Catal.*, **121**, 1990, 110, **123**, 1990, 228
172. J. H. Lunsford, *Langmuir*, **5**, 1982, 12
173. J. B. Kimble et J. H. Kolts, *Chem. Tech.*, 1987, 501
174. J. W. M. H. Geerts, J. M. N. Kasteren et K. van der Wiele, *Catal. Today*, **4**, 1989, 453
175. R. Spinicci, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 393
176. J. S. Lee et S. T. Oyama, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **41-2**, 1990, 257
177. T. Grzybek et M. Baerns, *J. Catal.*, **129**, 1991, 106
178. X. D. Peng et P. C. Stair, *J. Catal.*, **128**, 1991, 264
179. M. Hatano, P. G. Hinson, K. S. Vines et J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **124**, 1990, 557
180. G. S. Lane et E. E. Wolf, *J. Catal.*, **113**, 1988, 144
181. D. J. C. Yates et N. E. Zlotin, *J. Catal.*, **124**, 1990, 562
182. Z. Kalenik et E. E. Wolf, *J. Catal.*, **124**, 1990, 566
183. G. J. Hutchings, J. R. Woodhouse et M. S. Scurell, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **85**, 1989, 2507
184. S. J. Korf, J. A. Roos, N. A de Bruijn, J. G. van Ommen et J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **58**, 1990, 131
185. S. J. Korf, J. A. Roos, N. A de Bruijn, J. G. van Ommen et J. R. H. Ross, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **19**, 1987, 1433, *Catal. Today*, **2**, 1988, 535
186. K. Aïka et T. Nishiyama, *Catal. Today*, **4**, 1989, 271
187. T. Suzuki, K. Wada et Y. Watanabe, *Appl. Catal.*, **59**, 1990, 213

188. K. Aika et T. Nishiyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1**, 1988, 70
189. T. Nishiyama et K. Aika, *J. Catal.*, **122**, 1990, 346
190. O. Forlani, M. Lupieri, V. Piccoli, S. Rossini, D. Sanfilippo, J. A. Dumesic, L. A. Aparicio, J. A. Rekoske et A. A. Trevino, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 417
191. A. Kooh, J. L. Dubois, H. Mimoun et J. C. Cameron, *Catal. Today*, **6**, 1990, 453
192. H. Mimoun, A. Robine, S. Bonnaudet et C. J. Cameron, *Chem. Lett.*, **12**, 1989, 2185, *Appl. Catal.*, **58**, 1990, 269
193. A. Ekstrom, R. Regtop et S. Bhargava, *Appl. Catal.*, **62**, 1990, 253
194. D. J. C. Yates et N. E. Zlotin, *J. Catal.*, **111**, 1988, 317
195. T. Levan, M. Che, M. Kermarec, C. Louis et J. M. Tatibouet, *Catal. Lett.*, **6**, 1990, 315
196. J. Rasko, P. Pereira, G. A. Somorjai et H. Heineman, *Catal. Lett.*, **9**, 1991, 395
197. N. W. Cant, C. A. Lukey, P. F. Nelson et R. J. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **12**, 1988, 766
198. S. Bartsch et H. Hofmann, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 353
199. K. Asami, T. Shikada, K. Fujimoto et H. Tominaga, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1987, 2348
200. J. A. Roos, S. J. Korf, R. H. J. Veehof, J. G. van Ommen et J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **52**, 1989, 131
201. R. Burch, S. C. Tsang, C. Mirodatos et J. G. Sanchez, *Catal. Lett.*, **7**, 1990, 423
202. P. Mars et D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Suppl.*, **3**, 1954, 41
203. J. H. Lunsford, W. Martin et D. J. Driscoll, *Prep. Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc.*, **29**, 1984, 920
204. J. A. Labinger et K. C. Ott, *Catal. Lett.*, **4**, 1990, 245
205. J. L. Dubois, M. Bisiaux, H. Mimoun et J. C. Cameron, *Chem. Lett.*, **6**, 1990, 967
206. J. L. Dubois et C. J. Cameron, *Appl. Catal.*, **67**, 1990, 49
207. C. R. A. Catlow, R. A. Jackson et J. M. Thomas, *J. Phys. Chem*, **94**, 1990, 7889
208. H. Nagamoto, K. Hayashi et H. Inoue, *J. Catal.*, **126**, 1990, 671
209. O. Y. Ovsitser, K. S. Gulgaev et V. D. Sokolovskii, *Catal. Lett.*, **8**, 1991, 379
210. Z. Kalenik et E. E. Wolf, *Catal. Lett.*, **9**, 1991, 441
211. W. Ueda, F. Sakyu, T. Isozaki, Y. Morikawa et J. M. Thomas, *Catal. Lett.*, **10**, 1991, 83
212. A. Machocki, *Catal. Lett.*, **9**, 1991, 97
213. V. R. Choudhary, V. H. Rane et S. T. Chaudhari, *Catal. Lett.*, **6**, 1990, 95
214. J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner et C. J. Kiely, *Catal. Lett.*, **10**, 1991, 259
215. A. G. Anshits, E. N. Voskresenskaya et L. T. Kurteeva, *Catal. Lett.*, **6**, 1990, 67
216. J. H. Lunsford, C. H. Lin, J. X. Wang et K. D. Campbell, *Mat. Res. Sa. Symp. Proc.*, **111**, 1988, 305
217. K. M. Parida et J. B. Rao, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44-1**, 1991, 95
218. J. H. Lunsford, M. D. Cisneros, P. G. Hinson, Y. Tong et H. Zhang, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **87**, 1989, 219
219. J. H. Lunsford, *Catal. Today.*, **6**, 1990, 235
220. J. L. Dubois, B. Rebours et C. J. Cameron, *Appl. Catal.*, **67**, 1990, 73
221. J. M. N. Van Kasteren, J. W. M. H. Geerts et K. van der Wiele, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 343
222. Y. Tong, M. P. Rosynek et J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **126**, 1990, 291
223. J. A. Roos, S. J. Korf, J. J. P. Biermann, J. G. van Ommen et J. R. H. Ross, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 381
224. A. Ekstrom, J. A. Lapszewicz et J. Campbell, *Appl. Catal.*, **56**, 1989, L 29
225. J. C. Mackie, J. G. Smith, P. F. Nelson et R. J. Tyler, *Energ. Fuels*, **4**, 1990, 277
226. S. J. Conway et J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **131**, 1991, 513
227. P. F. Nelson et N. W. Cant, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1990, 3756

228. J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings et R. W. Joyner, *Catal. Today*, **6**, 1990, 481
229. G. Follmer, L. Lehman et M. Baerns, *Catal. Today*, **4**, 1989, 323
230. J. G. McCarty, A. B. McEwen et M. A. Quinlan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 405

CHAPITRE II

PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

1 - Silice:

Il s'agit de la silice aérosil 200 Degussa. La silice brute est très pulvérisante avant utilisation elle subit un traitement qui consiste en un lavage à l'eau puis un séchage à l'étuve à 383K pendant 1 nuit. Aprés ce traitement, les petites graines sont agglomérées, il n'y a plus de "fines". L'aire spécifique décroit de 200 à 130 m^2/g.

aire BET ($m^2.g^{-1}$)	130 ± 10
granulométrie (Å)	120
volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	nul
% SiO_2	99,8
% MoO_3	0,05
% Fe_2O_3	0,003
% TiO_2	0,3

Table 1 : caractéristiques de la silice aérosil Degussa 200

2 - Oxyde de molybdène:

L'oxyde de molybdène MoO_3 a été préparé au laboratoire par addition, à 293K et sous agitation constante, de 20 cm^3 d'acide nitrique concentré (R.P) à 60 cm^3 d'une solution 0,7 M d'heptamolybdate d'ammonium (Fluka). Durant la précipitation, le ph évolue de 6,5 à 2,3. Le précipité est lavé avec 2 volumes d'eau (environ 200 cm^3), puis séché à l'air à 353K pendant 16 heures avant d'être calciné à 678K sous flux d'air sec durant 4 heures.

3 - Oxydes de samarium et de lanthane:

Les échantillons utilisés sont des produits commerciaux (Fluka). Les puretés sont supérieurs à 99,9% pour l'oxyde de samarium et 99,98% pour l'oxyde de lanthane.

4 - Oxyde de zirconium dopé au calcium:

La zircone dopée au calcium est un produit commercial (Degussa, pureté supérieure à 99,9%). L'aire spécifique est inférieure à 1 m^2/g.

5 - Oxyde de magnesium:

1 - pur:

L'oxyde de magnesium pur est un produit PROLABO, pureté supérieure à 95%.

2 - dopé au lithium (Li/MgO):

L'échantillon a été préparé à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Lyon. La quantité nécessaire de Li_2CO_3 (Aldrich, pureté>99%) pour obtenir Li(5%) en poids/MgO est dissoute dans l'eau permutée dans laquelle on fait barboter du CO_2 pour améliorer la solubilité du carbonate de lithium. La magnésie (MgO 98%, 0,8 m^2/g, Aldrich) est alors ajoutée sous forte agitation. On obtient le précurseur oxyde en séchant et atomisant la suspension. Ce précurseur est ensuite calciné à 1073K avec une montée de 1°C/mn. Le solide est refroidi dès que la température est atteinte. L'air spécifique du solide obtenu est de 0,7 m^2/g.

6 - Vanadates de bismuth:

Les divers échantillons ont été préparés par la technique de réaction à l'état solide. Les matériaux de départ sont les oxydes ou les carbonates métalliques ((Bi_2O_3, V_2O_5 et CuO sont des produits Aldrich, Fe_2O_3 et $SrCO_3$ sont des produits Jonhson Mattey, les puretés sont supérieures à 99,9%). Bi_2O_3 a été préchauffé à 873K sous air avant utilisation pour décarbonatation. Les proportions désirées ont été pesées et mélangées dans un mortier en agate. Les mélanges sont chauffés dans un creuset en or sous air à 873K pendant 15 heures, rebroyés puis rechauffés à 1120K pendant 15 heures. La pureté des échantillons a été vérifiée

par diffraction des rayons X des poudres en utilisant la radiation CuK_α. Les vanadates de bismuth purs, $BiVO_4$ et $Bi_4V_2O_{11}$ et les dérivés de $Bi_4V_2O_{11}$ avec le vanadium partiellement substitué ont été préparés par cette méthode. Les solides substitués sont designés par l'acronyme BIMEVOX [1,2] et correspondent à une composition nominale de $Bi_2V_{0,9}Me_{0,1}O_y$ avec Me = Cu, Sr et Fe respectivement. La quantité y d'oxygène est évidement correlée à la valence du cation : y=5,35 pour Cu^{2+} et Sr^{2+} (en supposant Bi^{3+} et V^{5+}) et y=5,40 pour Fe^{3+}.

Nous avons mesuré par la technique BET, les aires spécifiques avant et après test, les valeurs sont résumées dans la table 2.

catalyseur	aire spécifique avant test (m^2/g)	aire spécifique après test (m^2/g)
$Bi_4V_2O_{11}$	0,13	0,9
$BiVO_4$	0,72	1,7
$Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$	0,12	0,6
$Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$	0,11	0,11
$Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$	0,1	0,5

Table 2

$BiVO_4$ à une structure de type scheelite avec un groupe d'éspace $I_{4/a}$ [3]. $Bi_4V_2O_{11}$ à haute température et tous les BIMEVOX, quelle que soit la température, ont une structure de type γ-Bi_2MoO_6 [4] qui consiste en couches alternées de (Bi_2O_2) et de $(V(Me)O_{y-2})$ contenant des octaèdres de VO_6 rattachés par leurs coins comme dans la structure pérovskite.

La structure cristalline de $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ à 298K est représentée en exemple (figure 1).

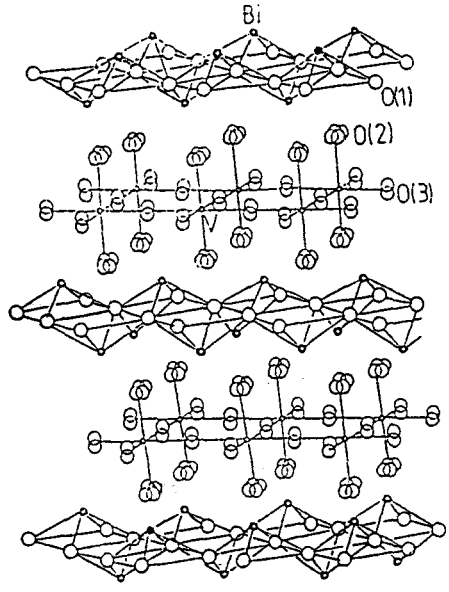


Figure 1

L'analyse par diffraction des rayons X avant et après tests catalytiques montrent qu'il n'y a pas de changement de phase durant la réaction du méthane. Toutefois, la spectroscopie de photons induits par rayons X indique un effet de charge important (8 eV) sur les échantillons avant test, effet qui disparait pour les échantillons après test, ceci indiquant clairement un changement dans la distribution des oxygènes du réseau puisque BICUVOX devient un bon conducteur après test, contrairement au solide non dopé.

Références bibliographiques:

1. F. Abraham, M. F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1988, 529 et **40-41**, 1990, 934
2. T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J. C. Boivin et G. Mairesse, *Solid State Ionics*, **48**, 1990, 257
3. A. W. Sleight, H. Y. Chen et A. Ferretti, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 1979, 1571
4. D. J. Buttrey, D. A. Jefferson et J. M. Thomas, *Phil. Mag.*, **53**, 1986, 897

CHAPITRE III

RESULTATS CATALYTIQUES

1 - Test à blanc:

Afin de déterminer si le réacteur en alumine est responsable d'oxydation du méthane, un test en absence totale de catalyseur (test à blanc) a été effectué dans les mêmes conditions que les tests catalytiques ($P_{CH_4}/P_{O_2} = 2$, $CH_4 : O_2 : He = 0,27 : 0,135 : 0,595$). Les produits analysés en sortie de réacteur sont reportés dans le tableau 1. On peut remarquer qu'aux températures réactionnelles utilisées, la conversion du méthane reste très faible.

température (K)	833	923	973
conversion O_2 (%)	2	2,5	3
conversion CH_4 (%)	1,2	2,1	3
bilan carbone (%)	99	98	97

Tableau 1 : Résultats de couplage oxydant obtenu dans le cas d'absence de catalyseur.

2 - Silice (SiO_2):

Nous avons effectué successivement l'étude de l'influence des proportions relatives méthane et oxygène pour 2 températures différentes.

1 - Influence des proportions relatives méthane-oxygène:

A - Température de réaction = 823K:

Pour une température donnée, les conversions en méthane et en oxygène sont inversement proportionnelles à leur quantité initiale respective. La conversion en méthane diminue lorsque la pression partielle en méthane augmente, et simultanément, la conversion en oxygène s'accroit (tableau 2). Dans tous les cas, le produit majoritaire est le monoxyde de carbone, tandis qu'on relève l'absence de CO_2. La sélectivité en C_2 est pratiquement doublée lorsqu'on passe d'un rapport des pressions partielles des réactifs (méthane/oxygène) de 0,5 à 1; mais comme la conversion du méthane diminue de plus de la moitié dans le même temps, le rendement en C_2 diminue lorsque P_{CH_4} augmente. Le rapport des pressions partielles d'éthane et d'éthylène évoluant peu, on peut penser que l'influence de la pression partielle du méthane est identique sur la formation de l'éthane et de l'éthylène.

Conditions opératoires:

pression atmosphérique
temps de contact = 1,48 g.s.ml^{-1}

P_{CH_4}/P_{O_2}	0,25	0,5	1
conversion O_2 (%)	14	17,2	20
conversion CH_4 (%)	35	29	12
sélectivité (%)			
CO	75	76	52
CO_2	-	-	-
C_2H_6	14	14	28
C_2H_4	11	10	20
$P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$	25,05	33,6	42,5
$P_{C_2H_6}/P_{C_2H_4}$	1,27	1,33	1,21
rendement C_2 (%)	8,75	6,96	5,76

Tableau 2 : Variation des performances catalytiques de la silice en fonction du rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène à 823K.

B - Température de réaction = 873K:

A temps de contact identique, on remarque que si le monoxyde de carbone reste le produit prépondérant, à 873K (tableau 3) comme à 823K, le CO_2 commence a apparaître de manière non négligeable à température plus élevée. Pour ce qui concerne les conversions, bien que normalement plus élevées, les évolutions à 873K sont identiques a celles observées à température plus faible. Par contre, la sélectivité en C_2 est moins bonne à la température plus élevées indiquant que l'énergie d'activation des réactions d'oxydation totale sont plus importantes que celle relative à la réaction du couplage oxydant. Le rapport des C_2 (éthane/éthylène) ne semble pas affecté par un changement de température. En définitive, il apparaît que le solide ne donne que de faible rendement en C_2 et que la meilleure utilisation est obtenue pour un faible rapport P_{CH_4}/P_{O_2} et une température de l'ordre de 873K.

Conditions opératoires:

pression atmosphérique
temps de contact = 1,48 g.s.ml^{-1}

P_{CH_4}/P_{O_2}	0,25	0,5	1
conversion O_2 (%)	19	33	45
conversion CH_4 (%)	65	54	30
sélectivité (%)			
CO	70	69	65
CO_2	14	14	11
C_2H_6	14	9,7	13
C_2H_4	12	7,3	11
$P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$	12,85	16,96	33
$P_{C_2H_6}/P_{C_2H_4}$	1,16	1,41	1,25
rendement C_2 (%)	16,9	9,18	7,2

Tableau 3 : Variation des performances catalytiques de la silice en fonction du rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène à 873K.

3 - Oxyde de molybdène (MoO_3):

1 - pur:

On remarque que sur MoO_3, comme sur la silice, les conversions en méthane et en oxygène augmentent avec la température (tableau 4) ce qui n'est pas le cas de la sélectivité en C_2. Comme la conversion du méthane augmente plus rapidement que la sélectivité ne diminue, le rendement en C_2 reste plus élevé à haute température. La conversion en oxygène tend vers une limite de 90% aux températures élevées.

Conditions opératoires:

rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène = 2,3
pression atmosphérique
temps de contact = 2,4 g.s.ml^{-1}

température (K)	913	943	993	1023
conversion O_2 (%)	22	70,5	89,7	91
conversion CH_4 (%)	9,6	23	25,2	28
sélectivité (%)				
CO	46	45	30	27
CO_2	-	24,5	37	39,5
C_2H_6	21	10,7	12,2	13
C_2H_4	30	13,6	17	17,5
C_3	3	6,2	3,8	3
$P_{CH_4} / P_{C_2H_6}$	91,4	58	48,8	42,4
$P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$	0,71	0,77	0,72	0,73
rendement C_2 (%)	5	5,58	7,35	8,84

Tableau 4 : Résultats catalytiques obtenu sur MoO_3 en fonction de la température.

La différence fondamentale d'avec le catalyseur précédent est le rapport $P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$ obtenu, qui bien que constant quelle que soit la température réactionnelle, devient inférieur à l'unité (~ 0,7) alors qu'il était supérieur à 1 sur la silice (~ 1,3). La figure 1 montre que le rapport des pressions partielles du méthane résiduel sur l'éthane formé diminue lorsque la conversion du méthane augmente et semble tendre vers une limite. Le rapport de l'éthane formé à l'éthylène formé est par contre indépendant de la conversion du méthane (figure 2).

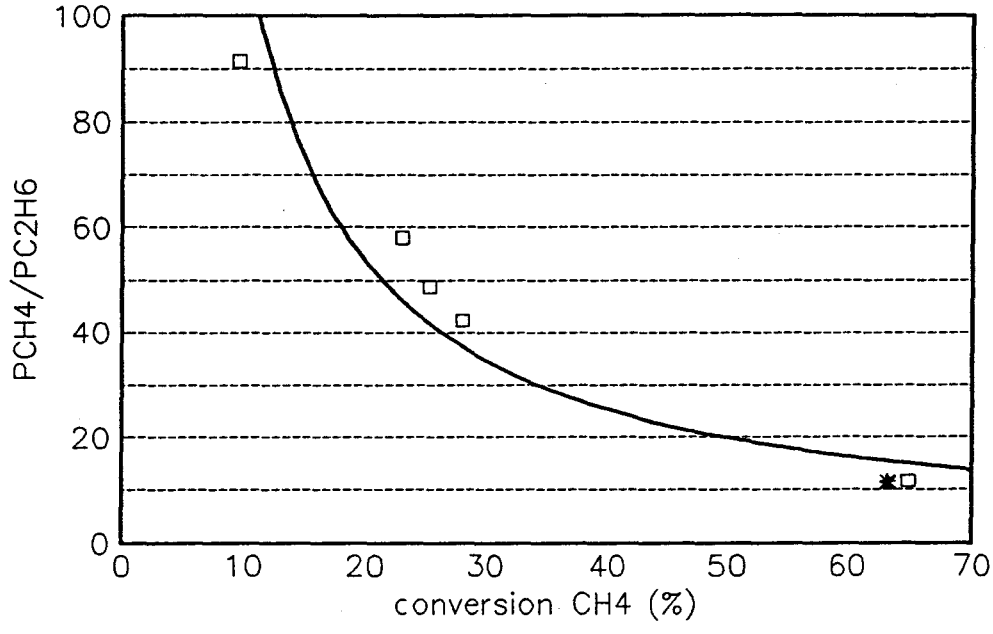


Figure 1 : Variation du rapport des pressions partielles du méthane et d'éthane en fonction de la conversion en méthane.(★= valeur obtenue avec un rapport de pression du méthane et d'oxygène de 1 et à une température de 953K).

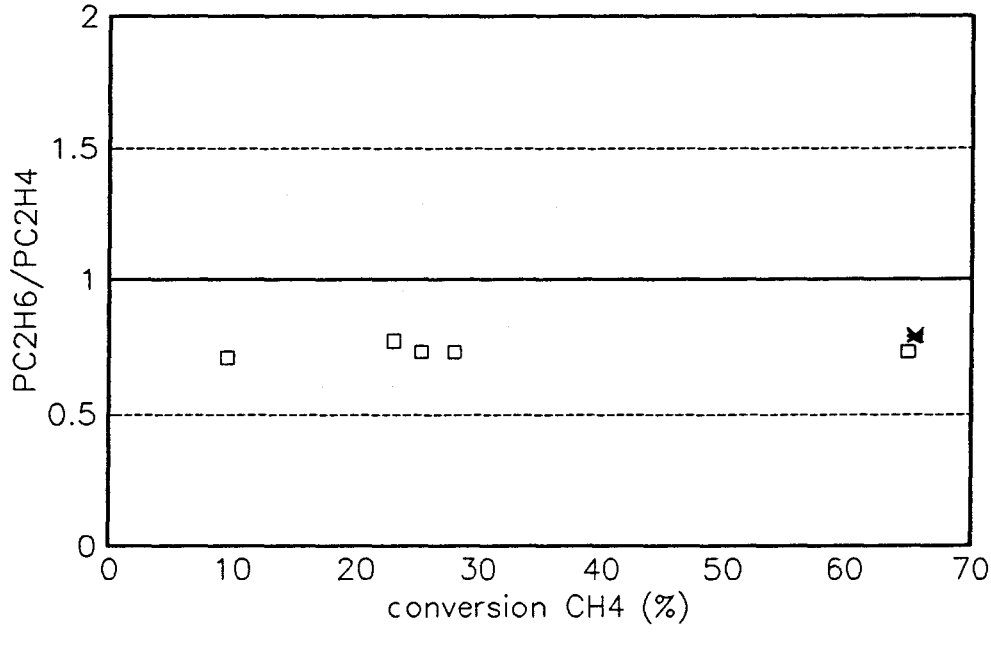


Figure 2 : Variation du rapport des pressions partielles de l'éthane et de l'éthylène en fonction de la conversion en méthane.(★= valeur obtenue avec un rapport de pression du méthane et d'oxygène de 1 et à une température de 953K).

2 - supporté sur alumine (MoO_3/Al_2O_3):

Le tableau 5 indique clairement que ce catalyseur est un catalyseur d'oxydation totale, puisque seuls les oxydes de carbone sont formés quelle que soit la température.

Conditions opératoires:

rapport des pressions du méthane et d'oxygène =2
pression atmosphérique
temps de contact = 2,4 $g.s.ml^{-1}$

température (K)	923	973	1023
conversion O_2 (%)	95	65,4	96
conversion CH_4 (%)	32	36,2	45
sélectivité (%)			
CO	27,5	35,6	55
CO_2	72,5	64,4	45
C_2H_6	-	-	-
C_2H_4	-	-	-
C_3	-	-	-
$P_{CH_4} / P_{C_2H_6}$	-	-	-
$P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$	-	-	-
rendement C_2 (%)	-	-	-

Tableau 5 : Etude en fonction de la température de l'oxydation du méthane sur l'oxyde de molybdène supporté sur alumine.

4 - Oxyde de samarium (Sm_2O_3):

Le tableau 6 résume la conversion en méthane et les sélectivités en C_2 obtenu à l'état stationnaire sur Sm_2O_3 pur dans le domaine de température 893-1023K. Le rendement en C_2 augmente avec la température pour atteindre environ 10% à 1023K. Ce rendement est identique, ou légèrement plus petit, que les valeurs reportées dans la littérature [1-4]. Ainsi, Sm_2O_3, quoique étant bien connu pour être l'un des meilleures catalyseurs oxyde de terre rare pur pour le couplage oxydant du méthane, particulièrement sa forme cubique [5], donne

un relativement faible rendement en C_2. Généralement, le rapport $P_{C_2H_6}/P_{C_2H_4}$ qui dépend des conditions expérimentales, est inférieur à 1 à hautes températures. Dans nos expériences, ce rapport est de 0,75 à l'état initial et de 0,87 à l'état stationnaire à 1023K. Cela signifie que l'éthane est plus réactif que l'éthylène à cette température. L'énergie d'activation de la réaction globale, déterminée à partir du Ln (conversion CH_4) en fonction de (1/T) est de 20 Kcal.mol^{-1}. On note figure 3 que le rapport $P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$ tend vers une limite lorsque la conversion en méthane augmente.

Conditions opératoires:

rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène = 2
pression atmosphérique
temps de contact = 2,4 g.s.ml^{-1}

température (K)	893	973	1023
conversion O_2 (%)	92	94,1	97
conversion CH_4 (%)	10,4	26	43
sélectivité (%)			
CO	15,5	21	30
CO_2	55	53	50
C_2H_6	6,8	6	9
C_2H_4	9,2	12,5	11
C_3	13,5	7	-
$P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$	75,4	68	31,4
$P_{C_2H_6}/P_{C_2H_4}$	0,75	0,5	0,87
rendement C_2 (%)	1,66	4,81	8,6

Tableau 6 : Résultats catalytiques du couplage oxydant du méthane sur l'oxyde de samarium pur.

