

n° d'ordre : 2106

50 376
1997
273

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE DE LILLE

pour l'obtention du titre de

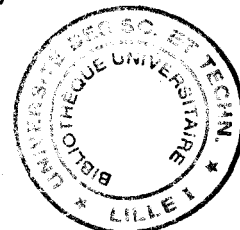
DOCTEUR

EN

SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE

par

Pascale MORICEAU

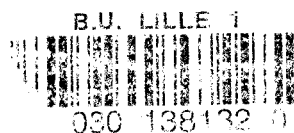


**DESHYDROGENATION OXYDANTE DE L'ISOBUTANE EN ISOBUTENE
SUR SYSTEMES OXYDES Ce-Cr-O ET Ce-Ni-O**

Soutenue le 31 Octobre 1997 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

G. HECQUET	Président
F. TRIFIRO	Rapporteur
J.C. VOLTA	Rapporteur
B. GRZYBOWSKA	Examinateur
Y. BARBAUX	Examinateur
E. BORDES	Examinateur
E. ETIENNE	Examinateur



Ce travail, financé par la société Elf Atochem, a été réalisé au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'USTL sous la direction de Yolande BARBAUX, professeur à l'Université d'Artois, en étroite collaboration avec Barbara GRZYBOWSKA, professeur à l'Institut de Catalyse et de chimie de surface de Cracovie (Pologne).

Je voudrais remercier sincèrement :

Monsieur Jean-Pierre BONNELLE, précédent directeur du laboratoire, qui m'a accueillie et soutenue pendant ces trois années.

Monsieur Gérard HECQUET qui m'a tout d'abord suivie en tant que directeur du groupe oxydation chez Elf Atochem puis en tant qu'actuel directeur du laboratoire. Il m'a, de plus, fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Madame Yolande BARBAUX qui a dirigé cette thèse et qui m'a permis de développer et de conforter des attitudes de recherche actives et diversifiées. Ses compétences scientifiques et sa rigueur m'ont poussée à progresser. Enfin, j'ai pu apprécier son soutien et ses qualités humaines.

Madame Barbara GRZYBOWSKA avec laquelle les échanges scientifiques et humains ont été très riches et formateurs. Je la remercie également de m'avoir accueillie en Pologne dans le laboratoire dirigé par le professeur J. HABER. Je ne saurais oublier la générosité et la gentillesse des polonais.

Monsieur Ferruccio TRIFIRO qui a accepté d'évaluer ce travail. De plus, je voudrais le remercier de m'avoir accueillie dans son laboratoire à Bologne afin d'y réaliser des mesures de spectroscopie UV-visible.

Monsieur Jean-Claude VOLTA de l'Institut de Recherche sur la Catalyse (Lyon) qui a également accepté d'être rapporteur pour cette thèse. Découvrant mon travail, il l'a éclairé de remarques pertinentes.

Madame Elisabeth BORDES de l'Université de Technologie de Compiègne, qui a aussi examiné ce travail. J'ai beaucoup apprécié sa disponibilité et sa personnalité.

Monsieur Eric ETIENNE de la société Elf Atochem, qui a parrainé mes recherches pendant ces trois années et participé à la commission d'examen.

J'associe à ces remerciements :

Monsieur Léon GENGEMBRE avec lequel j'ai réalisé et interprété les spectres XPS et ISS.

Madame Laurence BURYLO qui a enregistré tous les diagrammes de DRX.

Messieurs Denis BORMANN et Richard GRABOWSKI qui m'ont aidée à réaliser les spectres RAMAN ainsi que Monsieur le professeur Edmond PAYEN pour ses interprétations éclairées à propos du RAMAN.

Monsieur Sébastien PERALTA qui m'a aidée pour le MEB.

Monsieur Alain RIVES qui m'a initiée à l'étude du potentiel de surface.

Mademoiselle Anne TANGUY qui m'a secondée dans l'étude spectroscopique UV- visible et qui m'a accueillie lors de mon séjour en Italie.

L'équipe Elf Atochem du centre de recherche de l'Est.

Je n'oublie pas non plus le soutien et les moments agréables passés avec mes amis apprentis chercheurs, chercheurs, personnels techniques et administratifs des laboratoires de Lille ainsi que ceux des Universités du Littoral, de l'Artois et de Poitiers.

Je voudrais aussi remercier les gens du Nord et du Gayant que j'ai appris à connaître et à apprécier et, grâce auxquels, tout fut plus simple.