5 - Oxyde de lanthane (La_2O_3):

La conversion en oxygène reste, comme sur l'oxyde de samarium, extrêmement élevée, supérieure ou égale à 90% pour des rapports initiaux des réactifs $P_{CH_4}/P_{O_2} = 2$ (tableau 7). La conversion du méthane, qui augmente toujours avec la température, devient importante, la sélectivité en C_2 augmente sur l'oxyde de lanthane comme sur l'oxyde de terre rare précédent (Sm_2O_3). On peut voir qu'à 973K, le rendement en C_2 reste supérieur sur La_2O_3. Aucune différence par contre entre les 2 oxydes de terre rare en ce qui concerne la valeur du rapport $P_{C_2H_6}/P_{C_2H_4}$ qui reste constant et voisin compris entre 0,75 et 0,85.

Conditions opératoires:

rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène = 2
pression atmosphérique
temps de contact = 2,4 g.s.ml^{-1}

température (K)	873	923	973
conversion O_2 (%)	88	94	95,4
conversion CH_4 (%)	33,2	36	45
sélectivité (%)			
CO	10,2	7,6	8,8
CO_2	62	57	61
C_2H_6	5,5	9,5	12
C_2H_4	7,7	12,6	14
C_3	14,6	12,7	4,2
$P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$	85	41,2	30,2
$P_{C_2H_6}/P_{C_2H_4}$	0,71	0,74	0,84
rendement C_2 (%)	4,38	7,95	11,7

Tableau 7 : Résultats catalytiques obtenu dans le couplage oxydant du méthane sur l'oxyde de lanthane.

6 - Zircone dopé au calcium (Ca/ZrO_2):

Comme pour les deux oxydes précédents et contrairement à ce qui a été observé sur SiO_2 et MoO_3, le dioxyde de carbone est en quantité plus importante que le CO (tableau 8).

La conversion en méthane augmente avec la température mais le rendement en C_2 reste très faible puisqu'on obtient des valeurs notablement plus petites que celles obtenues sur l'ensemble des catalyseurs précédents. La figure 3 montre que le rapport $P_{CH_4} / P_{C_2H_6}$ tends toujours vers la même limite et la figure 4, qui résume les valeurs $P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$ en fonction de la conversion en méthane, obtenues sur respectivement Sm_2O_3, La_2O_3 et Ca/ZrO_2 montre que sur ces 3 catalyseurs l'éthane réagit plus rapidement que l'éthylène.

Conditions opératoires:

rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène = 2
pression atmosphérique
temps de contact = 2,4 $g.s.ml^{-1}$

température (K)	913	963	1023
conversion O_2 (%)	42	71	94
conversion CH_4 (%)	8	15	32
sélectivité (%)			
CO	23	28	23
CO_2	61,7	55,7	62
C_2H_6	4,1	6	5,6
C_2H_4	5	6,4	6,4
C_3	6,2	4,7	2,4
$P_{CH_4} / P_{C_2H_6}$	384	154	87,7
$P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$	0,82	0,8	0,87
rendement C_2 (%)	0,72	1,82	3,84

Tableau 8 : Résultats du couplage oxydant du méthane sur la zircone dopée au calcium.

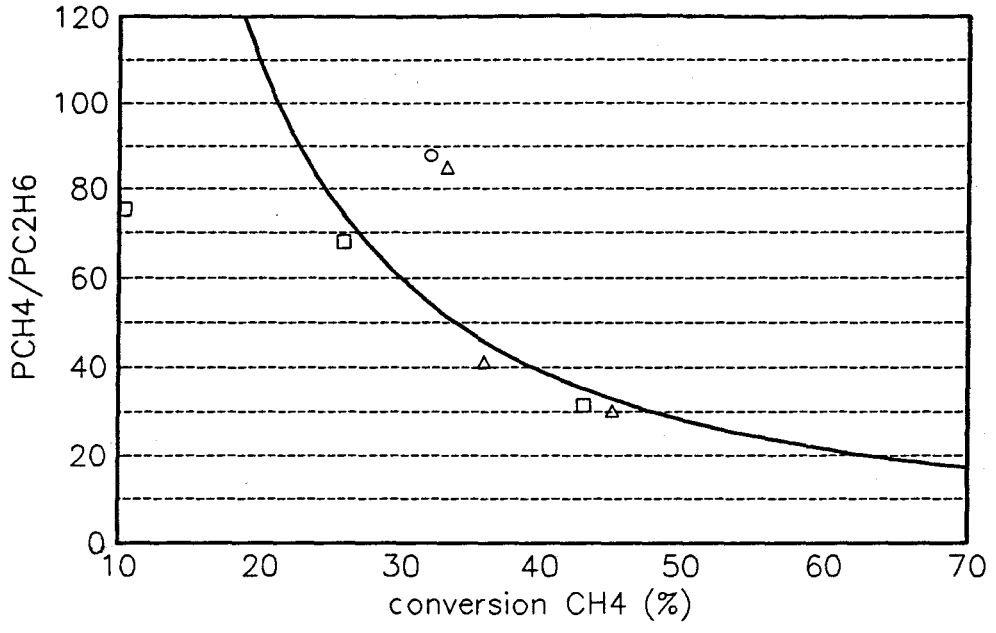


Figure 3 : Variation du rapport des pressions en sortie du méthane et d'éthane en fonction de la conversion du méthane.(△ = Sm_2O_3, □ = La_2O_3 et ○ = Ca/ZrO_2).

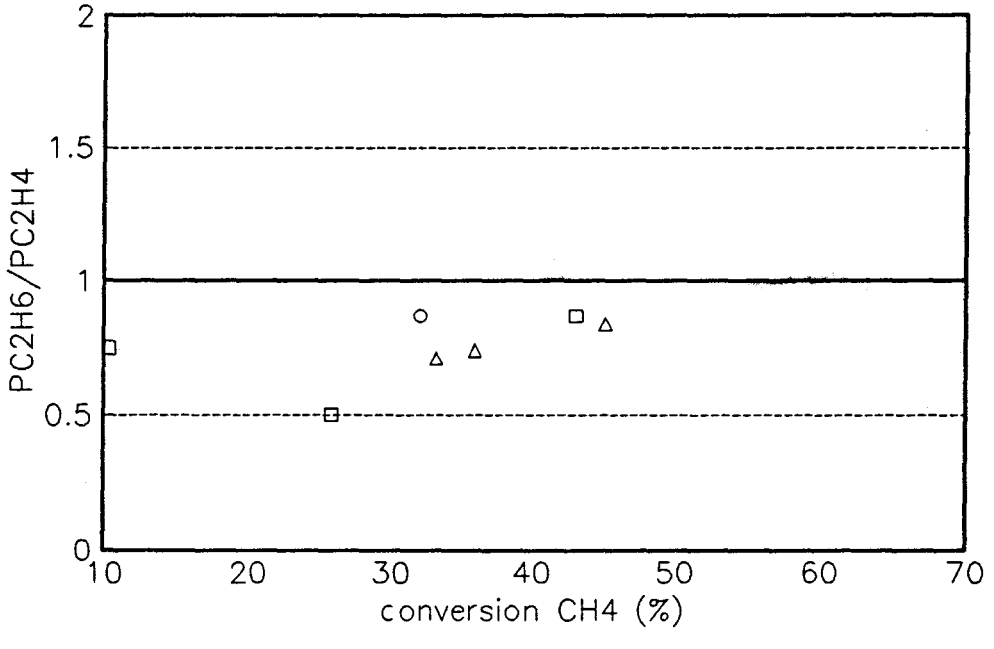


Figure 4 : Variation du rapport des pressions en sortie de l'éthane et de l'éthylène en fonction de la conversion du méthane.(△ = Sm_2O_3, □ = La_2O_3 et ○ = Ca/ZrO_2).

7 - Oxyde de magnésium (MgO):

1 - pur:

Comme pour les oxydes purs précédents, les conversions augmentent avec la température (tableau 9); la conversion en oxygène est très élevée. Les produits prépondérants sont toujours les oxydes de carbone, mais la sélectivité en C_2 est trois à quatre fois plus élevée à 973K qu'à 853K. Il est à noter que cet oxyde alcalino-terreux conduit au rendement en C_2 le plus élevée que l'on ait obtenu jusqu'ici pour atteindre 12% à 973K.

Conditions opératoires:

rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène = 2
pression atmosphérique
temps de contact = 2,4 $g.s.ml^{-1}$

température (K)	853	933	973
conversion O_2 (%)	80,7	96	97
conversion CH_4 (%)	31,3	39	44
sélectivité (%)			
CO	20,5	7	8,5
CO_2	65,4	56	58
C_2H_6	3	12	12,6
C_2H_4	4	14,6	13,9
C_3	7,1	10,4	7
$P_{CH_4} / P_{C_2H_6}$	181	32,2	29
$P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$	0,75	0,82	0,9
rendement C_2 (%)	2,2	10,37	11,7

Tableau 9 : Résultats de l'oxydation du méthane obtenu en fonction de la température sur l'oxyde de magnésium pur.

2 - Oxyde dopé au lithium (Li/MgO):

A - Influence des proportions relatives méthane-oxygène (T = 973K):

Au vu des résultats du tableau 10, on voit que la conversion de l'oxygène augmente puis diminue quand le rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène augmente. La conversion du méthane est inversement proportionnelle à ce rapport P_{CH_4} / P_{O_2}. Les sélectivités en C_2 deviennent par contre assez rapidement ($P_{CH_4} / P_{O_2} > 2$) supérieures à celles des CO_x, entraînant un maximum en rendement de C_2 (20%), obtenu pour un rapport voisin de 1 (figure 5).

Conditions opératoires:

pression atmosphérique
temps de contact = 2,4 g.s.ml^{-1}

P_{CH_4} / P_{O_2}	0,5	0,9	1,4	1,7	2,6	4,4
conversion O_2 (%)	81	83,3	80	89	82	75
conversion CH_4 (%)	82	58,5	38,5	34	20	9
sélectivité (%)						
CO	8	7	6	11	6	4
CO_2	77	60	45	43	42	33
C_2H_6	6,5	14,2	21	19	21	27
C_2H_4	8,5	18,8	28	27	31	36
$P_{CH_4} / P_{C_2H_6}$	5,7	7,76	10,4	13,2	27,1	42
$P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$	0,77	0,77	0,74	0,75	0,7	0,75
rendement C_2 (%)	12,3	19,32	18,86	15,46	10,4	5,67

Tableau 10 : Performances catalytiques du couplage oxydant du méthane en fonction des pressions partielles du méthane et d'oxygène sur Li/MgO.

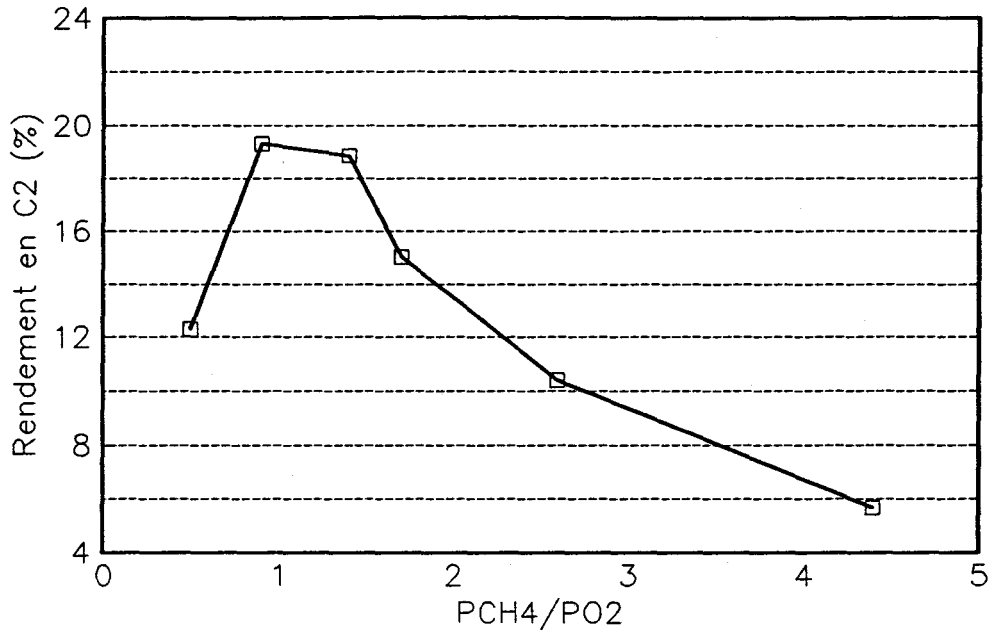


Figure 5 : Variation du rendement en C_2 en fonction du rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène.

8 - Conducteurs ioniques:

1 - Oxydes de bismuth et de vanadium purs:

$BiVO_4$ possède au delà de 528K une structure scheelite [6] qui consiste en polyèdres Bi-O et tétraèdres V-O réguliers. Cet oxyde ne remplit normalement pas la condition structurale exigée pour être un conducteur d'ions oxygène tel que le prévoient Ueda et coll. [7]. Malgré cela, on peut voir (tableau 11), que $BiVO_4$ pur offre à haute température en couplage oxydant du méthane une activité très proche de celle d'oxydes constitués en couches alternées tel que le $Bi_4V_2O_{11}$. Ceci implique qu'à haute température, $BiVO_4$ doit probablement présenter une certaine mobilité potentielle des oxygènes des couches, qui est effective au cours de la réaction catalytique. Cette idée est renforcée par les travaux de Lu et Steele qui observent, avec $BiVO_4$, une bonne conductivité à haute température [8].

Ceci n'est d'ailleurs pas réellement surprenant puisque l'analyse des spectres de diffraction aux rayons X montre, après tests, la présence simultanée de $BiVO_4$ et d'une phase γ-$Bi_4V_2O_{11}$. Cela signifie que la structure initiale de $BiVO_4$ subit quelques transformations

au cours des tests, qui permettent aux anions oxydes du réseau de diffuser. Ce qui explique que cet oxyde initialement de structure scheelite à basse température se révèle un solide capable de catalyser le couplage oxydant du méthane à haute température.

La structure de γ-$Bi_4V_2O_{11}$ est, quand à elle, le plus simple exemple des phases d'Aurivillius derivées des pérovskites [9] et contenant des lacunes d'oxygène. Une telle structure permet une grande mobilité des oxygènes comme l'ont prévu Buttrey et coll. [10]. Cette mobilité est très importante durant l'acte catalytique [11], et semble favorisée par des structures particulières tels que "rock salt", "pérovskite" et "pyrochlores" comme l'ont démontré Catlow et coll. [12] par simulation sur ordinateur.

A - Proportions relatives méthane-oxygène = 2

Conditions opératoires:

pression atmosphérique
temps de contact = 4,6 g.s.ml^{-1}

catalyseur	$BiVO_4$			$Bi_4V_2O_{11}$		
température (K)	923	973	1023	923	973	1023
conversion O_2 (%)	23,5	78,5	93	72	92	95
conversion CH_4 (%)	8,5	26,5	35	23	29	37
sélectivité (%)						
CO	19	14	12	22,5	19	17
CO_2	59	63	70	51	56	61
C_2H_6	7	10	10,8	11	12,3	12
C_2H_4	4,5	8,5	9	9	9,3	10
C_3	10,5	4,5	3,2	6,5	3,4	-
$P_{CH_4} / P_{C_2H_6}$	350	63	39	54,7	35,7	26
$P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$	1,65	1,2	1,2	1,24	1,37	1,25
rendement C_2 (%)	0,97	4,9	6,93	4,6	6,3	8,14

Tableau 11 : Résultats catalytiques sur $BiVO_4$ et $Bi_4V_2O_{11}$ en fonction de la température (rapport de pressions partielles de méthane et d'oxygène = 2).

Les résultats obtenus sont montrés (tableau 11). La conversion de l'oxygène augmente avec la température, comme elle augmente sur $BiVO_4$, mais cette conversion est nettement moindre sur ce dernier catalyseur, notamment à 923K. La conversion du méthane est moyenne à 923K (23%) et augmente également avec la température. A 1023K, la conversion du méthane est plus élevée que sur de nombreux oxydes basiques purs tels que MgO ou CaO [13], Sm_2O_3 [14] ou La_2O_3 [15], comparable à celle obtenue sur quelques oxydes dopés [13, 15] mais reste inférieure à celle obtenue sur quelques nouveaux solides qui peuvent mener jusqu'à 53% de conversion [16]. Mais on peut remarquer sur le tableau 11 que ce catalyseur apparait plus comme un catalyseur d'oxydation totale puisque la quantité de CO_x atteint une valeur proche de 80%.

B - Proportions relatives méthane-oxygène = 4

Conditions opératoires:

pression atmosphérique
temps de contact = 4,6 g.s.ml^{-1}

catalyseur	$BiVO_4$			$Bi_4V_2O_{11}$		
température (K)	923	973	1023	923	973	1023
conversion O_2 (%)	33	75	82	63	88	93
conversion CH_4 (%)	5	11,5	16,8	8,5	13,2	25
sélectivité (%)						
CO	11,2	11,4	13,6	10	10,5	11,5
CO_2	60	58	54,8	69	60	57
C_2H_6	11,7	13,3	15	5,2	12,8	14
C_2H_4	8,9	9,7	11,5	4	10,7	12,5
C_3	8,8	7,2	5,1	11,8	6	5
$P_{CH_4} / P_{C_2H_6}$	228	92	60	320	95,2	55
$P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$	1,24	1,37	1,32	1,28	1,2	1,12
rendement C_2 (%)	1	2,64	4,45	0,78	3,1	6,62

Tableau 12 : Résultats catalytiques sur $BiVO_4$ et $Bi_4V_2O_{11}$ en fonction de la température (rapport de pressions partielles de méthane et d'oxygène = 4).

On remarque aussi sur le tableau 11 que le rapport des pressions partielles de l'éthane et de l'éthylène est supérieur à l'unité, quelle que soit la température, sur les 2 solides. L'augmentation de la pression partielle en méthane (tableau 12) ne change pas grand chose aux évolutions des différents phénomènes observés précédemment, simplement il semble que la conversion en méthane et le rendement en C_2 soit inférieurs aux valeurs obtenues avec le rapport $P_{CH_4}/P_{O_2} = 2$.

Le tableau 13 ci-dessous résume la valeur du rapport des sélectivités de CO et CO_2 et des C_2 en fonction de la conversion du méthane. On peut constater que dans tous les cas, la quantité de CO_x formés est 3 à 4 fois plus importante que la quantité d'hydrocarbure.

P_{CH_4}/P_{O_2}		2			4		
température (K)		923	973	1023	923	973	1023
$BiVO_4$	conversion CH_4 (%)	8,5	26,5	35	5	11,5	16,8
	S_{CO_x}/S_{C_n}	3,5	3,3	3,6	2,4	2,3	2,16
$Bi_4V_2O_{11}$	conversion CH_4 (%)	23	29	37	8,5	13,2	25
	S_{CO_x}/S_{C_n}	2,77	3	3,5	3,7	2,39	2,17

Tableau 13 : Variation du rapport des sélectivités des CO_x et des C_2 en fonction de la conversion du méthane pour les catalyseurs purs ($BiVO_4$ et $Bi_4V_2O_{11}$),
(température et rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène variables).

2 - Oxydes mixtes de bismuth et vanadium dopés:

Ito et Lunsford ont montré que la substitution de quelques ions bivalents Mg^{2+} par des ions monovalents Li^+ dans le cristal d'oxyde de magnésium entraîne l'abandon de quelques électrons par le solide (pour respecter sa neutralité), ce qui a un effet bénéfique sur l'activité catalytique du catalyseur. Nous pouvions espérer que la substitution partielle du vanadium par des cations à valence inférieure dans le vanadate de bismuth $Bi_4V_2O_{11}$ entraînerait le même effet bénéfique. Il faut rappeler que cette substitution a une intéressante influence sur la structure du solide puisqu'elle permet de stabiliser, à haute température, une structure qui n'existe, pour le solide de base, qu'à des températures élevées [17], et de conserver ainsi une

conductivité appréciable. Parmi les BIMEVOX préparés (Me= Fe, Cu et Sr), le BICUVOX atteint, par exemple, à 510K une conductivité de $1.10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$. On peut affirmer que les nombreuses vacances en oxygène et le caractère désordonné de ces structures sont responsables de l'importante conductivité ionique [6, 18].

Les tableaux 14 à 16 donnent les résultats obtenus pour 2 rapports différents de P_{CH_4}/P_{O_2} dans la gamme de température 923-1023K sur respectivement $Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$, $Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$ et $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$.

A - dopés au fer:

1 - Etude en fonction du rapport des proportions relatives méthane-oxygène:

Conditions opératoires:

pression atmosphérique
temps de contact = 4,6 g.s.ml^{-1}

P_{CH_4}/P_{O_2}	2			4		
température (K)	923	973	1023	923	973	1023
conversion O_2 (%)	38	90	93	46	85	87
conversion CH_4 (%)	9,6	26,5	31,5	5,7	13	17
sélectivité (%)						
CO	23,6	15	11,7	10,6	12,6	14,7
CO_2	55,5	62	62,7	75	65	60
C_2H_6	6,8	12,5	14,1	2,4	8,2	12
C_2H_4	4,6	7,3	8,3	1,8	6,4	8,8
C_3	9,5	3,2	3,1	10,2	7,8	4,5
$P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$	301	45	31	1328	171	81
$P_{C_2H_6}/P_{C_2H_4}$	1,5	1,7	1,7	1,23	1,28	1,36
rendement C_2 (%)	1,1	5,25	7,05	0,23	1,9	3,53

Tableau 14 : Résultats catalytiques obtenus avec $Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$ en fonction de la température et du rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène.

On peut constater que les conversions en oxygène et en méthane augmentent avec la température, et que cette dernière conversion est plus faible pour $P_{CH_4}/P_{O_2} = 4$ comparé au rapport = 2. A température donnée, l'activité de BICUVOX est plus élevée que celle des 2 autres catalyseurs. Dans tous les cas, la quantité de CO_X formée reste importante et le rapport des sélectivités en CO_X et en C_2 est toujours compris entre 2 et 4 (tableau 17).

B - dopés au strontium:

1 - Etude en fonction du rapport des proportions relatives méthane-oxygène:

Conditions opératoires:

pression atmosphérique
temps de contact = 4,6 g.s.ml^{-1}

P_{CH_4}/P_{O_2}	2			4		
température (K)	923	973	1023	923	973	1023
conversion O_2 (%)	26	73	92,6	43	80	86
conversion CH_4 (%)	9,6	26	32,6	7	13,5	15,7
sélectivité (%)						
CO	20,7	14	12	6,4	8	15,7
CO_2	49	54,6	60	76	65	56
C_2H_6	9,4	13,1	14	3,3	11	12,5
C_2H_4	7,5	10	10,8	2,7	7,7	9,8
C_3	13,4	8,3	3,3	10,4	8,3	6
$P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$	193	47,5	29,8	941	124,5	85
$P_{C_2H_6}/P_{C_2H_4}$	1,25	1,33	1,41	1,2	1,42	1,28
rendement C_2 (%)	1,62	6	8,08	0,46	2,52	3,5

Tableau 15 : Résultats catalytiques obtenu avec $Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$ en fonction de la température et du rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène.

Les vanadates de bismuth dopés n'apparaissent donc pas comme étant meilleurs que le solide de base, probablement parce que l'effet bénéfique apporté par les additifs ne "joue plus" aux températures élevées auxquelles-activation de la liaison C-H oblige-doit être fait le couplage oxydant du méthane.

C - dopés au cuivre:

1 - Etude en fonction des proportions relatives méthane-oxygène:

Conditions opératoires:

pression atmosphérique
temps de contact = 4,6 g.s.ml^{-1}

P_{CH_4}/P_{O_2}	2			4		
température (K)	923	973	1023	923	973	1023
conversion O_2 (%)	55	93,5	94,3	66,1	86,4	87
conversion CH_4 (%)	17,8	32,8	39	8,7	11,5	17
sélectivité (%)						
CO	20	14	11,8	5,9	8,1	12,5
CO_2	56	57,6	60	85	76	66
C_2H_6	8	15,4	16,3	2	6,5	10,8
C_2H_4	7	8,2	11,9	1,46	4,8	8,2
C_3	8	4,2	-	5,6	4,6	2,5
$P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$	118	24,8	21	1068	220	90
$P_{C_2H_6}/P_{C_2H_4}$	1,24	1,8	1,36	1,3	1,34	1,28
rendement C_2 (%)	2,67	7,74	11	0,3	1,3	3,23

Tableau 16 : Résultats catalytiques obtenus avec $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ en fonction de la température et du rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène.

Enfin, si la substitution du vanadium par d'autres cations de valence inférieure n'a aucun rôle sur la conversion du méthane, on peut voir sur les tableaux 14 à 16 qu'elle joue un rôle non négligeable sur la sélectivité: sur $Bi_4V_2O_{11}$ (avec un rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène de 2), le rendement en C_2 est, à 1023K, le double de celui observé à 923K; sur BIMEVOX, il devient 5 fois plus élevé à 1023K comparé à celui de 923K.

P_{CH_4}/P_{O_2}		2			4		
température (K)		923	973	1023	923	973	1023
$Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$	conversion CH_4 (%)	9,6	26	32,6	7	13,5	19
	S_{CO_x}/S_{C_n}	2,3	2,2	2,5	5	2,7	2,53
$Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$	conversion CH_4 (%)	9,6	26,5	31,5	5,7	13	17
	S_{CO_x}/S_{C_n}	3,7	3,3	2,9	6	3,4	3
$Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$	conversion CH_4 (%)	17,8	32,8	39	8,7	11,5	17
	S_{CO_x}/S_{C_n}	3,3	2,6	2,5	10	5,2	3,65

Tableau 17 : Variation du rapport des sélectivités des CO_x et des C_2 en fonction de la conversion du méthane pour les catalyseurs substitués ($Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$, $Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$ et $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ (température et rapport des pressions partielles du méthane et d'oxygène variables).

Les rapports des pressions partielles de l'éthane et de l'éthylène sont constamment supérieurs à 1 (figure 6). Sur ces solides ioniques, l'éthylène apparait comme étant plus réactif que l'éthane. On remarque également que le rapport $P_{CH_4} / P_{C_2H_6}$ tend vers une limite au fur et a mesure que la conversion en méthane augmente (figure 7) confirmant ainsi ce qui sera discuté dans le dernier chapitre: les C_2 sont, quelles que soient les conditions expérimentales choisies (catalyseur, rapport P_{CH_4} / P_{O_2}, température, temps de contact, ..) plus réactifs que le méthane.

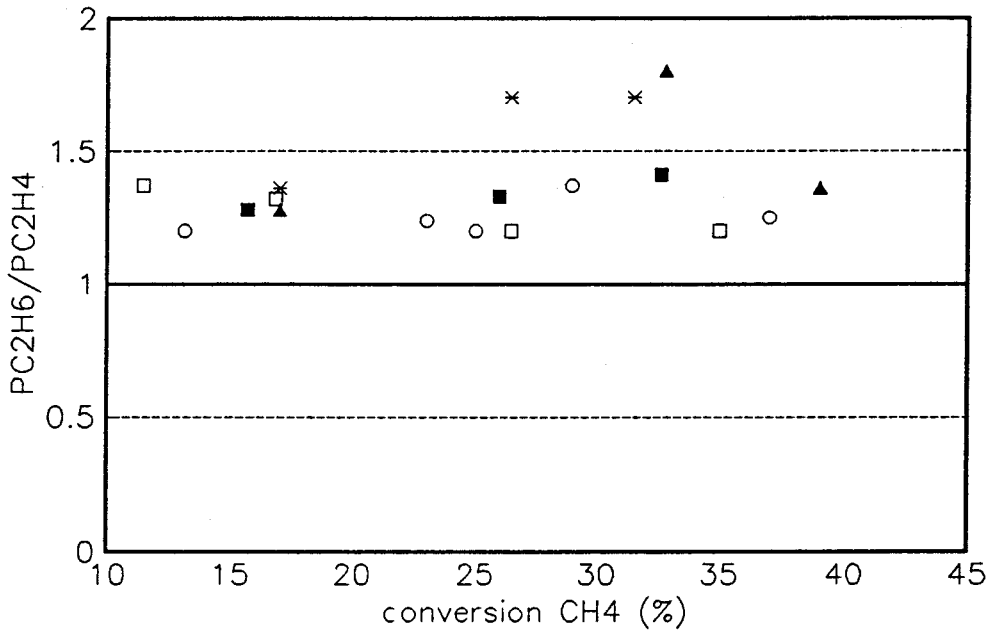


Figure 6 : Variation du rapport des pressions en sortie de l'éthane et de l'éthylène en fonction de la conversion du méthane((□)$BiVO_4$, (○)$Bi_4V_2O_{11}$ (✱)$Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$, (■)$Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$ et (▲)$Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$).

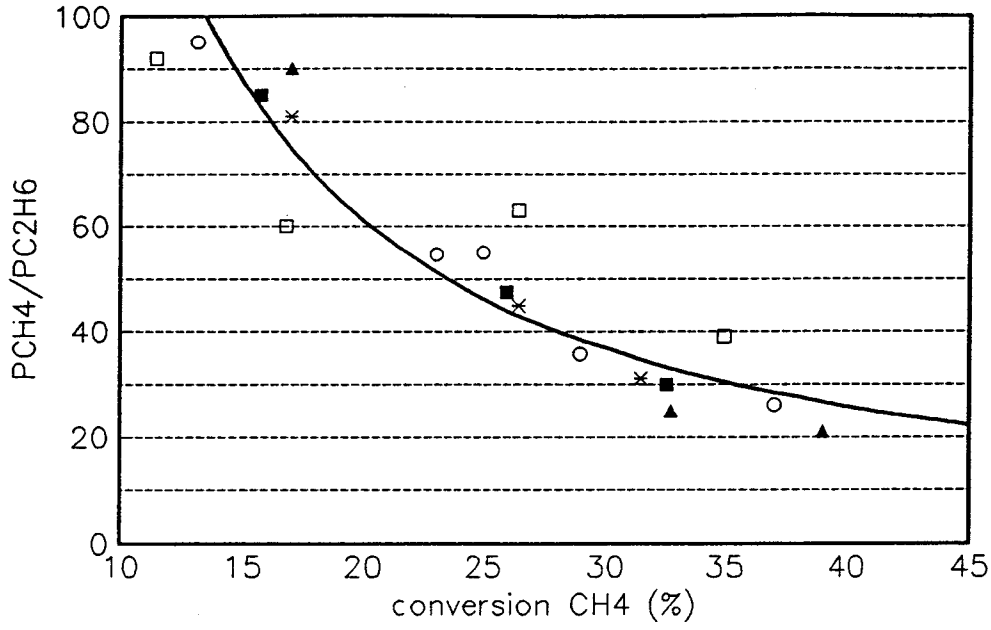


Figure 7 : Variation du rapport des pressions en sortie du méthane et d'éthane en fonction de la conversion du méthane((□)$BiVO_4$, (○)$Bi_4V_2O_{11}$ (✱)$Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$, (■)$Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$ et (▲)$Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$).

Références bibliographiques:

1. R. Burch et S. C. Tsang, *Appl. Catal.*, **65**, 1990, 259
2. K. Otsuka, Q. Liu et A. Morikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 586
3. K. Otsuka, K. Jinno et A. Morikawa, *J. Catal.*, **100**, 1986, 353
4. K. Otsuka et T. Komatsu, *Chem. Lett.*, 1987, 483
5. S. J. Korf, J. A. Roos, J. M. Diphoorn, R. H. J. Veehof, J. G. VanOmmen et J. R. H. Ross, *Catal. Today.*, **4**, 1989, 279
6. T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J. C. Boivin et G. Mairesse, *Solid state ionics*, **48**, 1991, 257
7. W. Ueda, K. Asakawa, C. L. Chen et R. K. Grasselli, *J. Catal.*, **81**, 1983, 489
8. T. Lu et B. C. H. Steele, *Solid state ionics*, **21**, 1986, 339
9. B. Aurivillius, *Ark.Kemi.*, **2**, 1950, 519
10. D. J. Buttrey, D. A. Jefferson et J. M. Thomas, *Phil. Mag.*, **53**, 1986, 897
11. E. S. R. Winter, *J. Chem. Soc. A*, 1986, 2889
12. C. R. A. Catlow, R. A. Jackson et J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1990, 7889
13. J. M. Deboy et R. F. Hicks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1988, 1577
14. K. D. Campbell, H. Zhang et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1988, 750
15. C. H. Lin, K. D. Campbell, J. X. Wang et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1986, 534
16. J. L. Dubois, M. Baisiaux et C. J. Cameron, *Chem.Lett.*, 1990, 967
17. M. F. Debreuille-gresse, thése (Lille)
18. F. Abraham, M. F. Debreuille-gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid state ionics*, **28-30**, 1988, 529; **40-41**, 1990, 934.

CHAPITRE IV

POTENTIEL DE SURFACE

La mesure du potentiel de surface donne directement les variations de la charge de la surface d'un catalyseur soumis à différents traitements (annexe 4). Le but de ce chapitre est de donner le principe de l'exploitation des mesures du potentiel de surface obtenues dans certaines conditions expérimentales (températures, pressions partielles des réactifs) et de dégager les informations utiles pour la compréhension du mécanisme catalytique.

I - ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE - ATMOSPHERE OXYGENE:

Les réactions d'oxydation catalytique des hydrocarbures par l'oxygène font intervenir des espèces adsorbées négativement (O_2^-, O^- et O^{2-}) [1, 2, 3]. L'adsorption de ces espèces se traduit par une variation importante du potentiel de surface qui devient plus négatif. Ces espèces existent à la surface des oxydes dans des domaines de température de plus en plus élevées au fur et à mesure que la charge par atome d'oxygène croit [2, 4, 5].

A - ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE:

Mode opératoire:

Pendant la mesure, le solide à étudier est placé sous flux d'argon en mélange avec l'oxygène, la température est augmentée par paliers, la réversibilité est vérifiée en faisant décroître la température ce qui indique un équilibre entre le mélange gazeux et la surface. La charge des espèces oxygène croît dans l'ordre O_2^-, O^- et O^{2-}. Le domaine d'existence de chaque espèce se traduit par un palier dans la courbe des variations du potentiel en fonction de la température. Entre chaque palier, un saut de potentiel apparait sur la courbe, ce qui indique un changement dans la nature de l'espèce adsorbée.

B - DETERMINATION DE LA NATURE DES ESPECES OXYGENE ADSORBEES:

Mode opératoire:

Chaque palier obtenu sur la courbe du potentiel à l'équilibre en fonction de la température, indique la prédominance d'une espèce oxygène, l'étude en fonction de la pression partielle d'oxygène à température constante permet d'identifier cette espèce. L'échantillon

est donc placé sous flux oxygène-argon à la température correspondant au palier. Les variations du potentiel de surface sont mesurées en fonction des pressions partielles d'oxygène.

La chimisorption ionique de l'oxygène est caractérisée par les équations suivantes:

$$(O_2)_g + e^- \Longleftrightarrow (O_2)^-_{ads} \quad (1)$$

$$(O_2)_g + 2\ e^- \Longleftrightarrow (2O)^-_{ads} \quad (2)$$

$$(O_2)_g + 4\ e^- \Longleftrightarrow (2O)^{2-}_{ads} \quad (3)$$

L'application de la loi de masse à l'équilibre (1) donne:

$$\frac{[O_2^-]}{P_{O_2}} = K'.\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \quad (4)$$

où:

V: représente le potentiel de surface

k: la constante de Boltzman.

A partir de cette dernière équation on déduit V:

$$V = \frac{kT}{e}\ \mathrm{Ln}\,P_{O_2} - \frac{kT}{e}\ \mathrm{Ln}[O_2^-] + constante \quad (5)$$

Selon le modèle d'adsorption proposé (annexe 4), on aura les deux relations suivantes:

$$V = a.[O_2^-] + V_o \qquad V = \frac{kT}{e}\ \mathrm{Ln}\,P_{O_2} - \frac{kT}{e}\ \mathrm{Ln}(V - V_o) + constante \quad (6)$$

$$V = b.[O_2^-]^2 + V_o \qquad V = \frac{kT}{e}\ \mathrm{Ln}\,P_{O_2} - \frac{kT}{2e}\ \mathrm{Ln}(V - V_o) + constante \quad (7)$$

Pour des valeurs de $(V - V_0)$ qui ne sont pas proches de zéro (recouvrement nul), les variations de $\mathrm{Ln}\,(V - V_0)$ seront négligeables devant celles de V. Le même raisonnement appliqué aux équilibres (2) et (3) nous conduit à l'équation générale suivante:

$$V = \frac{kT}{ne} \ \mathrm{Ln}\, P_{O_2} \ + \ constante \qquad (8)$$

n = nombre d'électrons échangés par molécule oxygène.

On peut donc à partir des variations du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène pour une température donnée, déterminer la valeur de n et par conséquent la nature de l'espèce oxygène adsorbée:

n=1 correspond à O_2^-

n=2 correspond à O^-

n=4 correspond à O^{2-}.

C - ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DES ESPECES OXYGENE:

Mode opératoire:

Avant chaque étude cinétique, le solide doit subir un traitement afin de désorber les espèces oxygène de la surface, le traitement sous argon à 773K permet de désorber une partie de l'oxygène chimisorbé sans réduire le réseau de l'oxyde. Les variations du potentiel de surface sont étudiées en fonction du temps.

Exploitation des résultats:

Comme dans le cas de toute étude cinétique, le but est de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au réactif et d'établir un mécanisme d'adsorption en fonction des cinétiques observées.

Dans le cas de la réaction:

$$O_2 \ + \ e^- \ ======> \ O_2^-$$

La vitesse de la formation de l'espèce O_2^- s'écrit:

$$\frac{d[O_2^-]}{dt} = K'.P_{O_2}.\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \qquad (9)$$

suivant la relation liant V à $[O_2^-]$, deux équations sont possibles:

$$V = a.[O_2^-] + V_o \qquad \frac{dV}{dt} = a.K'.P_{O_2}.\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \qquad (10)$$

$$V = b.[O_2^-]^2 + V_o \qquad \frac{dV}{dt} = 2.b^{1/2}.K.P_{O_2}.(V - V_o)^{1/2}.\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \qquad (11)$$

En négligeant les variations de $(V - V_o)^{1/2}$ devant celles de l'exponentielle, on aura la même équation de type Elovich:

$$\frac{dV}{dt} = A.K'.P_{O_2}.\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \qquad (12)$$

équation qui donne par intégration:

$$V = \frac{kT}{e}\ \mathrm{Ln}(t + t_o) - \frac{kT}{e}\ \mathrm{Ln}\, t_o \qquad (13)$$

avec

$$t_o = \frac{k.T.A}{e.K'.P_{O_2}}$$

D'une façon générale, l'équation cinétique d'adsorption d'une espèce oxygène chargée s'écrit:

$$\frac{dV}{dt} = A.K'.P_{O_2}^{\alpha}.\exp\left(-\beta\frac{eV}{kT}\right) \qquad (14)$$

- α est l'ordre de la réaction d'adsorption par rapport à l'oxygène
- β est le nombre d'électrons mis en jeu dans le mécanisme d'adsorption.

Si p est la pente de la droite $V = f(\ \mathrm{Ln}(t+t_o)\ )$, le rapport (kT/ep) vaut β.

L'ordre α est déterminé par l'une des deux façons suivantes:

a) soit la pression de l'oxygène est augmentée successivement quatre fois ou plus pendant l'adsorption, ce qui permet de tracer la droite:

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{dV}{dt}\right) + \beta\left(\frac{eV}{kT}\right) = f(\mathrm{Ln}\,P_{O_2})$$ dont la pente vaut α

b) soit on réalise une adsorption de l'oxygène pour chaque pression partielle choisie pour l'étude. On trace alors les valeurs de $\mathrm{Ln}(t+t_o)$ mesurées pour une même valeur particulière du potentiel en fonction de $\mathrm{Ln}\,P_{O_2}$.

II - ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE - ATMOSPHERE D'HYDROCARBURES:

La méthode utilisée permet de suivre les cinétiques des réactions du méthane, de l'éthane et de l'éthylène avec les espèces oxygène adsorbées à la surface. En général, on peut écrire:

$$Red + O_2^{n-} \xrightarrow{k_{Red}} \text{"}Produits\text{"} + ne^- \qquad \textbf{(15)}$$

La vitesse de cette réaction s'écrit:

$$v = -\frac{d[O_2^{n-}]}{dt} = k_{Red}.P_{Red}.[O_2^{n-}] \qquad \textbf{(16)}$$

Dans cette réaction, l'ion oxygène perd sa charge. Le potentiel de surface étant proportionnel à la concentration superficielle des espèces oxygène, la loi cinétique de variation du potentiel s'écrit:

$$-\frac{dV}{dt} = k_{Red}.P_{Red}.(V - V_\infty) \qquad \textbf{(17)}$$

équation qui par intégration donne:

$$\mathrm{Ln}(V_\infty - V) = -k_{HC}.P_{HC}.t + (\mathrm{Ln}(V_\infty - V_o) = constante) \quad (18)$$

Dans cette équation, V_∞ représente le potentiel de surface en absence des espèces oxygène adsorbées en surface et V_O le potentiel au temps t = 0.

III - ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE - MELANGE REACTIONNEL:

L'espèce oxygène intervenant à l'état stationnaire sous mélange réactionnel dépend des pressions partielles de l'oxygène et de l'hydrocarbure. Les variations observées peuvent être interprétées par un mécanisme d'oxydation et de réduction successives des sites superficiels [1, 2]:

$$Red + S_{ox} \xrightarrow{k_{Red}} \text{"}Produits\text{"} + S_{red} + ne^- \quad (19)$$

$$O_2 + S_{red} + ne^- \xrightarrow{k_{ox}} S_{ox} \quad (20)$$

où S_{ox} et S_{red} représentent le site superficiel respectivement oxydé et réduit.
Les vitesses respectives de chaque étape étant alors:

$$v_{Red} = k_{Red} \cdot P_{Red} \cdot [S_{ox}] \quad (21)$$

$$v_{ox} = k_{ox} \cdot P_{O_2} \cdot [S_{Red}].\exp\left(-\frac{neV}{kT}\right) \quad (22)$$

à l'état stationnaire, les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales:

$$v_{ox} = v_{red} \quad (23)$$

d'où;

$$V = \frac{kT}{ne} \mathrm{Ln}\frac{k_{ox}.P_{O_2}.[S_{Red}]}{k_{Red}.P_{Red}.[S_{ox}]} + constante \quad (24)$$

$$V = \frac{kT}{ne} \mathrm{Ln}\frac{P_{O_2}}{P_{Red}} + \left(\frac{kT}{ne} \mathrm{Ln}\frac{k_{ox}.S_{Red}}{k_{Red}.S_{ox}} \approx constante\right) \quad (25)$$

donc;

$$V = \frac{kT}{ne} \operatorname{Ln} \frac{P_{O_2}}{P_{Red}} + constante \qquad \textbf{(26)}$$

Pour vérifier cette hypothèse, les courbes représentant les variations de V en fonction de $\operatorname{Ln} P_{O_2}$ et $\operatorname{Ln} P_{Red}$ doivent être des droites de pentes égales à (kT)/(ne).

APPLICATIONS

I - Oxyde de Samarium: (Sm_2O_3)

1 - Etude des interactions surface - atmosphère oxygène:

Avant de passer à l'enregistrement du potentiel, notre solide a subi un traitement de standardisation qui a pour but de purger toutes les impuretés présentes sur l'échantillon. Ce traitement consiste en un chauffage à 773K sous argon pur pendant 3 heures. La valeur du potentiel est alors reproductible. On a introduit l'oxygène avec une pression de 0,05 atm. Après stabilisation de la valeur du potentiel, on étudie les variations en fonction de la température. Cette étude est présentée en figure 1.

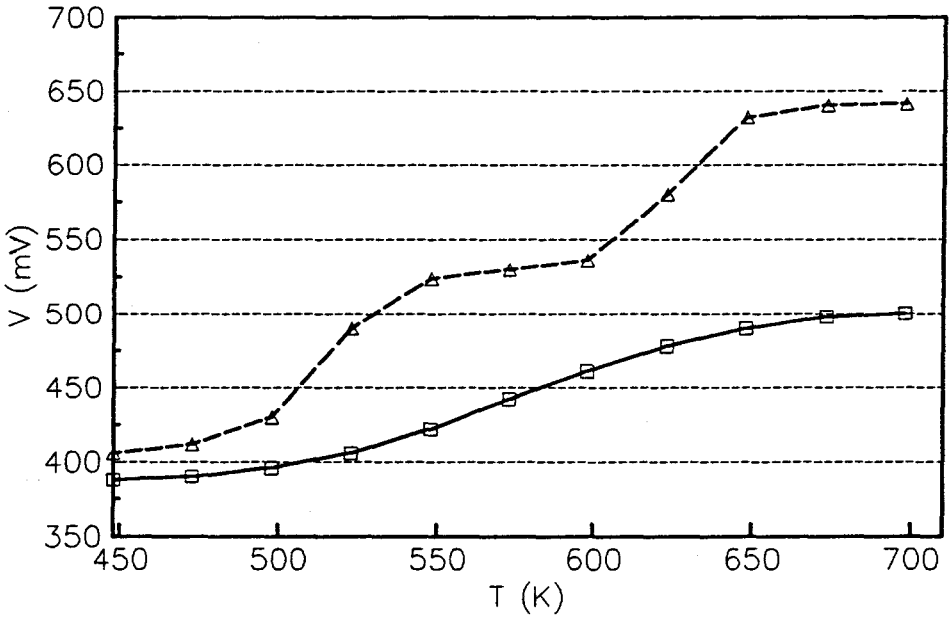


Figure 1 : Variation du potentiel de surface en fonction de la température sur l'oxyde de samarium
(□) P_{Ar} = 1 atm , (△) P_{Ar} = 0,95 atm et P_{O_2} = 0,05 atm

On remarque figure 1 l'existence de trois régions où le potentiel reste pratiquement constant: 423-503K; 543-603K; >633K. Entre ces régions, le potentiel augmente rapidement, la surface devient plus négative quand la température augmente. Dans cette figure, la variation du potentiel de surface en fonction de la température est similaire en montée et en descente, ce qui montre que la surface est en équilibre avec le mélange gazeux.

A - Nature des espèces oxygène adsorbées:

Pour chaque domaine de température correspondant à un palier, l'étude du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène à été effectuée. Le tableau ci-dessous résume cette étude:

température (K)	n = (kT/ep)	espèce oxygène
T = 453	0,86	O_2^-
T = 543	2	O^-
T = 633	3,7	O^{2-}

Tableau 1 : Détermination des espèces oxygène en fonction de la température sur l'oxyde de samarium.

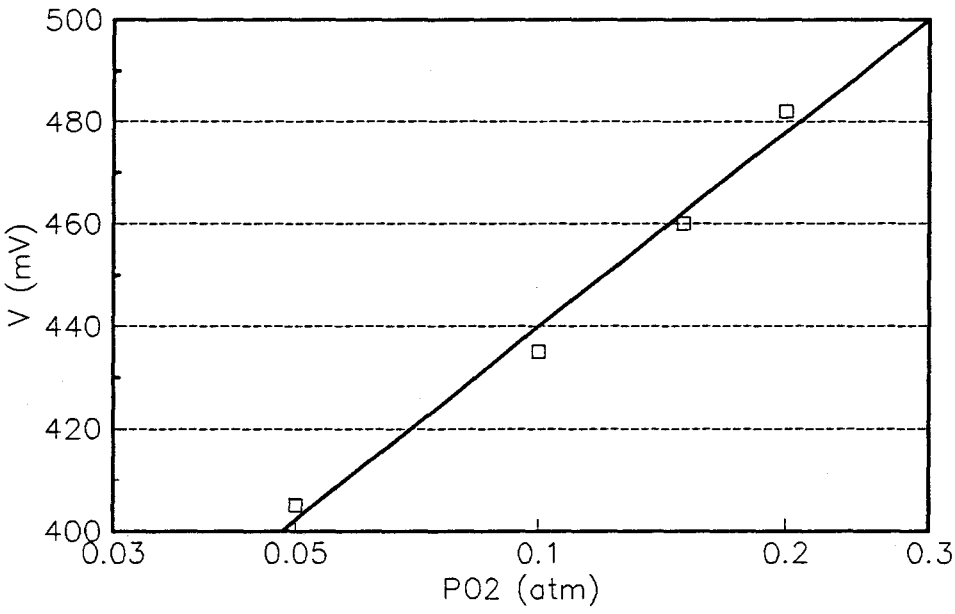


Figure 2 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction de la pression d'oxygène (T = 453K).

Dans les domaines de températures où le potentiel présente un plateau, les variations sont proportionnelles au logarithme de la pression d'oxygène selon:

température (K)	loi de variation
453	$V = \frac{kT}{e} \operatorname{Ln} P_{O_2}$
453 < T < 543	$V = \frac{kT}{2e} \operatorname{Ln} P_{O_2}$
T > 633	$V = \frac{kT}{4e} \operatorname{Ln} P_{O_2}$

Tableau 2 : Loi de variation du potentiel en fonction du domaine de température sur l'oxyde de samarium.

B - Etude des cinétiques d'adsorption des espèces oxygène:

Pour cette étude, l'échantillon est chauffé à 773K sous flux d'argon pur, une fois le potentiel reproductible, on diminue la température à la valeur désirée. Cette étude consiste à déterminer le nombre d'électrons mis en jeu pendant le processus d'adsorption. La figure 3 représente la variation du potentiel de surface en fonction du temps.

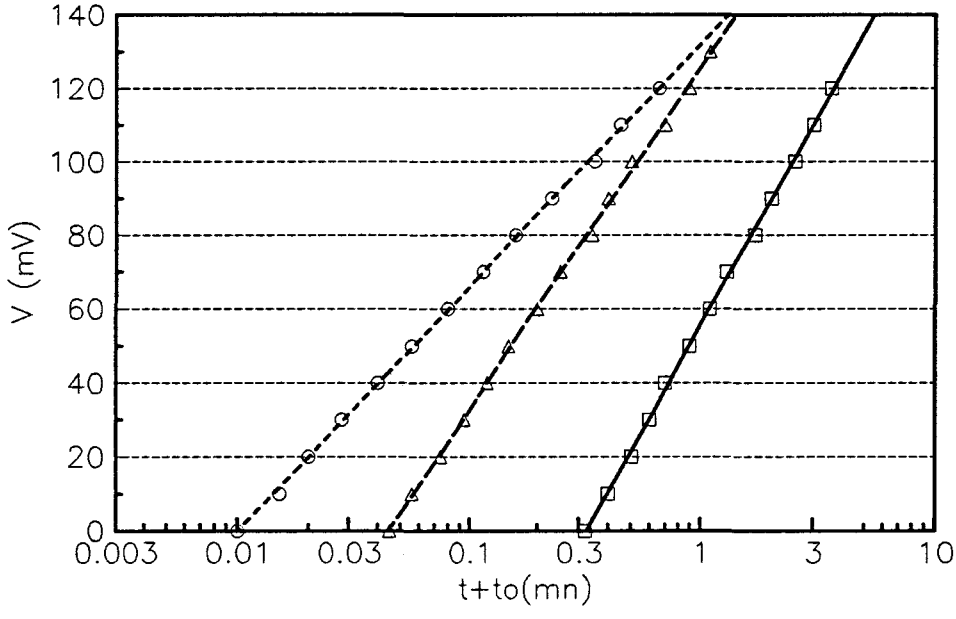


Figure 3 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction du temps (□)T = 453K, (△)T = 543K et (○)T = 633K.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude cinétique.

température (K)	453	543	633
nature de l'espèce oxygène	O_2^-	O^-	O^{2-}
nombre d'électrons mis en jeu (β)	0,8	1,2	1,9
ordre de la réaction (α)	0,8	1,2	0,6
cinétique d'adsorption	$K'.P_{O_2}.\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$	$K''.P_{O_2}.\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$	$K'''.P_{O_2}^{0.5}.\exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$

Tableau 3 : Détermination de la cinétique d'adsorption à différents températures.

Du tableau 3, on remarque que les lois cinétiques d'adsorption aux deux températures (453K, 543K) sont les mêmes. Cette similitude signifie que la vitesse de formation des espèces O_2^- et O^- est la même et l'étape limitante est identique. Cependant, à des températures supérieures à 633K, la cinétique d'adsorption varie et par conséquent l'étape limitante de formation de l'espèce O^{2-} n'est pas identique.

1 - Températures inférieures à 453K:

La loi cinétique trouvée est:

$$\frac{dV}{dt} = K'.P_{O_2}.\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

A cette température, la loi cinétique trouvée correspond au mécanisme suivant:

$$(O_2)_g + e^- \Longrightarrow (O_2)^-_{ads}$$

En appliquant la loi d'action de masse à l'équilibre (a), on obtient:

$$\frac{[O_2^-]}{P_{O_2}} = K_1 . \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

$$\frac{d[O_2^-]}{dt} = K_1 . \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

$$\frac{dV}{dt} = A . \frac{d[O_2^-]}{dt} = A . K_1 . \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

loi trouvée expérimentalement avec, $K' = A.K_1$

2 - Températures comprises entre 453K et 543K:

La loi cinétique trouvée est:

$$\frac{dV}{dt} = K'' . P_{O_2} . \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

Dans ce domaine de température la loi cinétique trouvée correspond au mécanisme suivant:

$$O_2 + e^- \text{ ======> } O_2^-$$
$$O_2^- + e^- \text{ ======> } 2O^-$$

Dans ce domaine de température, l'étape déterminante est également la formation de l'espèce O_2^-. Le transfert du deuxième électron vers l'espèce O_2^- pour créer les espèces O^- se produit à la même vitesse.