Enfin, je réserverai une mention très spéciale aux personnes de mon entourage qui m'ont toujours soutenue et encouragée.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	7
---------------------	----------

CHAPITRE I :

Eléments bibliographiques	13
----------------------------------	-----------

I. IMPORTANCE DES ALCANES EN OXYDATION	15
A. LES REACTIONS DE L'ETHANE	15
B. LES REACTIONS DU PROPANE	17
1. <i>Synthèse des produits oxygénés</i>	18
2. <i>Synthèse de l'acrylonitrile</i>	19
3. <i>Synthèse du propène</i>	20
a) Les systèmes à base de molybdène	20
b) Les systèmes à base de vanadium	21
(1) Les vanadates de magnésium	21
(2) Catalyseurs V-P-O	21
(3) Autres systèmes à base de vanadium	22
c) Autres systèmes	23
d) Meilleurs systèmes actuels	23
C. LES REACTIONS DU N-BUTANE	24
1. <i>Synthèse de l'anhydride maléique</i>	24
2. <i>ODH du n-butane en butènes et butadiène</i>	25
D. LES REACTIONS DE L'ISOBUTANE	26
1. <i>Réaction avec insertion d'oxygène</i>	27
2. <i>ODH de l'isobutane</i>	28
E. CONCLUSIONS	31
II. NOTIONS FONDAMENTALES	32
III. LES REACTIONS DE DESHYDROGENATION	38
A. COMPARAISON DESHYDROGENATION - DESHYDROGENATION OXYDANTE	39
B. DH DES ALCANES LEGERS	40

IV. OBJECTIFS DE CE TRAVAIL.....	43
V. JUSTIFICATION DES CATALYSEURS UTILISES	43
A. LES SYSTEMES X-Ce-O	44
1. <i>Les systèmes Ni-Ce-O.....</i>	<i>44</i>
2. <i>Les systèmes Cr-Ce-O.....</i>	<i>45</i>
3. <i>Systèmes à base de cobalt.....</i>	<i>46</i>
4. <i>Systèmes à base de fer</i>	<i>46</i>

CHAPITRE II : Matériels et méthodes **47**

VI. TEST CATALYTIQUE.....	49
A. ALIMENTATION.....	49
B. PARTIE REACTIONNELLE	49
C. ANALYSES	51
D. CALCULS DES CONVERSIONS ET DES SELECTIVITES	52
VII. PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS	54
A. PREPARATION DES OXYDES MASSIQUES	54
B. LES SYSTEMES CE-NI-O	55
1. <i>Coprécipitation.....</i>	<i>56</i>
2. <i>Imprégnation</i>	<i>57</i>
C. SYSTEMES CE-CR-O	58
1. <i>Solides préparés par coprécipitation</i>	<i>59</i>
2. <i>Solides supportés.....</i>	<i>60</i>
D. LES SYSTEMES NI, CR SUPPORTES SUR D'AUTRES SUPPORTS.....	61
E. SOLIDES A BASE DE COBALT.....	62
1. <i>Systèmes Co₃O₄, XAl.....</i>	<i>63</i>
2. <i>Systèmes Co/CeO₂.....</i>	<i>63</i>
F. SOLIDES A BASE DE FER	64
1. <i>Systèmes Ce-Fe-O</i>	<i>64</i>
2. <i>Systèmes K,Fe/Al₂O₃.....</i>	<i>65</i>

VIII. TEST A BLANC	69
IX. SYSTEMES Ce-Ni-O	69
A. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES	70
1. <i>Influence des conditions expérimentales</i>	70
2. <i>Influence de l'aire spécifique</i>	71
B. SYSTEMES SYNTHETISES PAR COPRECIPITATION	72
C. SOLIDES SYNTHETISES PAR IMPREGNATION.....	75
D. COMPARAISON DES ECHANTILLONS COPRECIPITES ET SUPPORTES.....	76
X. SYSTEMES A BASE DE CHROME	78
A. ECHANTILLONS SYNTHETISES PAR COPRECIPITATION	78
B. ECHANTILLONS SYNTHETISES PAR IMPREGNATION	80
C. COMPARAISON ENTRE ECHANTILLONS COPRECIPITES ET IMPREGNES	81
XI. SYSTEMES Ni, Cr SUPPORTES SUR D'AUTRES OXYDES	84
A. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC LES OXYDES MASSIQUES.....	85
B. COMPARAISON DES DIFFERENTS SYSTEMES SUPPORTES A BASE DE NICKEL	86
C. COMPARAISON DES DIFFERENTS SYSTEMES SUPPORTES A BASE DE CHROME	86
XII. LES SOLIDES CO₃O₄, X AL	88
XIII. AUTRES SYSTEMES ETUDIES	89
XIV. COMPARAISONS GENERALES : SELECTION DES MEILLEURS CATALYSEURS	89