3 - Températures supérieures à 633K:

La loi cinétique trouvée est:

$$\frac{dV}{dt} = K''' . P_{O_2}^{0,5} . \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

Le mécanisme proposé à ces températures est le suivant:

$$O_2 + e^- \;<=====>\; O_2^-$$
$$O_2^- + e^- \;<=====>\; 2O^-$$
$$O^- + e^- \;=====>\; O^{2-}$$

Par application de la loi d'action de masse aux équilibres précédents, on aura:

$$K_1 = \frac{[O_2^-]}{P_{O_2}.\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)}$$

$$K_2 = \frac{[O^-]^2}{[O_2^-].\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)} = \frac{[O^-]^2}{K_1.P_{O_2}.\exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)}$$

d'où

$$v = k_3.[O^-].\exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) = k_3.\sqrt{K_1.K_2}.P_{O_2}^{0.5}.\exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

ce qui correspond à la loi trouvée expérimentalement, avec $K''' = A.\sqrt{K_1.K_2}$

2 - Etude des interactions surface - atmosphère d'hydrocarbure:

Les cinétiques de variation du potentiel de surface en fonction du temps pour le méthane, éthane et éthylène sont représentées sur la figure 4. Comme le montre cette figure, l'adsorption de l'éthane et celle de l'éthylène sont très rapides et ne peuvent pas être étudiées sous la forme intégrée et seule l'adsorption du méthane peut être étudiée sous cette dernière forme. Ceci montre que les réactions des C_2H_6 et C_2H_4 avec les espèces de surface sont beaucoup plus rapides que celle du méthane à la température de 543K. Nous avons représenté sur la figure 5, les variations de Ln $(V_\infty - V)$ en fonction du temps d'introduction du méthane avec une pression de 0,05 atm et une température de 543K. La valeur de la constante de vitesse trouvée est de l'ordre de 14,4 $atm^{-1}.min^{-1}$.

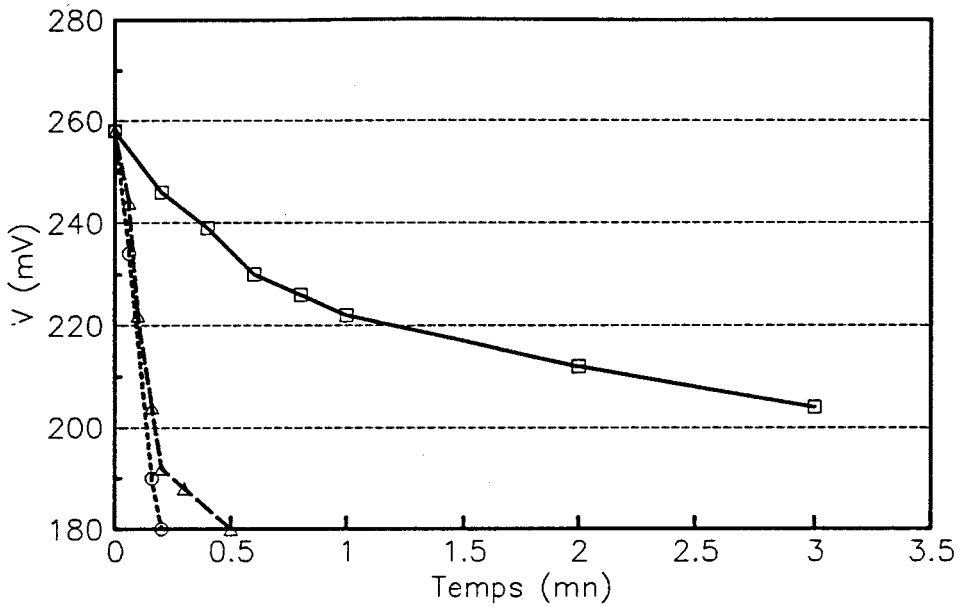


Figure 4 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction du temps sous atmosphère d'hydrocarbure (P_{HC} = 0,05 atm), (□)CH_4, (△)C_2H_6 et (○)C_2H_4.

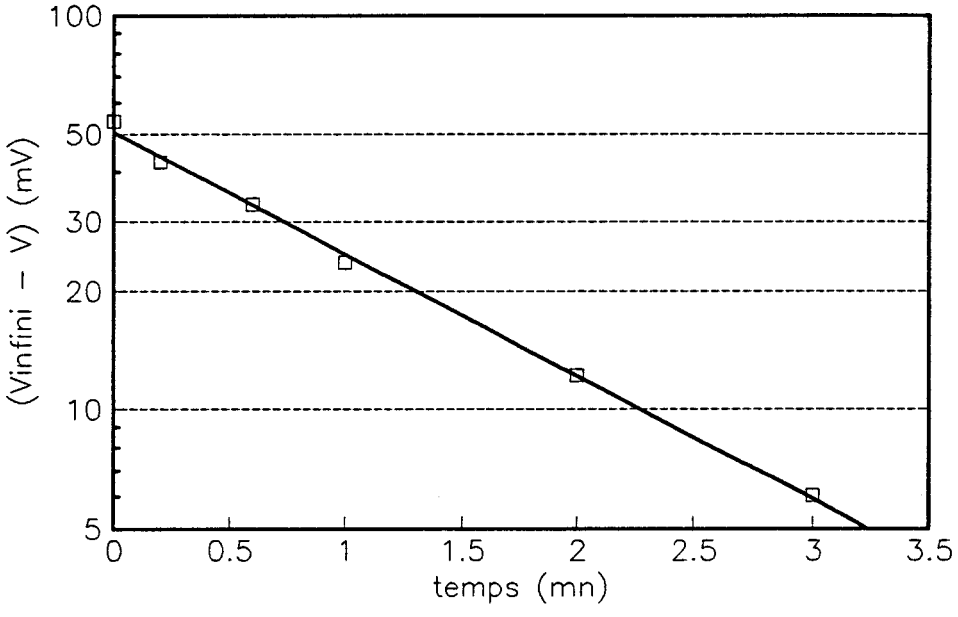


Figure 5 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction du temps (P_{CH_4} = 0,05 atm, T = 543K).

A - Etude en fonction de la température:

1 - Energie d'activation:

Mode opératoire:

Le traitement consiste en un chauffage sous oxygène pur à 773K. Une fois le potentiel stable, on purge l'oxygène par l'argon. Quand le potentiel est constant, on ajuste la température à la valeur désirée. Lorsque le potentiel est reproductible, on introduit le méthane et on mesure la vitesse de réduction grâce à la pente de la tangente à la courbe V = f (temps). Les vitesses sont mesurées pour la même valeur du potentiel. L'expérience est reproduite à différentes températures. Il est possible alors de tracer les variations de la vitesse de réduction en fonction de l'inverse de la température (figure 6). On obtient une droite dont la pente permet de déduire l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation de la réaction du méthane avec les espèces oxygène de surface est de 20 Kcal.mol^{-1}.

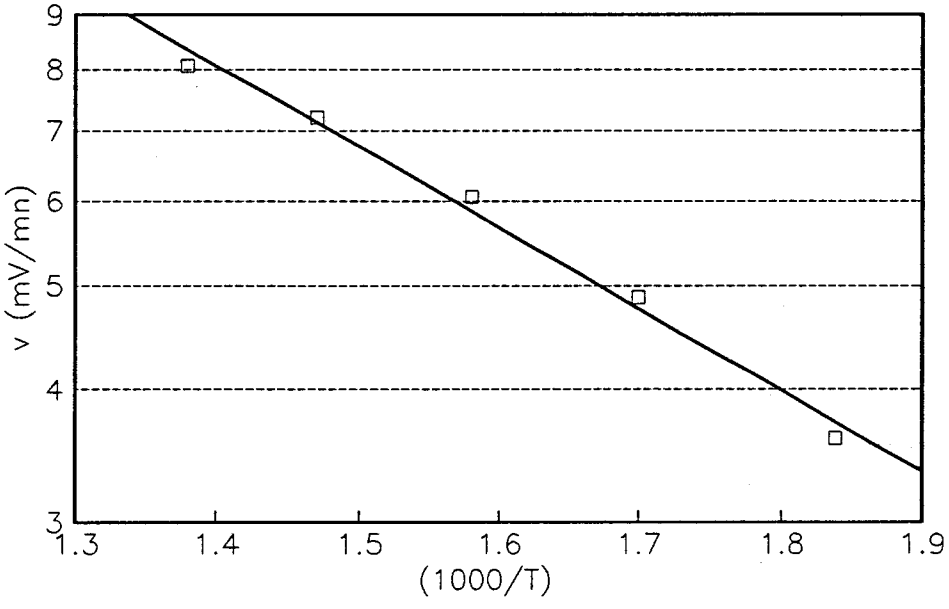


Figure 6 : Variation de la vitesse de réduction (mV/mn) en fonction de $10^{+3}/T$ (K^{-1}) sur l'oxyde de samarium.

2 - Rapport des constantes de vitesses de l'éthane et du méthane:

Mode opératoire:

L'échantillon subit un traitement de standardisation qui consiste en un chauffage à 773K sous oxygène seul, lorsque la valeur est reproductible, l'oxygène est remplacé par l'argon. Quand le potentiel est stable, on amène la température à la valeur désirée, on introduit le méthane et on mesure la vitesse de réduction. Une fois le potentiel stable, on réoxyde sous mélange argon-oxygène. On coupe l'oxygène et on envoie l'éthane. Le tableau suivant résume le rapport des constantes de vitesse du méthane et d'éthane à différentes températures obtenues pour les mêmes valeurs du potentiel.

température (K)	$k_{C_2H_6}/k_{CH_4}$
813	9,5
853	8
885	7,5

Tableau 4 : Valeurs du rapport des constantes de vitesse de l'éthane et du méthane en fonction de la température obtenues sur l'oxyde de samarium.

On remarque sur le tableau 4 que l'éthane réagit environ huit fois plus rapidement que le méthane et que le rapport des réactivités de l'éthane et du méthane diminue légèrement lorsque la température croît.

3 - Etude des interactions surface - mélange réactionnel:

A - Etude en fonction de la température:

Mode opératoire:

Avant toute mesure, on effectue un traitement de standardisation qui consiste en un chauffage à 773K sous flux d'argon pur jusqu'à stabilisation de la valeur du potentiel, puis l'oxygène est introduit dans le flux d'argon avec une pression de 0,05 atm. Lorsque le

potentiel est stable, on introduit le méthane avec une pression égale à celle de l'oxygène. Quand il y a reproductibilité, on refroidit à la température de 523K et on augmente la température par palier de 50°C.

La figure 7 représente les variations du potentiel de surface sous mélange d'argon et d'oxygène, et sous mélange réactionnel avec un rapport des pressions partielles d'oxygène et du méthane de 1.

On remarque que:

- les variations obtenues sous mélange réactionnel lorsque la température croît et décroît sont proches l'une de l'autre ce qui indique que la surface est en état stationnaire avec la phase gaz.
- la valeur du potentiel sous mélange réactionnel est inférieure à celle sous oxygène-argon, la surface est réduite, ce qui démontre la réaction du méthane avec les espèces oxygène chargées négativement adsorbées sur la surface.

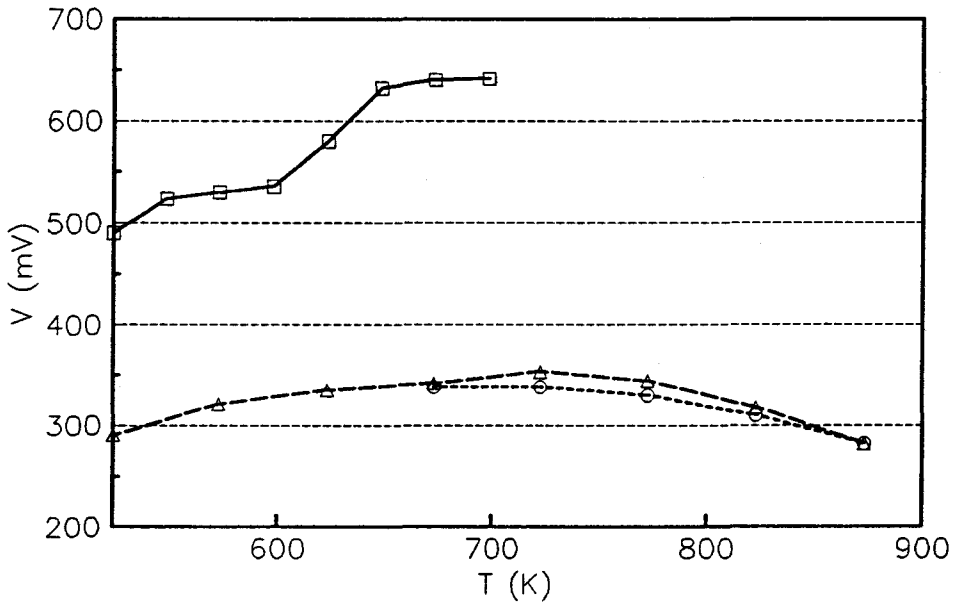


Figure 7 : Variation du potentiel de surface en fonction de la température sur l'oxyde de samarium.

(□) potentiel de surface sous mélange argon-oxygène (pression d'oxygène = 0,05 atm)

(△) potentiel de surface sous mélange réactionnel (argon-oxygène-méthane avec un rapport de pression partielle du méthane et d'oxygène de 1)

(△) potentiel de surface sous mélange réactionnel (température croissante)

(○) potentiel de surface sous mélange réactionnel (température décroissante).

B - Nature des espèces oxygène intervenant dans le mélange réactionnel:

BU LILLE

Par référence a la figure 7 représentant les variations du potentiel en fonction de la température du mélange réactionnel, on remarque un palier de potentiel dans la région de température (543-633K) et à des températures supérieures, le potentiel diminue, la surface devient plus réduite.

La figure 8 représente la variation du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène, la pression du méthane étant maintenue constante. Cette variation est proportionnelle au logarithme de la pression d'oxygène.

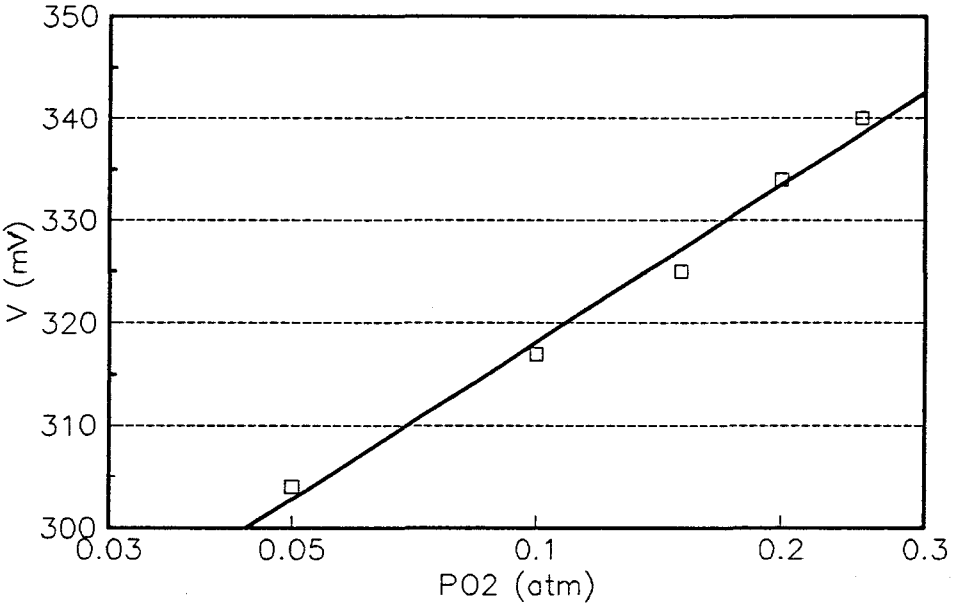


Figure 8 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction de la pression d'oxygène en mélange réactionnel (T = 543K, P_{CH_4} = 0,05 atm = constante).

L'étude suivante consiste à déterminer le domaine et la nature d'existence des espèces oxygène réactives. Nous avons résumé dans le tableau 5 la nature des espèces oxygène intervenant dans chaque domaine de température. On remarque deux domaines de températures; le premier inférieur à 633K domaine d'existence de l'espèce O^- et le deuxième à T>723K où l'espèce intervenant est O^{2-}. On remarque par ailleurs que l'introduction du méthane sur la surface modifie la nature de l'espèce (c.a.d qu'à 633K et sous mélange argon-oxygène, l'espèce oxygène est O^{2-} mais avec le méthane cette espèce est obtenue à plus haute températures (723-813K).

température (K)	543	633	723	813
pente (mV)	0,023	0,028	0,019	0,0185
espèce oxygène	O^-	O^-	O^{2-}	O^{2-}

Tableau 5 : Détermination des espèces oxygène en fonction de la température dans le mélange réactionnel sur l'oxyde de samarium.

Nous avons reproduit sur la figure 9 les variations du potentiel de surface en fonction de l'hydrocarbure introduit dans le mélange (oxygène-argon). Avant cette introduction, l'échantillon est placé sous flux d'argon pur à 773K, l'oxygène est introduit dans le flux d'argon. Le potentiel augmente et se stabilise après environ 30 minutes. L'hydrocarbure est ensuite envoyé avec la même pression que celle de l'oxygène (rapport $O_2/HC = 1$). Sur cette figure sont représentés les différents niveaux de potentiel sous méthane, éthane et éthylène à 543K. Sous méthane, le niveau est supérieur à celui en présence de l'éthane et l'éthylène ce qui implique que sous méthane, la surface est beaucoup plus oxydée que sous éthane ou éthylène.

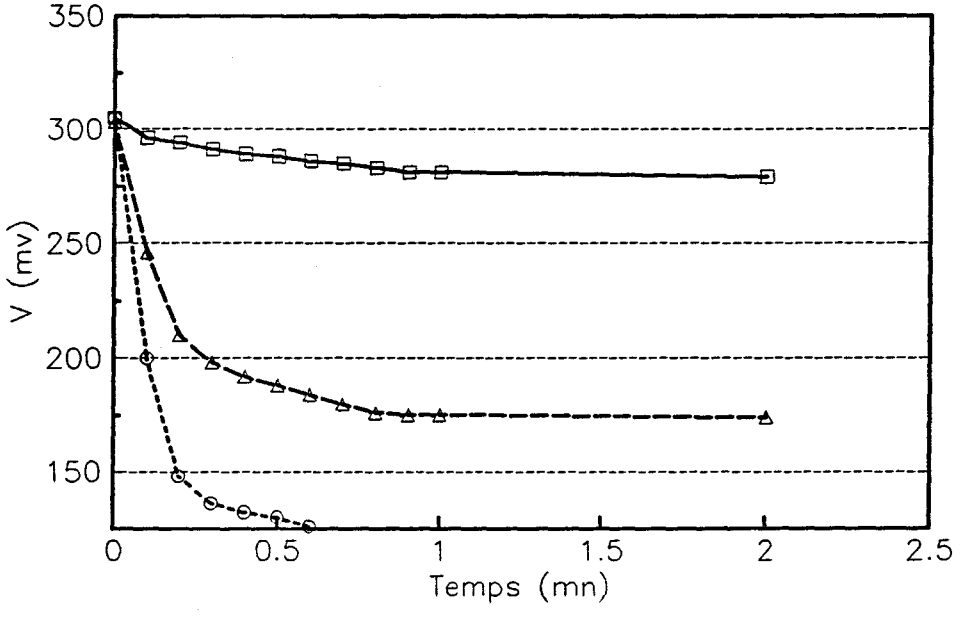


Figure 9 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction du temps de réduction du mélange réactionnel ($Ar+O_2+HC$) avec $P_{O_2}/P_{HC} = 1$ et T = 543K,
(□) CH_4, (△)C_2H_6 et (○)C_2H_4.

C - Mécanisme de l'oxydation du méthane:

Dans le cas de l'oxygène, la cinétique de décroissance du potentiel par introduction du méthane sur une surface oxydée suit une loi de LANGMUIR:

$$\mathrm{Ln}(V_\infty - V) = -k_{CH_4}.P_{CH_4}.t + constante$$

montrant que le méthane attaque les espèces oxygène superficielles soit:

$$CH_4 + [O_2^{n-}] \Longrightarrow \text{"}Produits\text{"} + ne^-$$

1 - Températures inférieures à 633K:

L'étude des variations du potentiel de surface en fonction de la pression partielle d'oxygène et du méthane, conduisant à n = 2 (tableau 5), l'équation (26) devient:

$$V = \frac{kT}{2e} \mathrm{Ln}\frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}} + constante$$

Dans ce domaine de température, l'étude de la nature de l'espèce oxygène adsorbée sur la surface montre que c'est le O^- qui intervient. L'attaque de cette espèce O^- par le méthane conduirait au mécanisme suivant, dans le cas du mécanisme de l'oxydation, deux équations sont possibles:

oxydation:

$$O_2 + 2e^- \xrightarrow{k_{ox}} 2\ O^-$$

ou

$$O_2 + e^- \Longleftrightarrow O_2^-$$

$$O_2^- + e^- \Longrightarrow 2\ O^-$$

réduction:

$$CH_4 + O^- \xrightarrow{k_{red}} \text{"Produits"} + e^-$$

Les vitesses d'oxydation et de réduction sont les suivantes:

$$v_{ox} = k_{ox}.P_{O_2}.\exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

$$v_{Red} = k_{Red}.P_{CH_4}.[O^-]$$

A l'état stationnaire, $v_{red} = 2\ v_{ox}$

$$v = 2v_{ox} = v_{red} = 2k_{ox}.P_{O_2}.\exp\left[-\frac{2eV}{kT}\right] = k_{red}.P_{CH_4}.[O^-]$$

en négligeant la concentration de O^- devant la valeur de V, l'équation obtenue est:

$$V = \frac{kT}{2e}\ \mathrm{Ln}\frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}} + constante$$

cette loi vérifie celle trouvée expérimentalement (tableau 6), ce qui signifie que dans le domaine des températures inférieures à 633K, l'espèce active intervenant dans l'oxydation du méthane par l'oxygène est O^-.

2 - Températures supérieures à 723K:

L'étude des variations du potentiel de surface en fonction de la pression partielle de l'oxygène et du méthane conduisent à n = 4 (tableau 5), l'équation (26) devient:

$$V = \frac{kT}{4e}\ \mathrm{Ln}\frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}} + constante$$

Un mécanisme rendant compte de cette équation serait:

oxydation $\quad O_2 + 4e^- \xrightarrow{k_{ox}} 2O^{2-}$

réduction $\quad CH_4 + O^{2-} \xrightarrow{k_{red}} \text{"Produits"} + 2e^-$

Les vitesses d'oxydation et de réduction sont les suivantes:

$$v_{ox} = k_{ox}.P_{O_2}.\exp\left(-\frac{4eV}{kT}\right)$$

$$v_{Red} = k_{Red}.P_{CH_4}.[O^{2-}]$$

en suivant le même raisonnement que précédemment, on obtient l'équation suivante:

$$V = \frac{kT}{4e} \operatorname{Ln}\frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}} + constante$$

Cette loi vérifie celle trouvée expérimentalement (tableau 6), ce qui signifie que dans le domaine des températures supérieures à 723K, l'espèce active intervenant dans l'oxydation du méthane est O^{2-}.

L'équation de formation des espèces O^{2-} écrite dans ce mécanisme impose le transfert de 4 électrons simultanément, ce qui n'est pas une étape élémentaire. Une possibilité de mécanisme d'oxydation serait le transfert des électrons par paires selon:

$$O_2 + 2\ e^- \rightleftharpoons O_2^{2-}$$

$$O_2^{2-} + 2\ e^- \longrightarrow 2\ O^{2-}$$

Nous avons résumé dans le tableau 6 les différentes mesures concernant la variation du potentiel de surface en fonction de la pression de l'oxygène, du méthane et du rapport des pressions partielles de l'oxygène et du méthane.

Mesures expérimentales:

température (K)	variations étudiées	P_{O_2} (atm)	P_{CH_4} (atm)	$\frac{kT}{ne}$
543K < T < 633K	$V = f(\mathrm{Ln}\, P_{O_2})$	-	0,05	$\frac{kT}{2e}$
	$V = f(\mathrm{Ln}\, P_{CH_4})$	0,05	-	
	$V = f\left(\mathrm{Ln}\frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}}\right)$	-	-	
723K < T < 813K	$V = f(\mathrm{Ln}\, P_{O_2})$	-	0,05	$\frac{kT}{4e}$
	$V = f(\mathrm{Ln}\, P_{CH_4})$	0,05	-	
	$V = f\left(\mathrm{Ln}\frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}}\right)$	-	-	

Tableau 6 : Différentes mesures représentant les variations du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction du logarithme des pressions d'oxygène et du méthane.

Les variations du potentiel de surface en fonction de la pression du méthane et du rapport de pression d'oxygène et du méthane sont tracées sur les figures (10, 11).

Les figures 12, 13 et 14 représentent les variations du potentiel en fonction de la pression d'oxygène, de la pression du méthane et du rapport des pressions partielles de l'oxygène et du méthane. Ces courbes nous donnent une pente égale à kT/4e.

Conclusion:

Dans le cas du mélange réactionnel, cette étude confirme la présence à deux zones de températures, deux espèces bien distinctes (O^-, O^{2-}). Elle confirme entre autres que la dimérisation oxydante du méthane en éthane et éthylène se produit par l'intermédiaire des espèces O^{2-} à des températures supérieure à 723K.

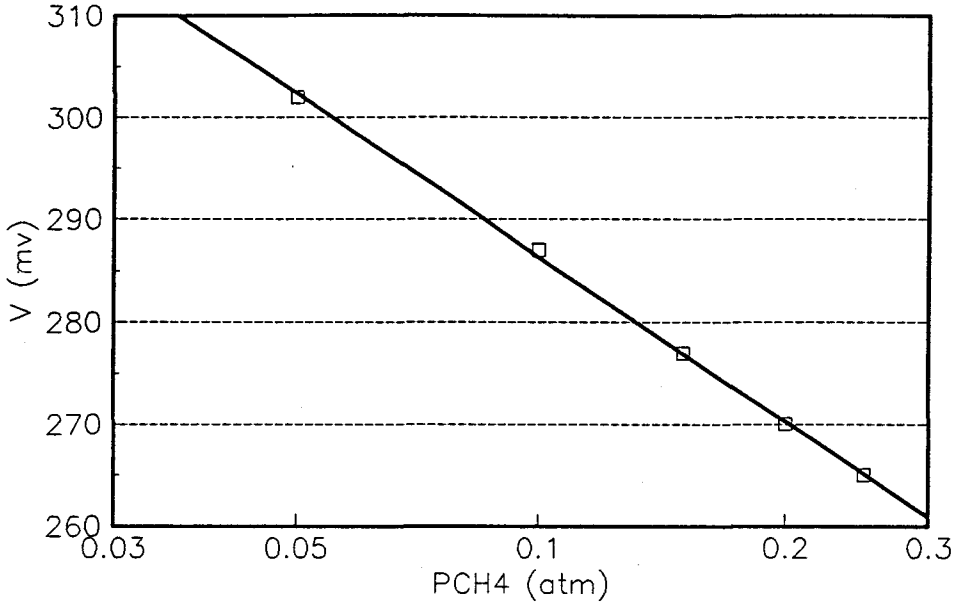


Figure 10 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction de la pression du méthane en mélange réactionnel (T = 543K , P_{O_2} = 0,05 atm = constante).

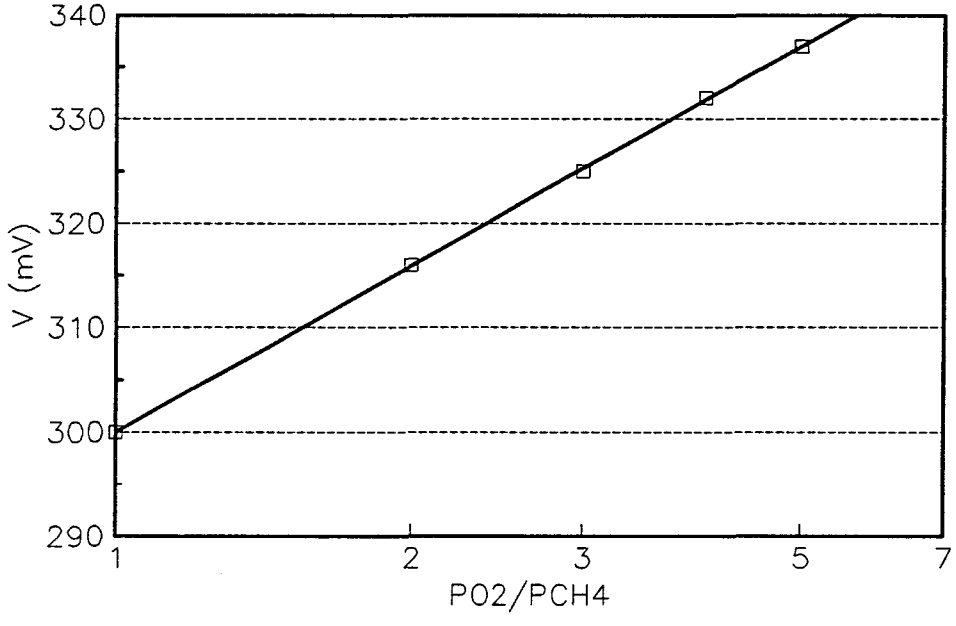


Figure 11 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction du rapport des pressions de l'oxygène et du méthane, T = 543K.

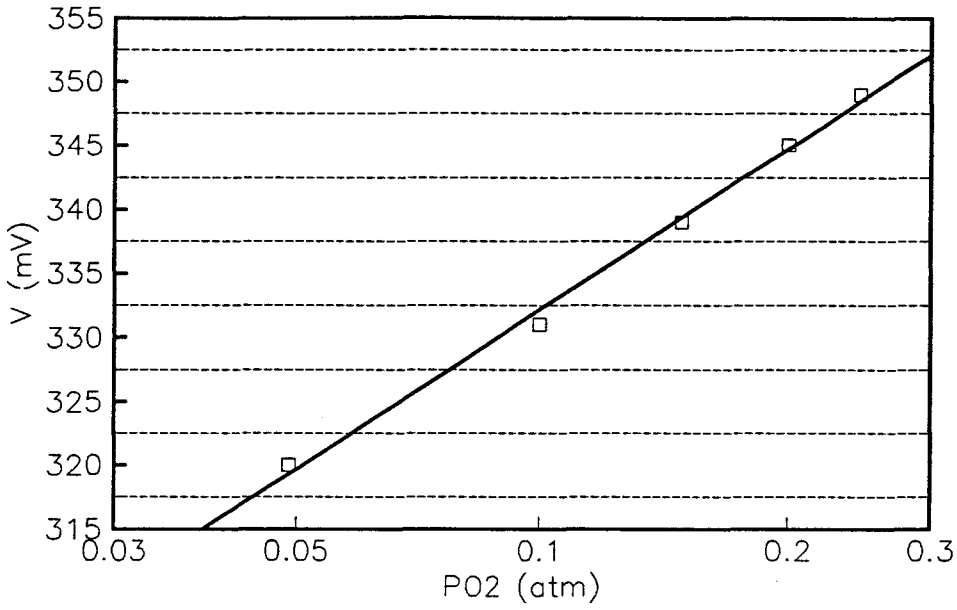


Figure 12 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction de la pression d'oxygène (pression du méthane = 0,05 atm = constante), T = 813K.

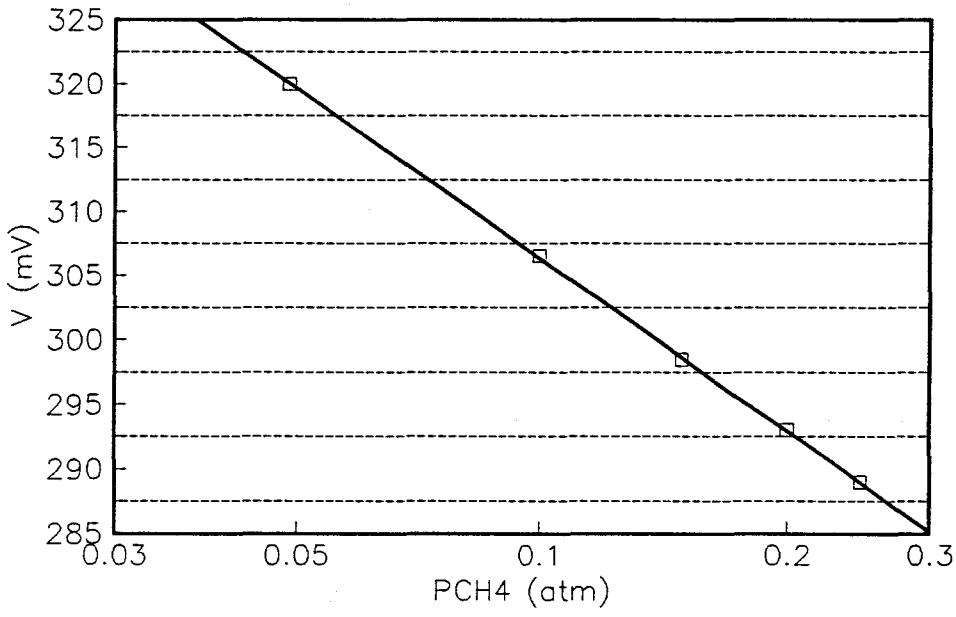


Figure 13 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction de la pression de méthane (pression d'oxygène = 0,05 atm = constante), T = 813K.

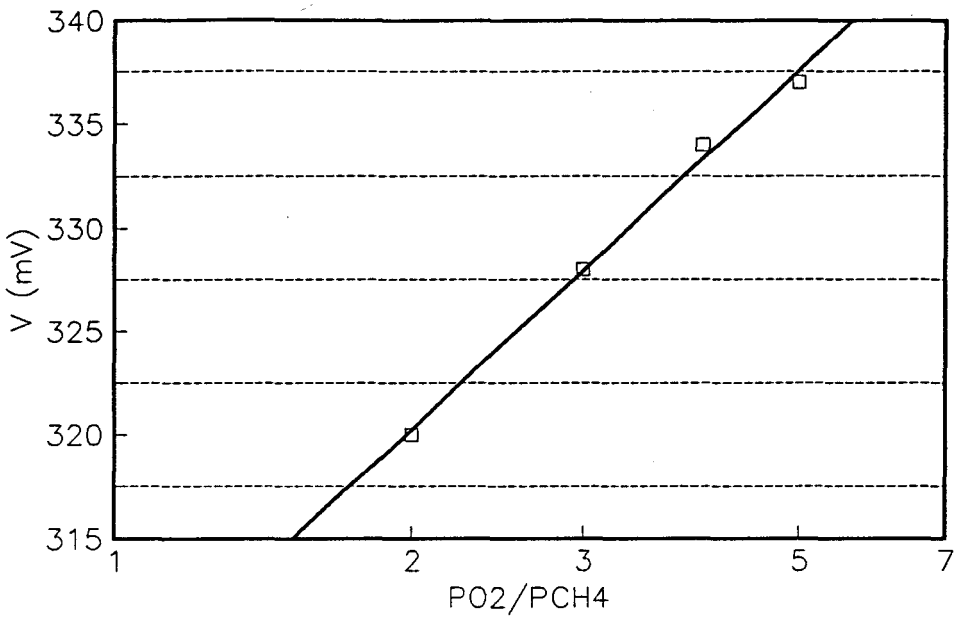


Figure 14 : Variation du potentiel de surface sur l'oxyde de samarium en fonction du rapport des pressions partielles de l'oxygène et du méthane, T = 813K.

II - Autres systèmes: silice et oxyde de zirconium dopé au calcium (SiO_2 et Ca/ZrO_2):

Ces systèmes agissent de la même manière que l'oxyde de samarium. Les mêmes études ont été réalisées sur ces systèmes, nous ne donnerons que les résultats.

A - Silice (SiO_2):

1 - Etude en fonction de la pression d'oxygène et de la température:

Les variations du potentiel de surface en fonction de la température obtenues par chauffage et refroidissement sont reproductibles ce qui montre qu'un équilibre entre la surface et la phase gaz est obtenu, cette courbe présente deux paliers de potentiel: le premier à des températures comprises entre 393K et 473K et le deuxième à températures supérieures à 533K. Le tableau 7 résume le domaine d'existence des espèces oxygène et la loi de variation du potentiel en fonction de la pression d'oxygène qui est proportionnelle.

température (K)	espèce oxygène	loi de variation
393 < T < 473	O_2^-	$V = \frac{kT}{e} \operatorname{Ln} P_{O_2}$
T > 533	O^-	$V = \frac{kT}{2e} \operatorname{Ln} P_{O_2}$

Tableau 7 : Domaines d'existence des espèces oxygène en fonction de la température pour la silice.

Les mesures effectuées jusqu'à 873K ne montrent pas la présence de O^{2-} seules les espèces O^- sont présentes à haute température.

2 - Etude des interactions surface - atmosphère d'hydrocarbure :

Le méthane, l'éthane et l'éthylène réagissent avec les espèces oxygène adsorbées. Ces études ont été effectuées dans l'intervalle de température 673-923K. Nous avons reproduit sur la figure ci-dessous les variations du potentiel de surface en fonction du temps, lors de l'adsorption des hydrocarbures.

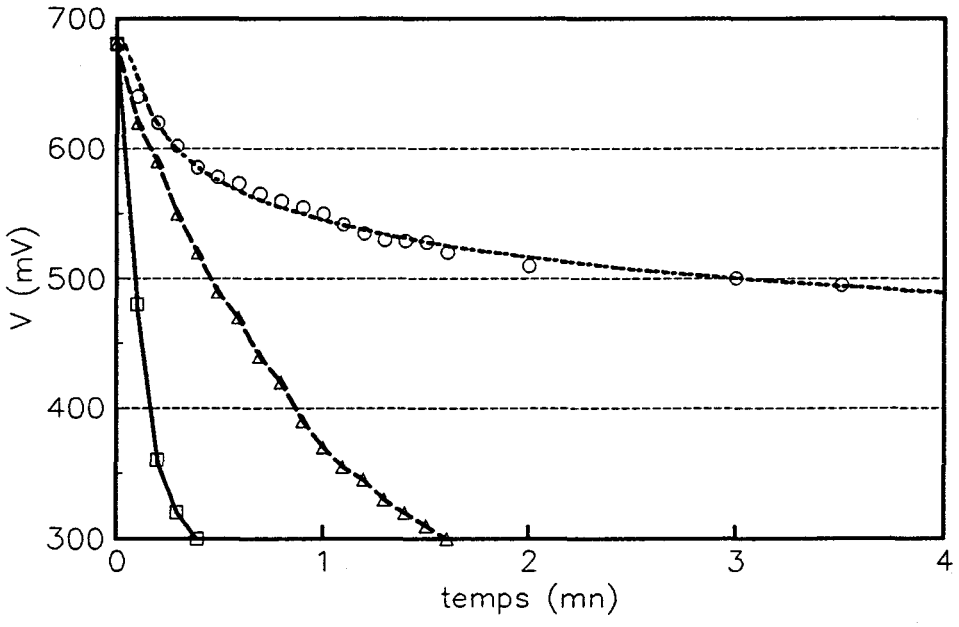


Figure 15 : Variation du potentiel de surface de la silice en fonction du temps sous atmosphère d'hydrocarbure (○)CH_4, (△)C_2H_6 et (□)C_2H_4 à T = 768K.

Les vitesses de réactions de l'éthane et de l'éthylène sont trop rapides pour permettre la détermination des constantes de vitesses. L'adsorption du méthane à 768K et une pression partielle du méthane de 0,05 atm donne une constante de vitesse égale à 9,5 $mn^{-1}.atm^{-1}$.

Toutefois, les vitesses de l'éthane et de l'éthylène sont accessibles graphiquement par la pente des tangentes à la courbe V = f (temps). On obtient une valeur pour $k_{C_2H_6}$ environ 6 fois supérieure à celle de k_{CH_4} à 773K.

Les énergies d'activation de ces réactions peuvent être déterminées à partir de la pente de la droite donnant les variations de Ln(dV/dt) en fonction de (1/T); on obtient 38,5 $Kcal.mol^{-1}$ et 36,4 $Kcal.mol^{-1}$ pour, respectivement, les réactions du méthane et de l'éthane.

3 - Etude des interactions surface - mélange réactionnel:

La valeur du potentiel de surface à température de 773K dépend des pressions du méthane et d'oxygène, les variations sont réversibles. L'étude du potentiel en fonction de la pression d'oxygène à 773K avec une pression de méthane de 0,1 atm donne une droite de pente égale à kT/2e soit:

$$V = \frac{kT}{2e} \operatorname{Ln} P_{O_2} + constante$$

Les valeurs du potentiel obtenues à une pression d'oxygène de 0,1 atm et des pressions de méthane variables conduisent à l'équation:

$$V = -\frac{kT}{2e} \operatorname{Ln} P_{CH_4} + constante$$

Ces résultats montrent que l'oxydation du méthane par l'oxygène se produit par l'intermédiaire des espèces O^-.

L'espèce oxygène intervenant dans le mélange réactionnel dans le cas de la silice est O^-. Cette espèce est différente de celle trouvée dans le cas de l'oxyde de samarium (O^{2-}) pour le même domaine de température.

B - Oxyde de zirconium dopé au calcium (Ca/ZrO_2):

Ce travail a été effectué par D.Bouqueniaux, les principaux résultats sont les suivantes:

1 - Etude en fonction de la pression d'oxygène et de la température:

La nature des espèces oxygène ainsi que leur domaine d'existence sont indiqués dans le tableau 8.

température (K)	473	573	648	773
n	1,17	2,13	4,05	4,3
espèce oxygène	O_2^-	O^-	O^{2-}	O^{2-}

Tableau 8 : Détermination de la nature d'espèces oxygène sur l'oxyde de zircone dopé au calcium en fonction de la température sous mélange (argon + oxygène).

2 - Etude des interactions surface - atmosphère d'hydrocarbures:

Comme dans les cas précédemment étudiés, les hydrocarbures CH_4, C_2H_6 et C_2H_4 réagissent avec les espèces oxygène adsorbées à la surface.

Le classement par ordre de vitesse de réaction croissante est le suivant:

$$CH_4 < C_2H_6 < C_2H_4$$

Le rapport des vitesses de réaction de l'éthane et du méthane est égal à 3 à 633K, alors que le rapport de l'éthane et de l'éthylène est de 20. Ces rapports dépendent de la température. De l'étude des cinétiques obtenues à différentes températures il est possible de déduire les énergies d'activation des réactions d'adsorption.

Les résultats sont les suivantes:

$$E_a\,(CH_4) = 23\ Kcal.mol^{-1}$$
$$E_a\,(C_2H_6) = 22\ Kcal.mol^{-1}$$
$$E_a\,(C_2H_4) = 7\ Kcal.mol^{-1}$$

On remarque que les valeurs de l'énergie d'activation des réactions du méthane et de l'éthane sont très proches mais par contre celle de l'éthylène est beaucoup plus faible. Lorsque la température croît, la réactivité de l'éthylène augmente beaucoup moins vite que celles de l'éthane et du méthane.

3 - Nature des espèces oxygène intervenant dans le mélange réactionnel:

Le tableau 9 résume l'étude faite en fonction des pressions partielles des réactifs (oxygène et méthane) à 723K.

température (K)	variations étudiées	P_{O_2} (atm)	P_{CH_4} (atm)	$\frac{kT}{ne}$
723	$V = f(\mathrm{Ln}\, P_{O_2})$	0,1 à 0,4	0,1	$\frac{kT}{4e}$
	$V = f(\mathrm{Ln}\, P_{CH_4})$	0,1	0,1 à 0,4	
	$V = f\left(\mathrm{Ln}\frac{P_{O_2}}{P_{CH_4}}\right)$	-	-	

Tableau 9 : Variation du potentiel de surface sur Ca/ZrO_2 en fonction de la pression d'oxygène, pression du méthane et du rapport des pressions du méthane et d'oxygène.

L'oxydation du méthane par l'oxygène sur l'oxyde de zirconium dopé au calcium se fait par l'intermédiaire des espèces O^{2-} créées par l'adsorption de l'oxygène sur les sites de l'oxyde et l'attaque de ces sites par le méthane.

La nature de l'espèce oxygène adsorbée dans le mélange réactionnel est la même dans le cas de l'oxyde de zirconium que celle trouvée dans le cas de l'oxyde de samarium.

III - Oxyde de magnésium dopé au lithium (Li/MgO):

1 - Etude des interactions surface - atmosphère oxygène:

L'échantillon Li/MgO a subi le même traitement que l'oxyde de samarium. Nous avons reproduit sur la figure 16 les variations du potentiel de surface sous atmosphère oxygène et argon en fonction de la température.

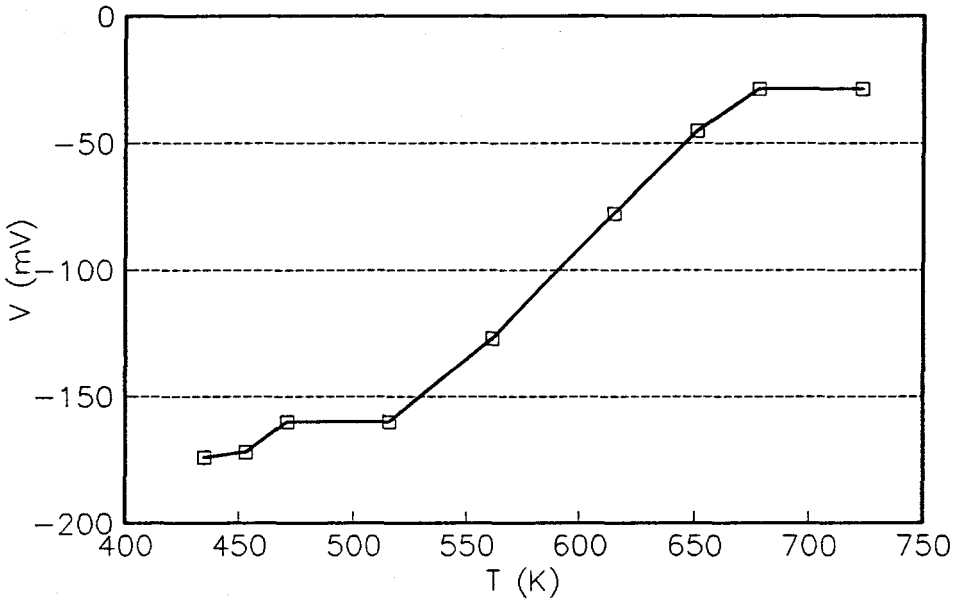


Figure 16 : Variation du potentiel de surface sur Li/MgO en fonction de la température.

On remarque sur cette figure, l'existence de deux paliers de potentiel. Le premier vers 473K et le deuxième à des températures supérieures à 723K. L'étude du potentiel jusqu'à 500K en fonction de la pression d'oxygène n'a révélé la présence d'aucune espèce (potentiel quasiment constant) par contre l'étude en fonction de la pression d'oxygène à températures supérieures à 723K (nous avons choisi la température de 813K) a permis d'identifier l'espèce présente et qui est O^- (figure 17).

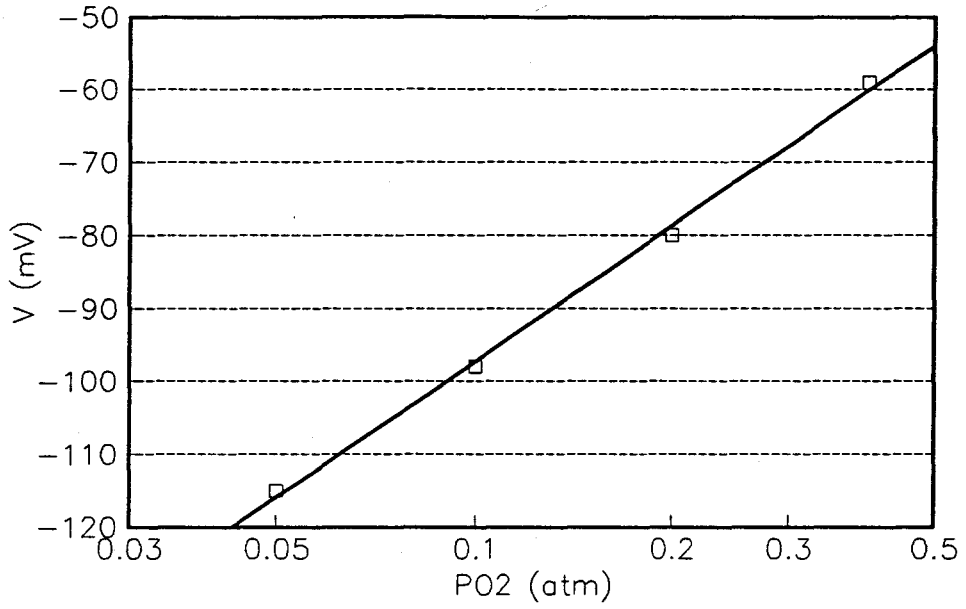


Figure 17 : Variation du potentiel de surface sur Li/MgO en fonction de la pression d'oxygène (T = 813K).

2 - Etude des interactions surface - atmosphère d'hydrocarbures:

Les figures 18 et 19 représentent les variations du potentiel de surface en fonction du temps lors de l'adsorption du méthane à différentes pressions et de l'éthane.

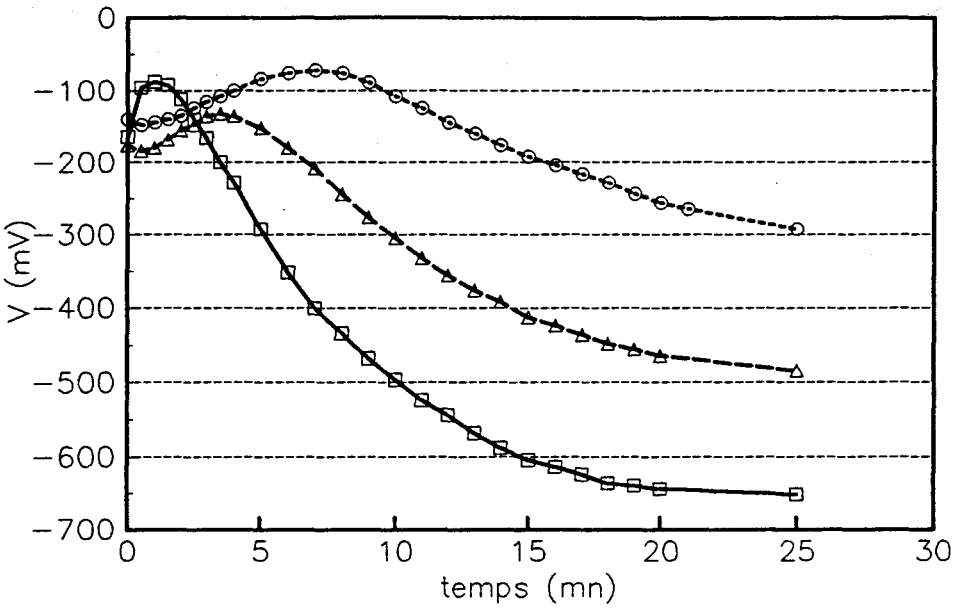


Figure 18 : Variation du potentiel de surface sur Li/MgO en fonction du temps de réduction à différentes pressions de méthane ((□)0,117 atm, (△)0,058 atm et (○)0,029 atm) et T = 813K.

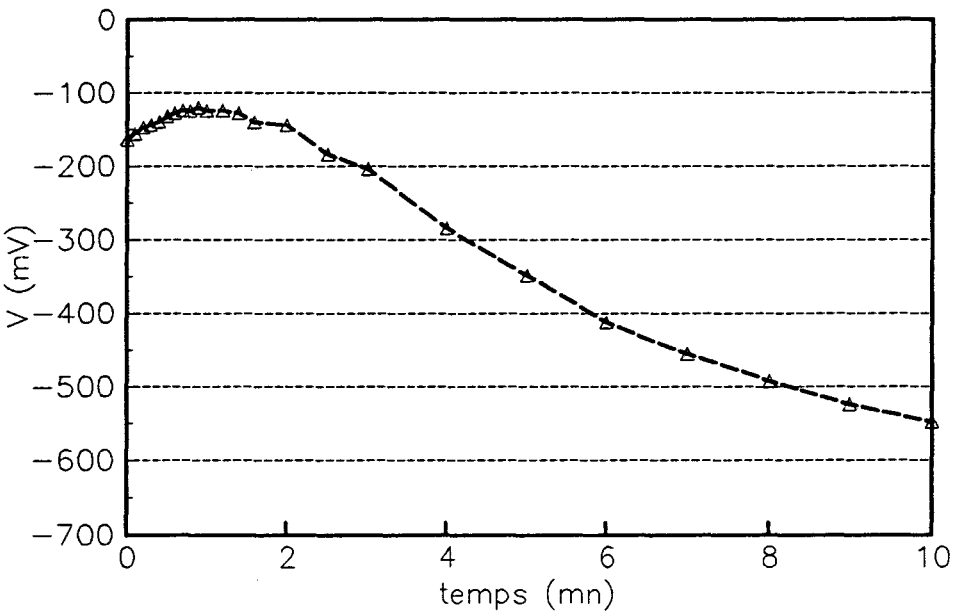


Figure 19 : Variation du potentiel de surface sur Li/MgO en fonction de l'adsorption de l'éthane à 723K, pression de l'éthane = 0,117 atm.

On note sur ces figures le comportement tout à fait différent de Li/MgO par rapport aux autres systèmes étudiés précédemment, dans un premier temps le potentiel croît, donc devient plus négatif, il décroît ensuite.

Ce phénomène n'est pas observable dans le cas de l'éthylène, cela ne signifie pas qu'il est absent en effet la cinétique d'adsorption de l'éthylène à 723K est rapide et la variation négative du potentiel peut être masquée.

Après purge de l'hydrocarbure et réoxydation du catalyseur sous mélange oxygène + argon, on ne retrouve la valeur initiale du potentiel qu'après plusieurs heures. La réoxydation est immédiate, le potentiel croît jusqu'à une valeur voisine de 100 mV, il décroît ensuite lentement jusqu'à la valeur de -150 mV.

3 - Etude des interactions surface - mélange réactionnel:

Le potentiel sous mélange réactionnel méthane et oxygène n'est pas reproductible il dépend du traitement initial de l'échantillon, oxydation sous mélange oxygène et argon ou réduction sous méthane, on observe des dérives lentes du potentiel stationnaire qui perturbent les valeurs lorsqu'on fait varier les pressions partielles de méthane et d'oxygène.

L'exploitation des mesures est donc difficile.

Nous n'avons jusqu'à présent aucune explication sur le comportement particulier de Li/MgO vis à vis de l'hydrocarbure. La raison des bonnes performances de ce systèmes dans l'oxydation du méthane provient peut-être de ce phénomène, une explication pouvant être:

(1) $$HC + O^- \Longrightarrow OH^- + CH_3^{\cdot}$$

(2) $$2\ OH^- \Longrightarrow H_2O + O^- + e^-$$

Dans la première réaction, le potentiel croît légèrement car on remplace O^- par OH^- de moments dipolaires différents et dans la deuxième réaction, le potentiel décroît par désorption d'espèces chargées négativement.

Une autre explication serait la formation de carbonates de lithium mise en évidence par de nombreux auteurs. Par adsorption d'hydrocarbures la surface deviendrait plus négative par formation de carbonate puis positive par réduction des espèces oxygène chargées négativement, par réoxydation on formerait des espèces sur une surface carbonatée d'où un potentiel plus élevé que sous oxygène et argon. Le carbonate se décomposent ensuite lentement ce qui expliquerait les dérives observées lors des traitements.

Conclusion:

Les catalyseurs étudiés dans ce chapitre peuvent être classés en deux catégories selon la nature de l'espèce oxygène réactive.

Cette espèce est O^{2-} dans le cas de l'oxyde de samarium et la zircone dopée au calcium, elle est par contre O^{-} dans le cas de SiO_2.

Dans le chapitre V, nous comparerons les résultats des mesures de potentiel et les résultats des tests catalytiques.

Références bibliographiques:

1. B. Grzybowska, Y. Barbaux et J. P. Bonnelle, *J. Chem. Res.(S)*, **47**, 1981
2. J. M. Libre, Y. Barbaux, P. Conflant et J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, **6**, 1983, 315
3. A. Bielanski et J. Haber, *Catal. Rev. Sc. Eng.*, **19**, 1979, 1
4. Y. Barbaux, J. P. Bonnelle et J. P. Beaufils, *J. Chem. Res.(S)*, **47**, 1979
5. J. M. Libre, Y. Barbaux, B. Grzybowska et J. P. Bonnelle, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **20(3-4)**, 1982, 249

CHAPITRE V

CORRELATION TESTS CATALYTIQUES-POTENTIEL DE SURFACE

I - La réaction d'oxydation du méthane:

La réaction d'oxydation du méthane peut potentiellement, conduire a un grand nombre de produits divers: selon que les conditions sont plus ou moins dures, on peut passer de produits d'oxydation totale-oxydes de carbone CO_X et H_2O-à une simple dimérisation de CH_4-éthane, éthylène, voire des hydrocarbures supérieurs-, en passant par des produits d'oxydation partielle-formol et aldéhydes supérieurs, méthanol et alcools supérieurs. Les hydrocarbures, essentiellement les C_2, nécessitent une température élevée capable d'activer la liaison C-H et de faible quantité d'oxygène (réactif en défaut), pour obtenir pratiquement 100% de conversion en oxygène.

L'origine de tous ces produits est très controversée tant du point de vue de l'intermédiaire (radicaux plus ou moins oxygénés) que de la phase dans laquelle se font certaines réactions. Nous avons résumé dans le tableau 1 les principales réactions qui peuvent se faire et la phase où il est généralement admis qu'elles ont lieu. Nous avons choisi comme intermédiaire l'espèce oxygène O^-, mais le raisonnement reste identique quelle que soit l'espèce active utilisée.

phase hétérogène	phase homogène
$CH_4 + O^- \xrightarrow{k_{CH_4}} CH_3^\cdot + OH + e^-$	$2CH_3^\cdot \longrightarrow C_2H_6$
$C_2H_6 + O^- \xrightarrow{k_{C_2H_6}} C_2H_5^\cdot + OH + e^-$	$CH_3^\cdot + O_2 \longrightarrow CH_2O + OH$
$C_2H_4 + O^- \xrightarrow{k_{C_2H_4}} C_2H_4O + e^-$	$CH_2O + 1/2O_2 \longrightarrow HCOOH$
$H_2 + O^- \xrightarrow{k_{H_2}} H_2O + e^-$	$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$
$CO + O^- \xrightarrow{k_{CO}} CO_2 + e^-$	$C_2H_5^\cdot \longrightarrow C_2H_4 + H^\cdot$
	$2H^\cdot \longrightarrow H_2$
	$C_2H_4O + 5/2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

Tableau 1

La formation de ces oxydes de carbone peut provenir <u>soit</u> de l'oxydation directe des radicaux formés à partir du méthane <u>soit</u> de l'oxydation des C_2 obtenus. Le schéma 1 est le schéma général le plus simple que l'on puisse imaginer dans les conditions de la réaction d'oxydation dimérisante du méthane (ou C.O.M pour couplage oxydant du méthane).

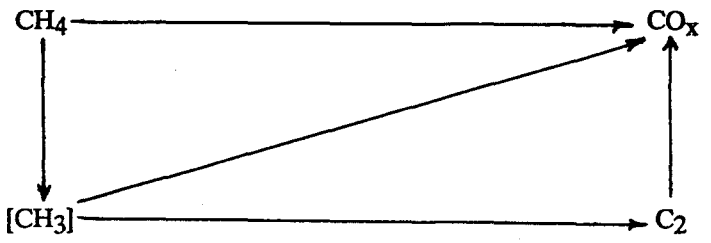


Schéma 1

Il est évident que le but du couplage oxydant du méthane est d'obtenir une sélectivité élevée en C_2 pour des conversions en méthane les plus grandes possibles. Il faut donc réduire au maximum la formation des CO_x. Le problème a résoudre n'est donc pas le même selon que cette formation à lieu directement à partir du méthane ou à partir des hydrocarbures supérieurs. Dans le premier cas, il s'agit de réactions parallèles:

$$CH_4 \;===>\; [CH_3] \;\overset{k_o}{=====>}\; CO_x$$

$$CH_4 \;===>\; [CH_3] \;\overset{k_d}{=====>}\; C_2$$

et il faut trouver des conditions favorisant un grand rapport k_d/k_o.

avec;

k_d = constante de vitesse de la dimérisation
k_o = constante de vitesse de l'oxydation.

Quelle que soit la phase où s'effectue cette compétition.

Dans le second cas, il s'agit de réactions successives:

$$CH_4 \;=====>\; [CH_3] \;\overset{k_d}{=====>}\; C_2 \;\overset{k_o'}{=====>}\; CO_x$$

Et il est important de connaître la phase où chaque réaction prend place, la réactivité relative des espèces méthyls intermédiaires d'une part et des C_2 d'autre part, ainsi que les conditions d'une compétition éventuelle entre CH_4 et C_2 si ces réactions se font, en phase hétérogène, avec la même espèce oxygène. Il est clair que, dans le second cas, il peut exister une limite rhédibitoire au rendement en C_2 si ces derniers se trouvent être constamment plus réactifs que le méthane.

II - Limitation du rendement en C_2:

Depuis les travaux pionniers de Keller et Bashin en 1982 [1], le couplage oxydant du méthane a fait l'objet de très nombreuses recherches. A partir d'une étude théorique Labinger et Ott [2] ont postulé que le rendement en C_2 dans cette réaction ne pouvait dépasser une limite théorique de 30%. McCarty et coll. [3] ont récemment confirmé ces prévisions en compilant un grand nombre de résultats expérimentals (schéma 19 du chapitre I) et en montrant que le rendement en C_2 obtenu lors d'un unique passage des gaz réactionnels sur le lit catalytique n'excéde jamais 25% quel que soit le catalyseur utilisé et les conditions opératoires employées. Si cette limitation était due exclusivement, ou en tous cas principalement, a des réactions prenant place dans la phase homogène, il devrait être possible, en jouant sur les paramètres cinétiques de ces réactions (réduction du volume post catalytique, chute rapide de la température à l'arrière du catalyseur...) de diminuer, voire annuler, les réactions parasites causant ce bas rendement en C_2. De nombreuses tentatives-toutes vouées jusqu'ici à l'echec-ont d'ailleurs été faites, comme de remplir d'inerte ces volumes post catalytiques [4]. Burch et Tsang affirment que cette dernière technique, réalisée avec du SiC doit réduire notablement l'oxydation des hydrocarbures produits. Jusqu'ici, la hiérarchie des vitesses observées, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène, est en faveur des C_2 mais aucune technique utilisée pour le moment ne permet de dire si l'éthane et l'éthylène issus de la dimérisation du méthane sont en compétition avec le méthane sur le catalyseur. En effet, les techniques dites "in situ" sont capables de donner des renseignements sur les intermédiaires réactionnels et les mécanismes possibles mais ne disent rien sur l'état du catalyseur; inversement, les techniques "ex situ" nous renseignent bien sur la surface catalytique mais ignorent les réactions. Moggridge et coll. [5] étudient par D.R.X (technique in situ) la réaction de dimérisation du méthane sur un oxyde de manganèse promu et trouvent une corrélation entre la présence de la phase Mn_3O_4 et l'activité en C.O.M. Statman et coll. [6] mettent en évidence par la technique T.A.P -Transcient Analysis of Products-(technique ex situ), une compétition d'adsorption entre méthane, éthane et éthylène [6].

La technique du potentiel de surface apparait comme une excellente technique qui permet de déterminer, quelle que soit l'atmosphère (oxygène, hydrocarbures ou mélanges variés), la nature des espèces actives adsorbées et la réactivité relative de n'importe quel hydrocarbure avec ces espèces. Cette technique est donc capable de suivre l'évolution de la surface catalytique sous l'action du véritable mélange réactionnel et permet de comparer l'évolution physique de la surface avec l'évolution chimique des réactifs observée dans les tests catalytiques.

III - Comparaison tests catalytiques - potentiel de surface:

Les études de l'évolution du potentiel de surface sous atmosphère oxygène (chapitre IV) ont montrées que l'espèce oxygène formée dépend du catalyseur et de la température. Sur SiO_2, l'espèce oxygène observée est O^- dès que la température devient supérieure à 533K, tandis que cette espèce n'apparait qu'au delà de 723K sur l'oxyde de magnesium dopé au lithium. Sur l'oxyde de samarium par contre, l'espèce O^- est dominant à une température inférieure à 623K tandis qu'O^{2-} apparait à température plus élevée. Ce résultat est également vrai pour le catalyseur Ca/ZrO_2 [7]. L'espèce O^- est souvent décrite comme étant l'espèce active, notamment sur Li/MgO dans les travaux de Lunsford et coll. [8]. L'espèce O^{2-}, que l'on observe sur certains catalyseurs aux températures auxquelles s'effectue la réaction de dimérisation oxydante du méthane [8-9], est généralement considéré comme une espèce responsable de l'oxydation totale. Néanmoins, on ne peut écarter l'idée que, dans la mesure où différents systèmes catalytiques sont concernés, différentes espèces oxygènes peuvent être responsables de l'oxydation dimérisante du méthane. On peut rappeler à ce sujet que Bielanski et Haber [10] ont postulé au contraire qu'O^{2-} devait conduire préférentiellement a une oxydation partielle, ce qui a d'ailleurs été confirmé sur des systèmes à base de V_2O_5/TiO_2 [11] et $Bi_2Mo_3O_{12}$ [12].

Lorsqu'on envoie un hydrocarbure sur la surface oxydée de l'un des catalyseurs précédemment utilisés, la variation du potentiel de surface dépend de la température et de l'hydrocarbure utilisé. Aux basses températures, là où a été formée l'espèce $(O_2)^-$ lors de l'action d'oxygène, on n'observe aucune variation du potentiel de surface, ce qui indique clairement l'absence de réaction entre hydrocarbure et cette espèce. Au contraire, en présence des espèces O^- sur SiO_2 à des températures voisines de 773K et sur Sm_2O_3 et Ca/ZrO_2 à des températures proches de 723K, ainsi qu'en présence des espèces O^{2-} obtenues sous atmosphère d'oxygène à haute température ($T > 633K$) sur ces 2 derniers catalyseurs, on observe une variation du potentiel de surface indiquant l'existence d'une réaction entre hydrocarbure

et l'espèce active. Ceci est confirmé par les résultats obtenus lors des tests catalytiques. Sur Ca/ZrO_2 et Sm_2O_3, les conversions sont égales à une dizaine de pourcent pour, respectivement 913K (tableau 8 du chapitre III) et 893K (tableau 6 du chapitre III) pour atteindre entre 30 et 40% à 1023K confirmant que l'espèce O^{2-} peut également être, dans d'autres cas, l'espèce active.

L'étude des vitesses relatives des différents hydrocarbures sur ces surfaces oxydées apparait comme primordiale puisqu'elle doit permettre de confirmer ou d'infirmer que la limitation du rendement en C_2 provient d'une compétition de réactions en phase hétérogène, n'oublions pas que la technique du potentiel de surface est une technique strictement hétérogène, entre réactifs et produits qui tourne à l'avantage des produits (éthane et éthylène).

Le modèle de réaction successives ci-dessous développé tient compte du fait que méthane, éthane et éthylène sont capables de réagir avec les espèces formées.

Cette réaction s'accompagnant alors d'une variation du potentiel de surface:

$$CH_4 + O_2^{n-} \xrightarrow{k_{CH_4}} A + ne^-$$

$$C_2H_6 + O_2^{n-} \xrightarrow{k_{C_2H_6}} B + ne^-$$

$$C_2H_4 + O_2^{n-} \xrightarrow{k_{C_2H_4}} C + ne^-$$

Où $(O_2)^{n-}$ représente l'espèce oxygène active, A et B sont des produits intermédiaires non chargés qui donnent naissance, soit <u>sur</u> la surface soit <u>dans</u> la phase gaz, respectivement à l'éthane et à l'éthylène tel que:

$$2\ A \longrightarrow C_2H_6$$

$$B \longrightarrow C_2H_4$$

La transformation des entités A et B n'est pas une étape limitante. C est également un intermédiaire non chargé qui doit évoluer par réaction avec l'oxygène gazeux vers des produits d'oxydation totale selon l'équation:

$$C + \frac{x}{2} O_2 \text{ ======> } CO_x$$

Nous avons pu vérifier que sur tous les catalyseurs utilisés, les C_2 réagissent plus rapidement que le méthane (chapitre IV). Sur SiO_2, seule l'adsorption du méthane à faible pression (0,05 atm) et à température modérée (768K) est accessible par le graphe ($\mathrm{Ln}(V_\infty - V)$ = f(temps)), on obtient la valeur de la constante k_{CH_4} = 9,5 $mn^{-1}.atm^{-1}$. Les vitesses de réactions de l'éthane et de l'éthylène sont trop rapides pour être étudiées par cette méthode. Toutefois, ces vitesses sont accessibles graphiquement par la pente des tangentes à la courbe V = f(temps) (figure 15 du chapitre IV)). On obtient une valeur de la constante $k_{C_2H_6}$ environ 6 fois supérieure à celle de k_{CH_4} déterminée dans les mêmes conditions. L'étude de ces vitesses relatives effectuée sur les différents catalyseurs (chapitre IV) nous indique qu'à chaque fois les C_2 réagissent plus rapidement que le méthane dont ils sont issus.

Compte tenu de cette réactivité supérieure des produits, éthane et éthylène, avec les espèces oxygènes, on doit observer une limitation des quantités de C_2 lorsque la conversion du méthane croit et atteindre un état stationnaire:

On peut écrire que:

$$v_{CH_4} = k_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot [O_2^{n-}]$$

$$v_{C_2H_6} = k_{C_2H_6} \cdot P_{C_2H_6} \cdot [O_2^{n-}]$$

$$v_{C_2H_4} = k_{C_2H_4} \cdot P_{C_2H_4} \cdot [O_2^{n-}]$$

Comme les réactions successives sont:

$$2\ CH_4 \text{ ======> } C_2H_6 \text{ ======> } C_2H_4 \text{ ======> } CO_x$$

A l'état stationnaire, on a:

$$v_{CH_4} = 2\ v_{C_2H_6} = 2\ v_{C_2H_4}$$

Soit;

$$k_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot [O_2^{n-}] = 2\ k_{C_2H_6} \cdot P_{C_2H_6} \cdot [O_2^{n-}] = 2\ k_{C_2H_4} \cdot P_{C_2H_4} \cdot [O_2^{n-}]$$

Ainsi, les rapports des pressions partielles du réactif aux produits à la sortie du réacteur devraient tendre vers une limite constante, indépendamment du temps de contact, de la pression de méthane, de la pression et de la conversion de l'oxygène:

$$\frac{P_{CH_4}}{P_{C_2H_6}} = 2 \frac{k_{C_2H_6}}{k_{CH_4}}$$

et

$$\frac{P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_4}} = \frac{k_{C_2H_4}}{k_{C_2H_6}}$$

Pour les espèces O^- adsorbées sur la silice, les rapports déterminés à partir des mesures de potentiel de surface et calculés en fonction de la température sont données dans le tableau 2.

température (K)	$2\,(k_{C_2H_6}/k_{CH_4})$
773	10,6 - 12
873	9 - 10,3
973	8 - 9
1073	7,3 - 8,3
1173	6,7 - 7,6
1273	6,3 - 7,1

Tableau 2

Etant donné le faible écart existant entre les énergies d'activation du méthane et de l'éthane (voir plus loin), le rapport varie peu avec la température.

Ces valeurs signifient que si un état stationnaire est atteint, il ne peut l'être, à 1073K par exemple, que pour des conversions de méthane supérieures à 11% ou 12% (en admettant une sélectivité en éthane égale à 100%). On notera que les tests catalytiques (chapitre III) nous donnent des rapports ($P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$) compris entre 13 et 30 sur ce même catalyseur à une température de 873K.

Sur l'oxyde de samarium, les mêmes calculs peuvent être fait et les mêmes similitudes entre tests catalytiques et potentiel de surface peuvent être relevées.

Le tableau 3 donne les rapports des constantes de vitesse, obtenus par les mesures de potentiel de surface.

température (K)	$2k_{C_2H_6}/k_{CH_4}$
813	19
853	16
885	15

Tableau 3

les résultats (tableau 6 du chapitre III) montrent que les valeurs de ($P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$) obtenues par les tests catalytiques tend également vers une limite.

L'ensemble des résultats obtenus sur les divers catalyseurs a été reporté sur la figure 1 [($P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$) = f(conversion CH_4)]. La courbe indique clairement que le rapport ($P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$) diminue lorsque la conversion en méthane augmente, et tends vers une limite qui est comprise entre 5 et 12 (environ une valeur de 10%), ceci pour toutes les expériences dont la température réactionnelle est située entre 973K et 1173K, quels que soient les pressions partielles des réactants, les temps de contact et les catalyseurs.

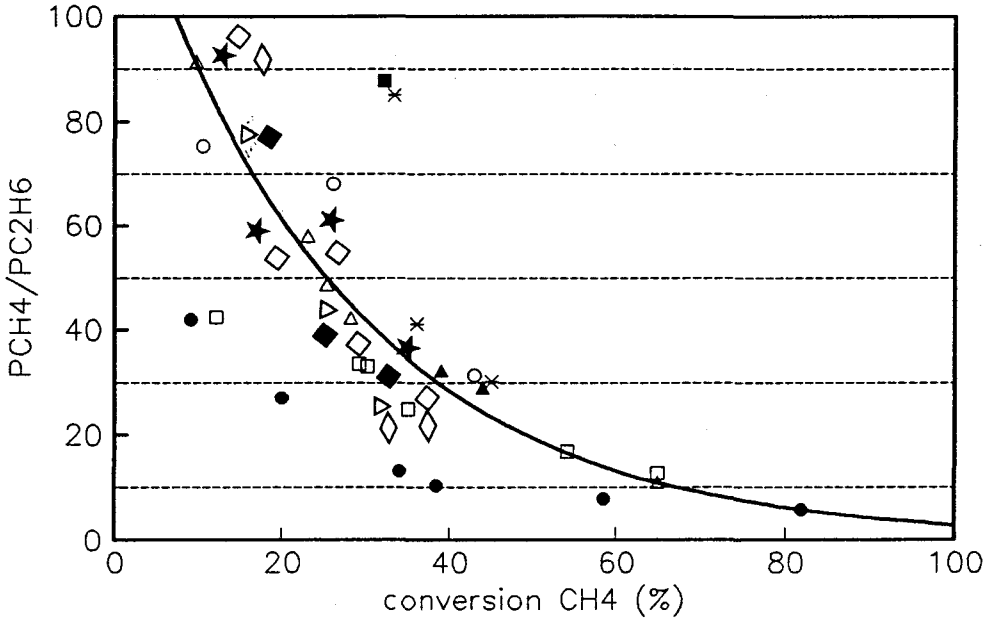


Figure 1 : Variation du rapport des pressions partielles du méthane et d'éthane en fonction de la conversion du méthane

(□)SiO_2, (△)MoO_3, (○) Sm_2O_3, (✱) La_2O_3, (■) Ca/ZrO_2, (▲) MgO, (●) Li/MgO, (✶) $BiVO_4$, (◇) $Bi_4V_2O_{11}$, (◊) $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$, (◆) $Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$ et (▷) $Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$.

La valeur de la limite déterminée à partir des résultats des mesures de potentiel de surface, obtenue en appliquant le modèle de l'état quasi stationnaire se situe dans les mêmes zones. La concordance de ces limites penche nettement en faveur d'une limitation de nature hétérogène.

Ce résultat est confirmé par la comparaison des résultats des mesures cinétiques suivies par potentiel de surface avec ceux des mesures des paramètres cinétiques de la réaction catalytique.

Les énergies d'activation, notamment, peuvent être calculées par les deux méthodes et comparées entre elles.

Pour ce qui concerne le potentiel de surface, les énergies d'activation des réactions de chaque hydrocarbure peuvent être obtenues à partir de la pente de la droite donnant les variations de Ln(dv/dt) en fonction de 1/T. Un exemple de ces variations est donné (figure 6 du chapitre IV) pour l'oxyde de samarium. Le fait intéressant, dans la mesure de ces énergies d'activation et qui ressort du tableau 4 est le suivant: il semble qu'il y ait une différence importante entre ce qu'on pouvait appeler les bons catalyseurs d'oxydation dimérisante du méthane, tels Sm_2O_3, Ca/ZrO_2..., et les mauvais catalyseurs, tel SiO_2. Les

premiers ont une énergie d'activation relativement basse (20 Kcal.mol^{-1} sur Sm_2O_3, 20,4 Kcal.mol^{-1} sur Ca/ZrO_2), tandis que les seconds ont une énergie d'activation notablement plus élevée (27 Kcal.mol^{-1} pour SiO_2). Le tableau 4 ci-dessous résume ces valeurs.

catalyseur	E_a (Kcal.mol^{-1})	E_b (Kcal.mol^{-1})
SiO_2	34	27
Sm_2O_3	20	20
Ca/ZrO_2	22	20,4

Tableau 4

a) PdS
b) Tests catalytiques

Un autre résultat remarquable vient du fait que, les 2 types de catalyseurs (présentés comme bon ou mauvais catalyseurs d'oxydation dimérisante du méthane) ont une énergie d'activation de réaction du méthane supérieure à celle de l'éthane. Sur SiO_2 on obtient respectivement 34 Kcal.mol^{-1} et 32 Kcal.mol^{-1}, tandis que sur Ca/ZrO_2 on obtient respectivement 23 Kcal.mol^{-1} et 22 Kcal.mol^{-1}. Ces résultats laissent déjà présager que, si la compétition entre méthane et éthane a lieu en phase hétérogène, celle-ci tournera inéluctablement en faveur du C_2 aux températures élevées que nécessite l'activation de la liaison C-H.

La mesure de l'énergie d'activation, au cours des tests catalytiques ne peut être, bien entendu, qu'une mesure de la réaction globale, qui ne coïncide avec celle du méthane que si la réaction de ce dernier avec les espèces oxygènes constitue l'étape déterminante du mécanisme. Or, on peut voir dans le tableau 4 que ces valeurs d'énergie d'activation sont obtenues de manière classique en prenant la pente de la droite
Ln(conversion CH_4) = f(1/T), puisque selon l'équation d'Arrhenius, la constante de vitesse de la phase lente varie avec la température selon:

$$k = k_o \exp(-\Delta E / RT)$$

Soit:

$$\mathrm{Log}\, k = \mathrm{Log}\, k_o - \frac{\Delta E}{RT}$$

L'ensemble des résultats obtenus par les deux techniques, potentiel de surface d'une part et tests catalytiques d'autre part, et la comparaison des 2 techniques nous permet donc de dire qu'une importante fraction de la réaction des C_2 se fait en phase hétérogène et que la limitation du rendement de ces dimères est due à un phénomène hétérogène. La figure 1 montre que tous nos résultats obtenus lors des tests catalytiques s'inscrivent parfaitement avec ceux de la littérature [13-16].

Le dernier point intéressant concerne la compétition entre les produits eux-mêmes. En effet, même si la réaction du méthane avec les espèces oxygènes est plus lente que les réactions de l'éthane et de l'éthylène avec ces mêmes espèces, ce qui limite de manière rhédibitoire le rendement en C_2, il faut également tenir compte de la compétition entre l'éthylène et l'éthane.

Si on accepte la séquence précédemment proposée:

$$CH_4 \;\; ======> \;\; C_2H_6 \;\; ======> \;\; C_2H_4 \;\; ======> \;\; CO_x$$

Ainsi que le modèle qui conduit à un état stationnaire lorsque cet état est atteint:

$$k_{C_2H_6} \cdot P_{C_2H_6} = k_{C_2H_4} \cdot P_{C_2H_4}$$

Ce qui nous donne une limitation du rapport:

$$\frac{P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_4}} = \frac{k_{C_2H_4}}{k_{C_2H_6}}$$

On peut rappeler que dans leur modèle théorique, Labinger et Ott [2] assument que les vitesses relatives éthène : éthane : méthane sont 1,4 : 1,9 : 1,0. Burch et Tsang trouvent à haute température 3,4 : 5,5 : 1,0 [4]. Ainsi ($k_{C_2H_4}/k_{C_2H_6}$) serait inférieur à l'unité et l'éthane réagirait plus rapidement que l'éthylène. Ces résultats sont conformes avec nos propres résultats obtenus dans les tests catalytiques sur Sm_2O_3 (tableau 6 du chapitre III), sur La_2O_3 (tableau 7 du chapitre III), sur MgO dopé ou non (tableaux 9 et 10 du chapitre III), sur Ca/ZrO_2 (tableau 8 du chapitre III) puisque sur tous ces catalyseurs on remarque que ($P_{C_2H_6}/P_{C_2H_4}$) est inférieur à l'unité. Sur SiO_2 par contre on observe un résultat différent, ceci peut aisément s'expliquer par le fait que, comme nous l'avons déjà mis en évidence précédemment, la silice est un mauvais catalyseur de C.O.M.

La figure 2 résume les différents valeurs des rapports ($P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$), obtenus lors de nos propres travaux. On remarque également sur cette figure que ce rapport varie peu en fonction de la conversion du méthane.

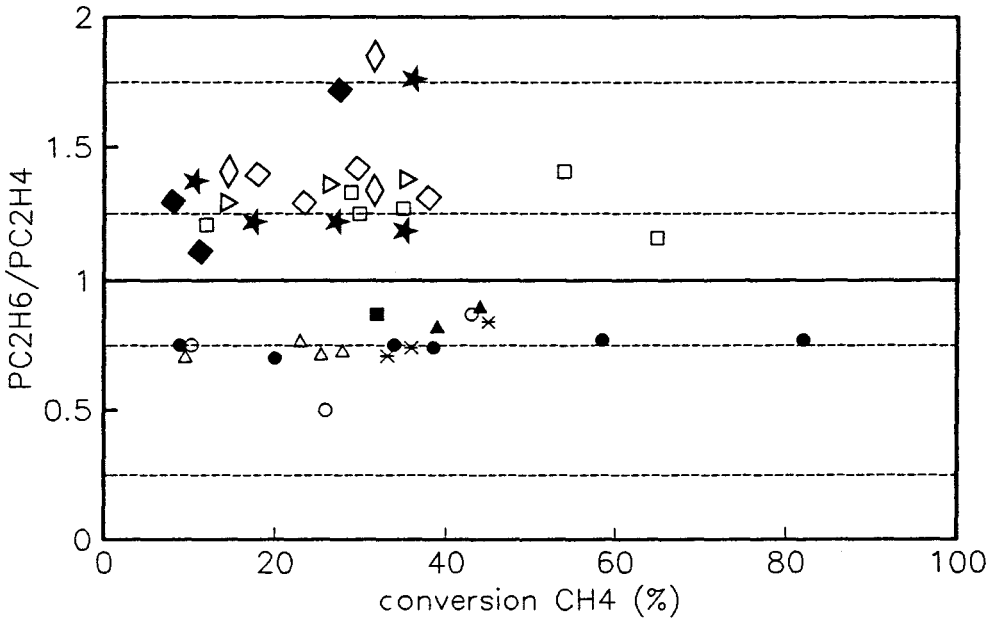


Figure 2 : Variation du rapport des pressions partielles de l'éthane et de l'éthylène en fonction de la conversion du méthane

(□)SiO_2, (△)MoO_3, (○) Sm_2O_3, (✱) La_2O_3, (■) Ca/ZrO_2, (▲) MgO, (●) Li/MgO, (✱) $BiVO_4$, (◇) $Bi_4V_2O_{11}$, (◊) $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$, (◆) $Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$ et (▷) $Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$.

Il faut toutefois à signaler que les résultats obtenus en potentiel de surface sont, du point de vue des vitesses relatives de l'éthane et de l'éthylène, différents de ceux obtenus en tests catalytiques. Sur la silice, par exemple (figure 15 du chapitre IV), la valeur du rapport n'a pu être déterminée car la vitesse de la réaction de l'éthylène avec les espèces O^- est beaucoup trop rapide pour être mesurée à 768K. Ceci implique que, à cette température, l'éthylène réagit beaucoup plus vite que l'éthane avec les espèces O^- adsorbées sur la silice. Sur Sm_2O_3 (figure 6 du chapitre IV), c'est un peu le même cas de figure, même si cette différence de vitesse est plus atténuée.

Ces différences ne sont en fait pas du tout paradoxales. En effet, les molécules de méthane et d'éthane sont relativement voisines, structuralement parlant, puisque la liaison C-H concernée par la réaction est peu différente dans les deux molécules. Les énergies d'activation de réaction du méthane et d'éthane sont relativement semblable.

Comme on l'a vu précédemment (différence d'1 ou 2 Kcal.mol^{-1}) et les vitesses évoluent de la même manière, ce qui explique que l'éthane réagit plus vite que le méthane à température moyenne comme le montre les tests catalytiques (chapitre III). Dans le cas de l'éthylène, la forme de l'interaction avec l'espèce oxygène active est sans doute de nature différente, adsorption π comme l'ont montré les travaux sur l'oxyde de cobalt [17]. L'énergie d'activation doit donc être très différente de celle de l'éthane. Ceci se vérifie dans la littérature, sur de nombreux oxydes, il y a inversion des sélectivités entre éthane et éthylène lorsque la température croit. Sur Sm_2O_3 par exemple, Burch et Tsang ont montré que le rapport ($P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$) s'inverse quand la température varie. L'énergie d'activation de l'éthylène doit être beaucoup plus faible que celle de l'éthane. Ceci a récemment été confirmé sur Ca/ZrO_2 [7] ou $E_{C_2H_6} \sim 22$ Kcal.mol^{-1}, $E_{C_2H_4} \sim 7$ Kcal.mol^{-1}.

Néanmoins, quelle que soit la température, PdS et tests catalytiques donnent le même résultat, le méthane réagit toujours moins rapidement que les C_2 qui sont en compétition sur les mêmes sites oxygènes actives.

IV - Rôle de la diffusion de l'oxygène:

L'une des questions importantes qui se pose suite aux résultats précédents est la suivante: si la limitation en rendement des C_2 est due à une limitation hétérogène, est-il possible de trouver un catalyseur qui soit bon en activation du méthane et mauvais en activation des C_2?. Tous les catalyseurs testés dans ce travail, ainsi d'ailleurs que tous ceux utilisés par les autres chercheurs, sont, soit mauvais en activation du méthane (silice) et ne peuvent par conséquent conduire à un haut rendement en C_2, soit bons en activation du méthane mais meilleurs encore en activation des C_2 et ne peuvent pas non plus conduire à un haut rendement en C_2. Dubois et Cameron [18] ont récemment résumé les conditions qui doivent permettre d'obtenir un catalyseur actif et sélectif en C.O.M. Parmi ces conditions, la diffusion des oxygènes du réseau est l'une des plus importante. En effet, le mécanisme du C.O.M généralement admis, comme nous l'avons exposé dans le chapitre I est l'abstraction d'un hydrogène du méthane par une espèce oxygène de la surface qui doit être régénérée par les oxygènes de l'intérieur. Ovsitser et coll. [19] ont étudié la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de magnésium et trouvent une bonne corrélation entre la vitesse de diffusion à 1023K et le degré de réduction de la surface. La structure de γ-$Bi_4V_2O_{11}$ est l'exemple le plus simple de la phase d'Aurivillius dérivée des pérovskites [20] et contenant des vacances anioniques. Un tel oxyde peut donc être impliqué dans une mobilité importante des oxygènes du réseau telle que l'on décrit Buttrey et coll. [21]. Cette mobilité est très importante au cours de l'acte catalytique du C.O.M

[22] comme l'ont montré Catlow et coll. par leur étude sur ordinateur avec des solides présentant des structures particulières-tel que certains sels, les pérovskites et les pyrochlorures-et favorisant une telle mobilité [23].

Les conversions du méthane sont faibles sur $BiVO_4$ et moyennes sur $Bi_4V_2O_{11}$ à 923K (tableau 12, chapitre III), et augmentent avec la température. A 1023K, la conversion obtenue est supérieure à celle observée sur de nombreux oxydes purs, tels que MgO ou CaO [24], Sm_2O_3 [25] ou La_2O_3 [26], et comparable à celles obtenues sur quelques oxydes dopés [24, 26], mais restent notablement plus basse que sur quelques solides nouveaux qui offrent des conversions jusqu'à 53% [27]. Malheureusement, ces conversions importantes ne conduisent pas à une bonne sélectivité en C_2. Néanmoins les quantités de C_2 obtenues sur $Bi_4V_2O_{11}$ sont tout de même moins du tiers de la limite théorique des 25% prédite par Labinger et Ott [2]. Ito et Lunsford [28] ayant démontré que la substitution de cations Mg^{2+} par Li^+ (de valence plus réduite) dans le cristal d'oxyde de magnésium entraîne un départ des électrons et, parallèlement, une augmentation des propriétés catalytiques du solide, nous pouvions nous attendre à ce que une substitution partielle du vanadium dans le vanadate de bismuth par des cations de nombre d'oxydation inférieur conduirait au même genre d'effet bénéfique. Abraham et coll. [29] ont montré que cette substitution a un effet bénéfique sur la structure puisque cette substitution stabilise la phase γ désordonnée, par rapport aux phases α, β du $Bi_4V_2O_{11}$ pur, à basse température (voir chapitre II). La conductivité du BICUVOX, par exemple, atteint $1.10^{-3}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ à 510K, ce qui est d'une amplitude environ 2 fois plus grande que les meilleures oxydes conducteurs d'ions connus jusqu'ici [30]. De manière évidente, les nombreux vacances d'oxygène et le caractère désordonnée de ce type de structure sont responsables de l'importante conductivité des anions [29, 31]. Le tableau 5 reporte la valeur de la conductivité des différents BIMEVOX utilisés pour 2 températures.

On peut noter qu'à température élevée (923K et 1023K), l'effet bénéfique apporté par la substitution des différents cations des métaux de transition en lieu et place du vanadium est largement altéré, puisque à ces hautes températures $Bi_4V_2O_{11}$ a également la structure de la phase désordonnée γ. Malheureusement, c'est dans le domaine des hautes températures que s'effectue la réaction du méthane. Ceci explique pourquoi l'introduction des cations dans la maille du vanadate de bismuth n'améliore pas sensiblement la conversion du méthane comme le montrent les tableaux 14 à 16 du chapitre III.

Les valeurs de la conductivité σ ont été utilisés pour calculer les coefficients de diffusion d'oxygène D, selon la relation de Nernst-Einstein:

$$D = \frac{\sigma \quad k \quad T}{N \quad q^2}$$

où

σ = conductivité ($\Omega^{-1} \quad cm^{-1}$)
k = la constante de Boltzman
T = température absolue (K)
N = concentration des porteurs oxygènes O(2) et O(3)
(voir figure 1, chapitre II)
q = charge des porteurs oxygènes

composé	σ ($\Omega^{-1} \quad cm^{-1}$)		$D \times 10^8 (cm^2 \quad s^{-1})$	
	923K	1023K	923K	1023K
γ-$Bi_4V_2O_{11}$	0,186	0,224	82,47	110,08
$Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$	0,144	0,2	66,70	102,68
$Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$	0,067	0,076	30,58	38,44
$Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$	0,012	0,038	5,56	19,51

Tableau 5

On remarque de nouveau, qu'aux températures élevées que nécessite l'activation du méthane, la diffusion de l'oxygène de $Bi_4V_2O_{11}$ est plus importante que celle des BIMEVOX. Néanmoins, les résultats obtenus sont très intéressants puisqu'ils montrent que la conversion du méthane varie linéairement avec les coefficients de diffusion (figure 3).

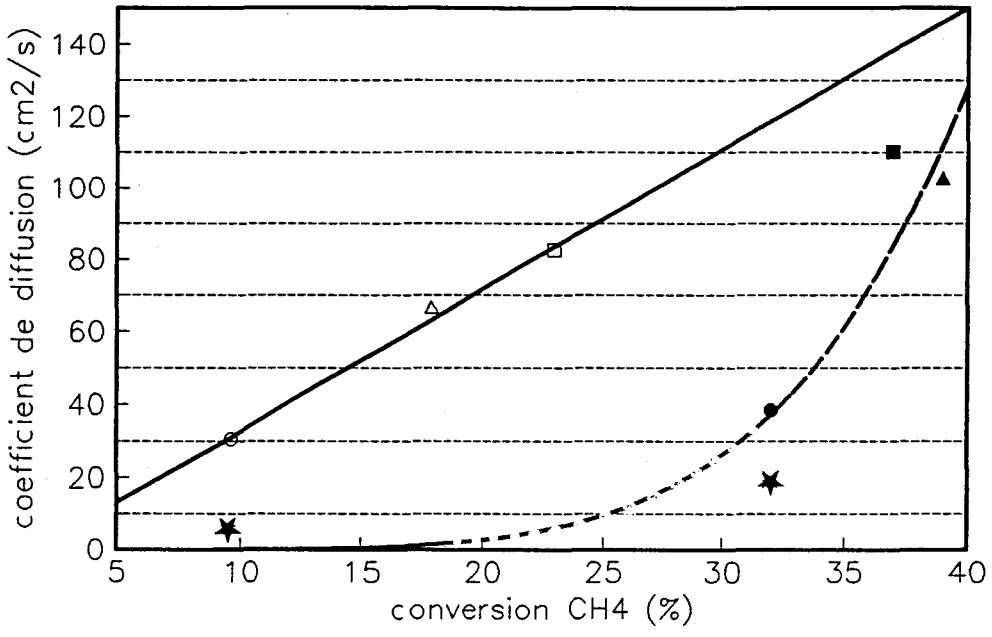


Figure 3 : Variation des coéfficients de diffusion en fonction de la conversion du méthane (—)973K, (---)1023K, (□)γ-$Bi_4V_2O_{11}$, (△)$Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$, (○)$Bi_2V_{0,9}Fe_{0,1}O_{5,40}$ et (✶)$Bi_2V_{0,9}Sr_{0,1}O_{5,35}$.

Le solide BISRVOX ne se situe pas sur la droite mais semble être un cas particulier; en effet, il subit probablement une dégradation durant le test catalytique comme semble l'indiquer le changement important de sa couleur. A 1023K, la corrélation est moins linéaire qu'à 923K, sans doute parce qu'une consommation totale de l'oxygène à 1023K limite la réaction. La figure 3 est en accord avec l'importance de la diffusion des oxygènes du réseau et confirme que les structures en couches facilitent les échanges d'oxygènes comme l'ont récemment affirmés Dubois et Cameron [18]. Les espèces oxygène de surface atténues la différence de charge par rapport aux espèces de la masse en cédant leurs électrons aux vacances anioniques superficielles qui peuvent alors réagir avec l'oxygène gazeux pour former l'espèce oxanion réactive. Les mesures du nombre de transport de l'oxygène, effectuées sur BICUVOX et γ-$Bi_4V_2O_{11}$ ont indiquées que les anions O^{2-} sont les porteurs de charge prédominants [31].

Le mouvement des espèces oxygène au cours de l'acte catalytique a également été mis en évidence par S.P.X puisqu'on observe qu'a température ambiante, les solides sont devenus, après tests, de bien meilleurs conducteurs électriques qu'ils n'étaient avant tests. Nous devons noter cependant que l'ensemble des résultats S.P.X et D.R.X ne révèle pas de nouvelle phase qui se serait formée durant le test catalytique et qui pourrait expliquer cette augmentation

de la conductivité. Ainsi, la structure initiale des solides (γ-Bi_2MoO_6 structure) est globalement maintenue et le changement qui se fait durant le test catalytique provient de la création de vacances, probablement par migration des espèces oxygènes.

Le solide $BiVO_4$ a également été testé comme référence dans la réaction de C.O.M (tableaux 11 et 12, chapitre III). Au dessus de 528K, la température de transition, ce solide a une structure scheelite [31] et consiste en polyèdre Bi-O et tétraèdre V-O réguliers. Ueda et coll. [32] ont montré que ce solide ne remplit pas la demande en structure qu'exige un conducteur d'ions oxygène. Pourtant, on peut voir dans les tableaux 11 et 12 du chapitre III que $BiVO_4$ pur conduit à une activité en C.O.M très semblable a celle trouvée avec les BIMEVOX et $Bi_4V_2O_{11}$ qui possèdent une structure en couche type γ-Bi_2MoO_6. Ainsi, on peut penser que cet oxyde présente, à haute température une mobilité des oxygènes du réseau au cours du test catalytique. Cette supposition est renforcée par les travaux de Lu et coll. qui ont effectivement observé sur $BiVO_4$, une bonne conductivité à haute température [33]. Ceci n'est pas réellement surprenant car l'analyse en diffraction des rayons X de $BiVO_4$ après tests, indique la présence simultanée du $BiVO_4$ initial et d'une phase γ-$Bi_4V_2O_{11}$. $BiVO_4$ a subit, au cours de la réaction catalytique quelques transformations qui ont permis aux anions oxygènes du réseau de diffuser, ce qui explique que cet oxyde à structure purement scheelite à basse température puisse devenir un catalyseur de C.O.M à température élevée.

Conclusion:

Les résultats obtenus tant par la technique du potentiel de surface que par les tests catalytiques montrent que l'éthane et l'éthylène réagissent sur les mêmes espèces d'oxygène actives que le méthane. Cette espèce oxygène peut être l'espèce monoatomique O^-, comme dans le cas de SiO_2 ..., ou l'espèce monoatomique plus réduite O^{2-}, comme avec Sm_2O_3, Ca/ZrO_2 ... Quelle que soit l'espèce active, les C_2 issus de la dimérisation oxydante du méthane réagissent plus rapidement que celui-ci. Cette séquence de réaction successives conduit à un régime stationnaire qui a pour effet de limiter définitivement le rendement en hydrocarbures à 2 atomes de carbone. Cette limitation hétérogène du processus laisse peu d'espoir quand à l'amélioration du rendement en C_2 sauf à découvrir un solide capable d'activer le méthane sans, parallèlement activer l'éthane et l'éthylène.

La proportion respective de ces 2 produits dépend de la température de réaction; aux basses températures, l'éthane est prépondérant, mais la très petite énergie d'activation de la réaction de l'éthylène, comparée à celle de l'éthane fait qu'a températures plus élevée, l'éthylène devient vite le produit prépondérant.

Références bibliographiques:

1. G. E. Keller et M. M. Bashin, *J. Catal.*, **73**, 1982, 9
2. J. A. Labiner et K. C. Ott, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1987, 2862
3. J. G. McCarty, A. B. McEwen et M. A. Quinlan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 417
4. R. Burch et S. C. Tsang, *Appl. Catal.*, **65**, 1990, 259
5. G. D. Moggridge, T. Rayment et R. M. Lambert, *J. Catal.*, **134**, 1992, 242
6. D. J. Statman, J. T. Gleaves, D. McNamara, P. L. Mills, G. Fornasari et J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **77**, 1991, 45
7. D. Bouqueniaux, *thèse (à paraitre)*
8. T. Ito, J. X. Wang, C. H. Lin et J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1985, 5062
9. C. Moneuse, M. Cassir, C. Piolet et J. Devynck, *Appl. Catal.*, **63**, 1990, 67
10. A. Bielanski et J. Haber, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19**, 1979
11. B. Grzybowska, Y. Barbaux et J. P. Bonnelle, *J. Chem. Res. (M).*, 1981, 650
12. J. M. Libre, Y. Barbaux, B. Grzybowska et J. P. Bonnelle, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **30**, 1982, 249
13. A. M. Gaffney, C. A. Jones, J. J. Leonard et J. A. Sofranko, *J. Catal.*, **114**, 1988, 422
14. J. M. Deboy et R. F. Hicks, *J. Catal.*, **113**, 1988, 517
15. T. Ito, J. X. Wang, C. H. Lin et J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1985, 5062
16. K. Otsuka, K. Jinno et A. Morikawa, *J. Catal.*, **100**, 1986, 353
17. Y. Barbaux, thèse (Lille), 1978
18. J. L. Dubois et J. C. Cameron, *Appl. Catal.*, **67**, 1990, 49
19. O. Yu. Ovsister, K. S. Guljaev et V. D. Sokolovskii, *Catal. Lett.*, **8**, 1991, 379
20. B. Aurivillius, *Ark. Kemi.*, **2**, 1950, 519
21. D. J. Buttrey, D. A. Jefferson et J. M. Thomas, *Phil. Mag.*, **53**, 1986, 897
22. E. S. R. Winter, *J. Chem. Soc. A.*, 1986, 2889
23. C. R. A. Catlow, R. A. Jackson et J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1990, 7889
24. J. M. Deboy et R. F. Hicks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1988, 1577
25. K. D. Campbell, H. Zhang et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1988, 750
26. C. H. Lin, K. D. Campbell, J. X. Wang et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1986, 534
27. J. L. Dubois, M. Baisiaux et C. J. Cameron, *Chem. Lett.*, 1990, 967
28. T. Ito et J. H. Lunsford, *Nature*, **314**, 1985, 721
29. F. Abraham, M. F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid state ionics*, **28-30**, 1988, 529 ibid **40-41**, 1990, 934
30. R. M. Dell et A. Hoper dans *Solid electrolytes.eds:*P. Hagenmuller et W. VanGool, *Academic press.*, New-York, 1978, 291
31. T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J. C. Boivin et G. Mairesse, *Solid state ionics*, **48**, 1991, 257
32. W. Ueda, K. Asakawa, C. L. Chen, Y. Moroaka et T. Ikawa, *J. Catal.*, **101**, 1986, 360
33. T. Lu et C. H. Steele, *Solid state ionics*, **21**, 1986, 339

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était d'étudier les performances catalytiques de plusieurs série de catalyseurs dans la réaction de dimérisation oxydante du méthane par l'oxygène et de comparer ces performances aux résultats obtenus par les mesures du potentiel de surface.

Les résultats obtenus par les tests catalytiques permettent de classer les catalyseurs en deux séries:

1 - Une première série de solides (silice et conducteurs ioniques) sur lesquels l'éthylène réagit beaucoup plus rapidement que l'éthane.

2 - Une deuxième série de solides (lithium dopé au magnésium, oxyde de samarium, oxyde de zirconium dopé au calcium, etc...) pour qui la réactivité de l'éthane est plus grande que celle de l'éthylène.

Ces études ont confirmé par ailleurs que quelle que soit la série de catalyseur, le méthane est beaucoup moins réactif que les produits de dimérisation (éthane et éthylène).

Pour toute la série des catalyseurs testés, le rendement en C_2 n'excéde pas la valeur de 25 %. Le lithium dopé au magnésium donne le meilleur rendement en C_2 (20 %).

Les études effectuées par la technique du potentiel de surface montrent également que l'éthane et l'éthylène réagissent plus rapidement que le méthane quelles que soient les conditions opératoires. Ces résultats confirment que la limitation du rendement en C_2 est due, pour une majeure partie, à la compétition hétérogène entre méthane et produits de réaction. Aux températures voisines de 723K, la dimérisation oxydante du méthane se produit par l'intermédiaire de l'espèce O^{2-} sur l'oxyde de samarium et l'oxyde de zirconium dopé au calcium, tandis que sur la silice, l'espèce oxygène intervenant dans le mécanisme de l'oxydation du méthane est l'espèce O^-.

Pour les conducteurs ioniques, l'activité en dimérisation oxydante du méthane est fortement dépendante de la diffusion des espèces oxygène. Cette diffusion est possible à haute température avec $Bi_4V_2O_{11}$ qui a une structure en couche similaire à celle de γ-Bi_2MoO_6, mais aussi avec celle du $BiVO_4$. La substitution du vanadium par d'autres cations (Fe, Sr et Cu) améliore légèrement la sélectivité en C_2.

En conclusion, les résultats obtenus par tests catalytiques sont en parfait accord avec ceux obtenus par la technique du potentiel de surface:

1 - Les réactivités des hydrocarbures suivent l'ordre: C_2 >> méthane.

2 - La valeur de l'énergie d'activation obtenue à partir des tests catalytiques est très proche de celle obtenue par potentiel de surface.

ANNEXES

ANNEXE I

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (S.P.X)

1 - PRINCIPE:

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X) consiste en la mesure précise de l'énergie cinétique (E_C) de photoélectrons émis par un échantillon bombardé avec un rayonnement X monoénergétique $h\nu$. Le principe de conservation de l'énergie permet de déduire avec suffisamment de précision l'énergie de liaison (E_L) des électrons suivant la relation:

$$E_{C_i} = h\nu - E_{L_i} \qquad (1)$$

avec;

E_{C_i} = l'énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné.

E_{L_i} = l'énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément considéré.

$h\nu$ = l'énergie d'un photon X incident.

2 - INFORMATIONS DONNEES PAR L'S.P.X:

A) Analyse qualitative:

Les énergies de liaison électronique sont caractéristiques de la nature des atomes constituants. Leur détermination permet l'identification de ces atomes, donc l'analyse de n'importe quel atome possédant des électrons de coeur. L'S.P.X permet l'analyse de tous les éléments sauf H et He. De plus, ces énergies de liaison des électrons de coeur peuvent subir de légères modifications suivant l'environnement chimique de l'atome. La mesure de ces déplacements est très importante pour obtenir une information chimique précieuse, en particulier sur le degré d'oxydation.

Sur le plan pratique, l'échantillon est bombardé sur une surface de l'ordre du cm^2. Une caractérisation importante concerne la profondeur analysée. Les électrons qui portent l'information intéressante sont ceux qui n'ont subi aucune altération après leur émission. Ils sont donc issus de couches très superficielles. La profondeur d'analyse dépend donc du libre parcours moyen des électrons (l'atténuation des rayons X est négligeable devant ces profondeurs). Ces libres parcours moyens, fonctions de l'énergie cinétique des électrons,

varient de 5 à 50 Å entre 50 à 2000 ev. Ils dépendent aussi du matériau, mais moins nettement. Cela nous conduit à dire que l'analyse s'effectue sur une épaisseur de l'ordre d'une cinquantaine d'Angstroëms au moins.

De plus, la mesure des énergies cinétiques d'électrons issus de différents niveaux électroniques d'un même élément chimique permettra de comparer la composition des premières couches d'un solide (surface) avec celle des couches plus profondes (volume). La relation reliant l'énergie cinétique et l'énergie de liaison doit être corrigée en introduisant la fonction d'extraction du spectromètre Φ_{sp}:

$$E_{C_i} = h\nu - E_{L_i} - \Phi_{sp} \qquad (2)$$

Cette fonction Φ_{sp} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photo-éjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau; dans le cas d'un conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent les pics vers les plus faibles énergies cinétiques. Cette difficulté est contournée en utilisant un élément de référence qui subit les mêmes effet de charge. On utilise généralement le carbone comme référence et dans le cas où l'échantillon ne contient pas de carbone, on utilise comme référence le carbone de contamination: pic C_{1s} à 285 ev.

B - Analyse quantitative:

L'intensité d'un signal S.P.X, dépend à la fois de la concentration de l'élément considéré et d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux, elle s'écrit:

$$I = F \cdot n \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{Z}{\lambda \cdot \sin\theta}\right)\right) \qquad (3)$$

avec;

F = flux de photons incidents.
n = nombre d'électrons par unité de l'élément.
σ = section de capture.
λ = libre parcours moyen.
T = facteur de transmission du spectromètre.
Z = profondeur d'analyse.
θ = angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon.

Pour un matériau d'épaisseur infinie, l'expression (3) s'écrit:

$$I = F \cdot n \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T \qquad (4)$$

Comme il est difficile d'évaluer certains termes (F en particulier), on ne peut avoir accès de façon précise qu'au rapport d'intensités entre le niveau i d'un élément A et le niveau j d'un élément B qui permet de déterminer les rapports atomiques de surface. D'après (4), le rapport d'intensité s'écrit:

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} = \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{\sigma_{Ai}}{\sigma_{Bj}} \cdot \frac{T_{Ai}}{T_{Bj}} \cdot \frac{\lambda_{Ai}}{\lambda_{Bj}} \qquad (5)$$

Dans le cas du fonctionnement du spectromètre;

$T = a E_c$ où E_C : Energie cinétique de l'électron analysés.

Avec $0,5 < \alpha < 0,8$.

$\lambda = b E_c^{\alpha}$

d'où;

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} = \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{\sigma_{Ai}}{\sigma_{Bj}} \cdot \left(\frac{E_{CA}}{E_{CB}}\right)^{1+\alpha} \qquad (6)$$

Les valeurs de σ sont données par les tableaux de SCOFIELD (1).

3 - APPAREILLAGE:

Le spectromètre est du type KRATOS AEI ES 200 B.

3 - 1 - Source:

La source de rayons X est la raie $K_{\alpha_1\alpha_2}$ de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 ev. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0,8 ev. La puissance fournie au canon de rayons X est de 300 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45°.

3 - 2 - L'analyseur:

L'analyseur est du type dispersif électrostatique hémisphérique, constitué de deux demi-sphères concentriques aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel variable V.

3 - 3 - Le détecteur:

Les électrons provenant à la sortie de l'analyseur sont ceux ayant l'énergie cinétique choisie. Leur nombre est très faible. Il est amplifié par un multiplicateur d'électrons avant mesure.

3 - 4 - Le vide:

Un vide poussé est nécessaire pour éviter la perte d'énergie des photoélectrons par choc et leur capture par le milieux gazeux ambiant. Celui-ci est de l'ordre de 10^{-7} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

3 - 5 - Mise en oeuvre de l'échantillon:

Après broyage de l'échantillon, la poudre obtenue est pressée sur un porte échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium, assurant un bon contact électrique et nécessitant peu d'échantillon.

ANNEXE II

DIFFRACTION PAR RAYONS X

Diffraction X sur poudre:

Les phases obtenues sont contrôlées par diffraction X à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier De Wolf (Enraf-Nonius) qui utilise un rayonnement issu d'une anticathode de cuivre, rendu monochromatique par diffraction sur une courbe de quartz ($\lambda K_{\alpha} = 1{,}54178$ Å).

Les clichés de diffraction X à haute température (DXHT) sont obtenus à l'aide d'une chambre de Guinier Lenné (Enraf-Nonius).

L'affinement des paramètres de maille est fait par la méthode des moindres carrés à partir des angles de Bragg 2θ relevés sur les diffractogrammes de poudre obtenu à l'aide d'un diffractomètre Siemens D 5000, équipé d'un monochromateur arrière et d'un porte échantillon tournant. Un domaine angulaire compris entre 10 et 70° est exploré avec un pas de mesure de 0,02° et un temps d'intégration de 1,5s.

Un étalon interne, généralement NH_4Br, est ajouté à la phase de départ afin de corriger le zéro des angles mesurés.

ANNEXE III

TEST CATALYTIQUES

Le montage expérimental schématisé sur le schéma (1) est constitué de:

Un réacteur
Un circuit d'alimentation en réactifs
Un chromatographe en phase gazeuse et d'un intégrateur.

1 - Schéma du test catalytique:

Les métaux ne sont pas inertes dans les conditions du couplage oxydant. Le quartz est cher et fragile. De plus, il semble se dégrader et perdre son inertie après des utilisations répétées. L'alumine fritté (ex. DEGUSSA) apparait comme un meilleur choix, tout au moins en ce qui concerne les trois premiers points. Le schéma (2) précise les dimensions du réacteur et la position du lit catalytique.

Le catalyseur est déposé entre 2 plaques de laine de quartz. A la sortie du réacteur, les gaz passent dans un tube en inox vers le chromatographe. L'installation du piège est utile pour capter tous l'eau de la réaction dans le but d'un bon fonctionnement de la colonne de séparation. Le four est équipé d'un programmateur régulateur de température. La température du four tubulaire est régulée à 2°C prés d'une surface isotherme d'une hauteur de 20 cm.

2 - Alimentation en réactifs:

Avant d'entrer dans le réacteur, chaque gaz passe dans un circuit comportant:

Un filtre permettant d'éliminer les impuretés.
Un débitmètre massique série BROOKS 3850 permettant de régler les débits des réactifs par l'intermédiaire d'un boîtier de régulation série BROOKS 5878.

La pureté des réactifs est la suivante:

Hélium : 99,95%

Méthane: 99,99%

Oxygène: 99,99%

3 - Détection:

L'analyse des produits se fait par chromatographie en phase gazeuse.

3 - 1 - Réacteur et conditions d'analyse :

Les mesures sont effectuées dans un réacteur en alumine dans lequel on place une quantité d'un gramme entre deux bouchons de laine de quartz. Ce réacteur est alimenté en gaz de réaction (He, CH_4, O_2) à la pression atmosphérique en utilisant l'oxygène comme agent oxydant du méthane. Le catalyseur est chauffé sous mélange réactionnel de 473K jusqu'à la température de réaction. Les conditions d'analyse dépendent de la phase analysée (tableau 1) . Une analyse du flux gazeux, en amont et en aval du réacteur en PORAPAK Q et sur la CARBOSIEVE S permet de doser le mélange réactif avant et après réaction, cette analyse conduit au calcul de la conversion du méthane et de l'oxygène. Une deuxième analyse du même flux à la sortie du réacteur permet de déterminer la sélectivité en monoxyde de carbone et dioxyde de carbone. Une troisième analysee du même flux permet par comparaison avec l'analyse par CARBOSIEVE S de déterminer la sélectivité des produits du couplage oxydant. Le détecteur utilisé est à conductibilité thermique.

4 - Rappels des définitions:

4 - 1 - Taux de transformation globale (T.T.G):

Soit Q_{He} , Q_{CH_4} et Q_{O_2} les débits à l'entrée du réacteur en (moles/hr), le débit total molaire Q_T est égal à:

$$Q_T = Q_{He} + Q_{CH_4} + Q_{O_2} \qquad (1)$$

Le débit molaire total sortant Q'_T est égal à :

$$Q'_T = Q_{He} + Q'_{CH_4} + Q'_{O_2} + \sum Q'_i \qquad (2)$$

L'indice (') indique un débit en sortie du réacteur et Q'_i le débit molaire des produits i formés.

Le taux de transformation globale, représentant le pourcentage du méthane consommé est:

$$T.T.G(\%) = \frac{(Q_{CH_4} - Q'_{CH_4})}{Q_{CH_4}} \cdot 100 \qquad (3)$$

Les résultats du chromatographe sont donnés en pourcentage molaire (Y), la fraction molaire du méthane à l'entrée du réacteur est:

$$Y = \frac{Q_{CH_4}}{Q_T} \qquad (4)$$

Celle du produit i en sortie du réacteur:

$$Y'_i = \frac{Q'_i}{Q'_T} \qquad (5)$$

Si l'on reprend l'expression donnant le T.T.G, elle devient:

$$T.T.G(\%) = \left(1 - \frac{Y'_{CH_4}}{Y_{CH_4}} \cdot \frac{Q_T}{Q'_T}\right) \cdot 100 \qquad (6)$$

4 - 2 - Sélectivité:

La sélectivité d'un produit $C_xH_yO_z$ contenant x atomes de carbone est défini comme suite:

$$S = x \cdot \frac{Q_{C_xH_yO_z}}{(Q_1 - Q_2)} \qquad (7)$$

avec;

$Q_{C_xH_yO_z}$ = nombre de moles de $C_xH_yO_z$ formées.
Q_1 = nombre de moles de méthane en entrée du réacteur.
Q_2 = nombre de moles de méthane en sortie du réacteur

4 - 3 - Temps de contact:

On définit le temps de contact (t_c) comme étant le rapport de la masse active (catalyseur) au débit des réactifs:

$$t_c = \frac{masse \quad du \quad catalyseur}{D_r} \tag{8}$$

où;

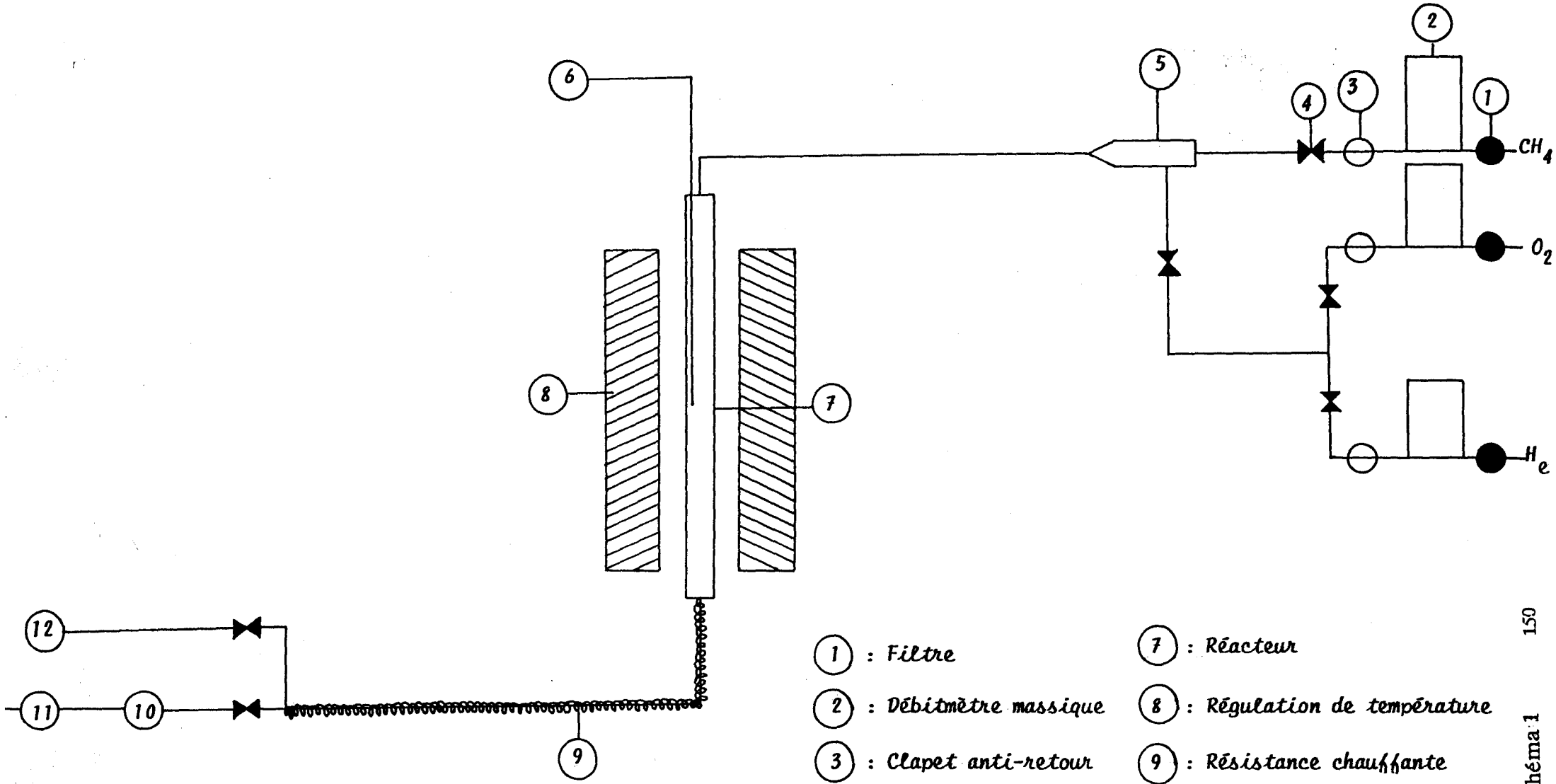
D_r = Débit des réactifs en ml/min.

dans notre cas:

$$D_r = D_{He} + D_{CH_4} + D_{O_2} \tag{9}$$

$$t_c = \frac{masse \quad du \quad catalyseur}{D_{CH_4} + D_{He} + D_{O_2}} \cdot 60 \tag{10}$$

le temps de contact est exprimée en $g.s.ml^{-1}$



1 : Filtre

2 : Débitmètre massique

3 : Clapet anti-retour

4 : Vanne 2 voies

5 : Mélangeur

6 : Lécteur de Température

7 : Réacteur

8 : Régulation de température

9 : Résistance chauffante

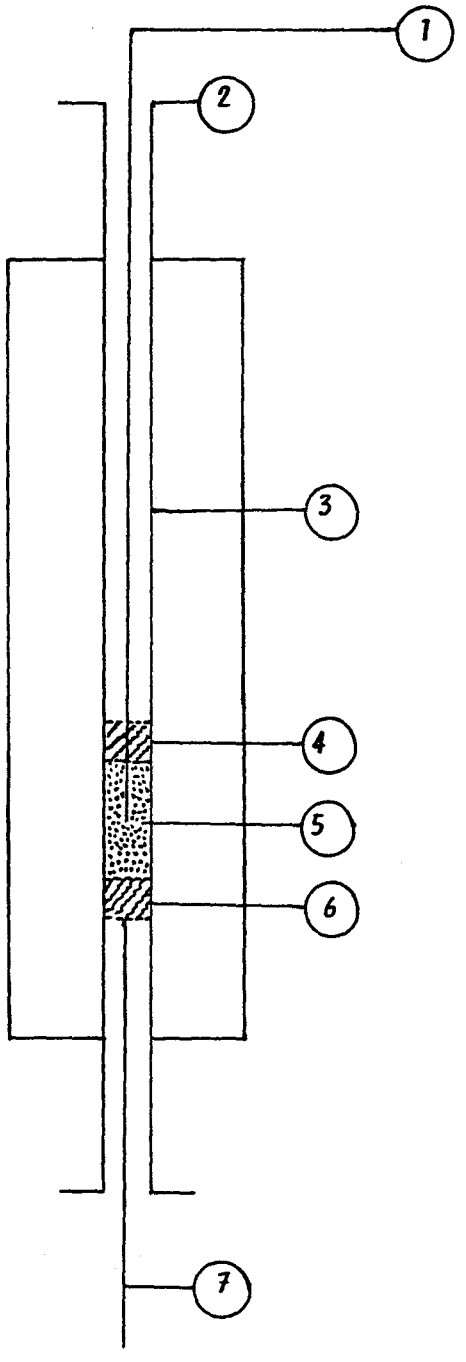
10 : Chromatographe

11 : Intégrateur

12 : Extérieur

SCHEMA DU TEST CATALYTIQUE

Schéma 1



Réacteur:

Longueur : 70 cm
ID : 150 mm
OD : 200 mm

Four:

Longueur : 50 cm

1 : Themocouple

2 : Bride

3 : Alumine

4 : Laine de quartz

5 : Catalyseur

6 : Laine de quartz

7 : Support en alumine

SCHEMA DU REACTEUR

Schéma 2

Conditions d'Analyse

Colonne	Longueur (m)	Pouce	Température du four (°C)	Température du détecteur (°C)	Gaz Vécteur	Ordre d'éllution
Porapak Q	3	1/8	80	150	H_2	He, (O_2, N_2, CO), CH_4, (C_2H_6, CO_2), NO_2, C_2H_4, C_3H_8
Carbosiève S	3	1/8	80	150	H_2	He, (O_2, N_2) , CO, CH_4, CO_2, N_2O

Tableau 1

ANNEXE IV

LA TECHNIQUE DE POTENTIEL DE SURFACE (PdS)

1 - RAPPELS THEORIQUES

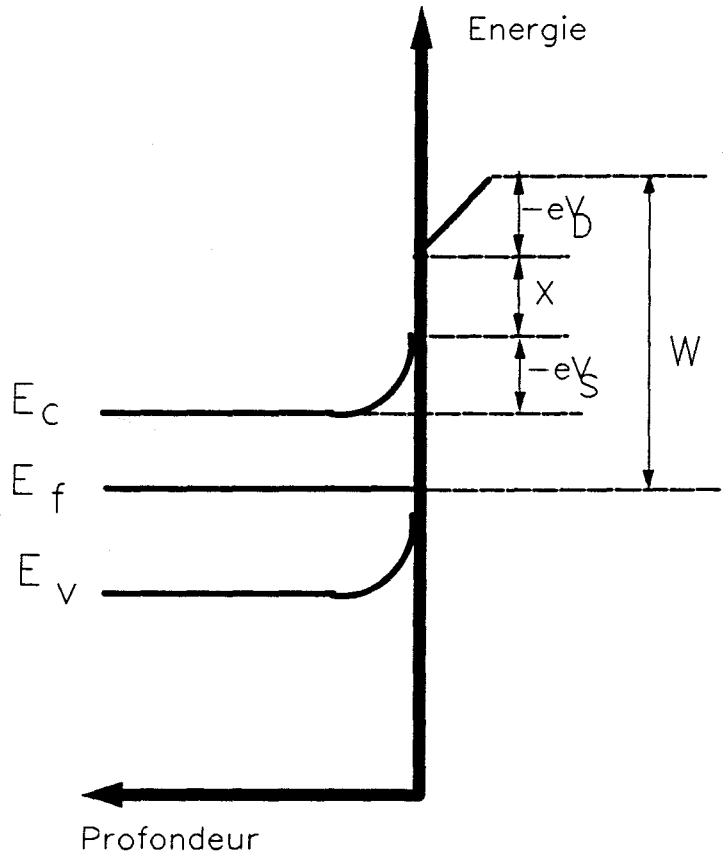
1 - 1 - Potentiel de surface:

1 - 1 - 1 - Travail d'extraction électronique:

Il représente la quantité d'énergie à fournir pour extraire un électron de l'intérieur jusqu'à un point situé près de la surface au voisinage du solide.

Le schéma représentatif de ce transfert électronique est le suivant:

Diagramme de bande d'un semi-conducteur de type n:



W = travail d'extraction électronique

E_C = énergie de la bande de conduction

E_f = niveau de Fermi

E_V = énergie de la bande de valence

V_S = barrière de potentiel de surface

χ = affinité d'un électron pour le solide

V_D = potentiel créé par l'adsorption d'une espèce possédant un moment dipolaire.

L'expression mathématique du travail d'extraction électronique (W) est donné par:

$$W = (E_C - E_F) - eV_S - eV_D + \chi \qquad (1)$$

L'équation (1) sous sa forme simple nous conduit à:

$$W = -eV_e - \bar{\mu} \qquad (2)$$

e = charge de l'électron.
V_e = potentiel électrostatique dans le vide au voisinage de la surface.
$\bar{\mu}$ = potentiel électrochimique des électrons dans le solide.

1 - 1 - 2 - Mesure du travail d'extraction électronique:

Un grand nombre de méthodes ont été proposées, dont la plupart nécessitent des conditions éloignées de la catalyse. La technique du condensateur vibrant présente l'avantage de permettre la mesure du travail d'extraction à toute température et sous toutes atmosphères.

Considérons un condensateur dont les armatures sont constituées de matières différentes; le travail d'extraction électronique de chaque matériau est le suivant:

$$W_1 = -eV_{e_1} - \bar{\mu}_1$$
$$W_1 = -eV_{e_2} - \bar{\mu}_2$$

A l'équilibre thermodynamique, les potentiels électrochimiques des électrons dans les deux armatures sont égaux et:

$$\Delta W = -e(V_{e_1} - V_{e_2}) = -e\Delta V = W_1 - W_2$$

où ΔV est appelé différence de potentiel de Volta. Si l'un des deux matériaux est tel que, dans les conditions expérimentales, son travail d'extraction électronique reste constant et la d.d.p de Volta devient:

$$\Delta V = -\frac{W_1}{e} + constante$$

La mesure des variations du potentiel de Volta donne donc directement les variations du travail d'extraction électronique du matériau considéré. Il est cependant nécessaire de disposer d'une référence dont le travail d'extraction reste stable au cours des différents traitements. Le graphite est une bonne référence dans nos conditions opératoires, son utilisation comme référence a été justifiée antérieurement par Barbaux et al [2, 3].

1 - 1 - 3 - Causes des variations du potentiel de Volta:

Pour ce qui a trait aux propriétés d'adsorption, la théorie électronique des semi-conducteurs nous montre que toute modification de la répartition des charges à la surface amène une variation du potentiel de surface. Les mécanismes de la catalyse hétérogène mettent souvent enjeu les étapes suivantes:

adsorption d'espèces chargées positivement ou négativement
diffusion des défauts de l'intérieur vers la surface ou inversement.

Ces deux phénomènes se traduisent donc par une variation du potentiel de Volta.

1 - 1 - 4 - Conséquences de la barrière de potentiel:

En général, pour que les électrons passent de la bande de conduction aux niveaux accepteurs superficiels, ils doivent acquérir une énergie égale à la hauteur de la barrière $(-eV_S + \chi - eV_D)$.

Cette énergie représentera l'énergie d'activation d'un électron dans le cas d'une cinétique faisant intervenir le passage d'un électron du solide vers la surface.

1 - 1 - 5 - Modèle d'adsorption des espèces et formulation mathématique:

a - Modèle d'adsorption dipolaire:

Les variations du potentiel de surface sont liées à la quantité de charges adsorbées, la force des interactions entre le moment dipolaire de l'espèce adsorbée et le champ créé par les

dipôles voisins. Dans le cas où le moment dipolaire est indépendant du recouvrement, on a:

$$\Delta V = \frac{N \mu}{\epsilon}$$

avec

μ = e. d

ΔV = variation du potentiel

N = nombre d'espèces adsorbées par unité de surface

ϵ = constante diélectrique de la couche dipolaire

μ = moment dipolaire de l'espèce

e = charge de l'électron

d = distance entre les charges dans le dipôle

b - Modèle de la charge d'espace:

Pour un semi-conducteur l'apparition d'une charge de surface négative se traduit par une modification des bandes. On a donc neutralisation de la charge de surface par création d'une charge positive au voisinage de la surface. Dans ce cas, le modèle proposé suit la loi de Poisson qui relie $V(x)$ à la densité locale de charge $\phi(x)$:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon}\phi(x) \qquad (3)$$

x = profondeur dans le solide

$\phi(x)$ = densité de charge suivant x

ϵ = constante diélectrique du solide

$$\phi(x) = e(N_d - N_a + p - n) \qquad (4)$$

N_d = impureté donneur

N_a = impureté accepteur

p = nombre de charges positives

n = nombre de charges négatives

Les solutions générales des équations (3) et (4) ont été données dans des cas particuliers [4]. En voici quelques approximations:

b - 1 - Supposons que dans (4), N_d soit prépondérant, l'intégration de (3), nous conduit à:

$$V_s = - \frac{Q_s^2}{2 \epsilon e N_d} = - Q_s^2 \cdot constante$$

Il s'agit de la barrière de SCHOTTKY.

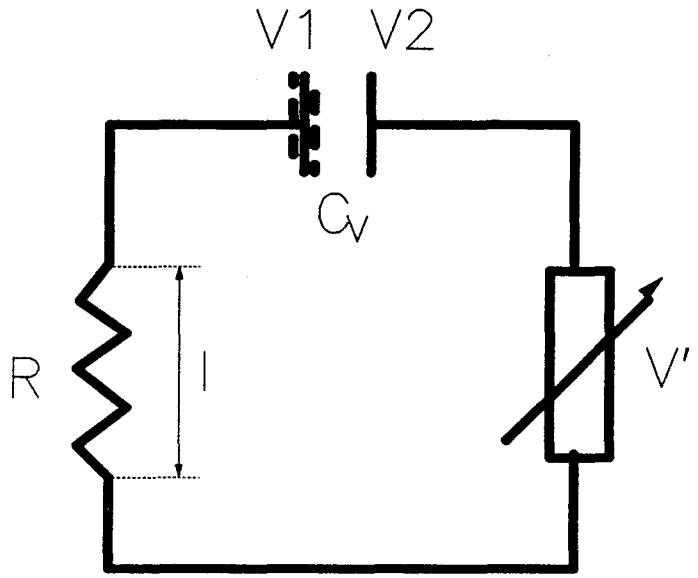
b - 2 - Modèle plus élaboré qui tient compte de la conduction des électrons dans la zone de charge d'espace, soit:

$$V_s = \sqrt{\frac{k T}{2 e^2 \epsilon n_d}} Q_s = Q_s \cdot constante$$

avec, n_d représentant le nombre de charges négatives à l'intérieur du solide; il s'agit d'une barrière de MOTT.

2 - DESCRIPTION DE LA METHODE DE KELVIN

Le principe est le suivant: on intercalle entre les deux solides, dont on veut mesurer la différence de potentiel de Volta, une force électromotrice V' suivant le schéma ci-dessous:



C_V = condensateur vibrant
V_1 = armature vibrante (référence graphite)
V_2 = armature fixe (échantillon)
R = résistance
V' = tension continue ajustable

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE UNIVERSITE DES Sc. et Techn. LILLE

Le condensateur dont les armatures sont les deux solides a comme charge:

$$Q = C(V + V')$$

Lorsque l'électrode de référence vibre, la capacité C varie de façon périodique ainsi que la charge, produisant un courant alternatif sinusoïdal détecté aux bornes de R. En pratique, V' est une F.E.M qui s'ajuste automatiquement grâce à un système d'asservissement jusqu'à annulation du signal détecté aux bornes de R. La charge est alors nulle et (V + V') = 0. Ce procédé employé permet l'enregistrement continu des variations du potentiel de surface.

Formellement, la méthode de Kelvin s'applique à n'importe quel couple de solides, quelles que soient la température, la pression et l'atmosphère dans l'enceinte.

Références bibliographiques:

1- J. H. Scofield, *J. Electr. Spectro.*, **8**, 1976, 129

2- Y. Barbaux, Thèse Lille, 425, 1978

3- Y. Barbaux, J. P. Bonnelle et J. P. Beaufils, *J. Chim. Phys*, **73**, 1976, 25

4- P. Mark, *Surf. Sci.*, **25**, 1971, 192.

UNIVERSITE DES Sc. et Techn. BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE LILLE