CHAPITRE IV : Caractérisation des systèmes Ce-Cr-O et Ce-Ni-O **93**

XV. LES SYSTEMES Ce-Cr-O	95
A. CATALYSEURS UTILISES.....	95
B. DIFFRACTION DES RAYONS X	96
C. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)	
SPECTROSCOPIE DE RETRODIFFUSION IONIQUE (ISS).....	98
1. <i>Analyse qualitative</i>	98
a) Oxydes massiques	98
b) Systèmes Ce-Cr-O	98
(1) Cas des solides supportés.....	99

(2) Cas des solides préparés par coprécipitation	102
2. Analyse quantitative	103
D. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	108
E. TRAVAIL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE	111
F. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE-REFLEXION DIFFUSE	114
1. Oxydes massiques.....	114
2. Oxydes mixtes Ce-Cr-O coprécipités	115
3. Catalyseurs supportés.....	117
G. SPECTROSCOPIE RAMAN.....	119
1. Spectre de la cérine.....	119
2. Spectres des échantillons supportés	119
H. DISCUSSION : PROPOSITION D'UN MODELE DE REPARTITION DES ESPECES CHROME A LA SURFACE DE LA CERINE.....	125
XVI. LES SYSTEMES Ce-Ni-O.....	128
A. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	128
B. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) SPECTROSCOPIE DE RETRODIFFUSION IONIQUE (ISS).....	130
C. SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE UV-VISIBLE-REFLEXION-DIFFUSE	131
1. Oxyde massique NiO.....	131
2. Oxydes mixtes Ce-Ni-O coprécipités.....	131
3. Catalyseurs supportés.....	133
XVII. CONCLUSIONS.....	133
 <u>CHAPITRE V :</u>	
<u>Identification des sites actifs</u>	135
XVIII. COMPARAISON RESULTATS CATALYTIQUES-PDS-XPS-ISS	136
XIX. DETERMINATION DE L'ESPECE ACTIVE EN ODH _i	139
XX. COMPARAISON XPS-CATALYSE	141
<u>Etude mécanistique</u>	143
XXI. POTENTIEL DE SURFACE.....	144
A. DETERMINATION DE LA NATURE DES ESPECES OXYGENE ADSORBEES A LA SURFACE	145

1. Mélange oxygène-Argon.....	145
2. Mélange oxygène-Argon-Hydrocarbure.....	147
B. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE GAZEUX SUR LE POTENTIEL DE	
SURFACE.....	149
1. Mélanges Hydrocarbure-Oxygène-Argon.....	149
2. Mélanges Hydrocarbure-Argon	151
3. Comparaison des niveaux sous différentes atmosphères.....	152
XXII. ETUDE CINETIQUE.....	153
1. Détermination de l'énergie d'activation	153
2. Proposition d'un modèle cinétique pour l'ODHi.....	154
a) Mécanisme consécutif.....	155
b) Mécanisme consécutif lié à un mécanisme parallèle.....	156
3. Vitesse de disparition de l'isobutane :	
détermination des ordres partiels par rapport aux réactifs.....	158
a) Ordre partiel apparent par rapport à l'isobutane.....	158
b) Ordre partiel apparent par rapport à l'oxygène	159
CONCLUSION GENERALE	161
Références bibliographiques	167
Annexes	179

INTRODUCTION

L'essor de l'industrie automobile et le développement considérable de la pétrochimie depuis une quarantaine d'années ont contribué à l'utilisation de plus en plus importante du pétrole et du gaz naturel. Ces matières premières de choix sont utilisées pour l'obtention de carburants et pour la production de grands intermédiaires pour la chimie notamment celle des polymères.

Dans le cas des carburants, les récentes réglementations antipollution sont en faveur de l'addition de produits oxygénés dans les essences sans plomb comme par exemple le méthyltertiobuthyléther (le méthyltertiobuthyléther noté MTBE est utilisé pour améliorer l'indice d'octane des essences sans plomb et a vu sa production multipliée par 7 depuis 1984).

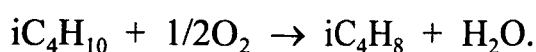
Dans le cas des polymères, les polyméthacrylates de méthyle comme le Plexiglas® et l'Altuglas®; sont de nouveaux matériaux dont les utilisations sont nombreuses et variées. L'élément clef qui intervient lors de la synthèse de ces polymères est l'acide méthacrylique.

L'acide méthacrylique et le MTBE sont synthétisés selon deux voies différentes à partir du même réactif initial : l'isobutène. Malheureusement, le prix d'achat élevé de cette oléfine (les oléfines sont en grande partie synthétisées par vapocraquage) contribue à alourdir considérablement les coûts de production de ces produits en fin de chaîne. Une solution envisageable est de synthétiser l'isobutène directement à partir de l'isobutane, trois à quatre fois moins cher que l'isobutène.

Pour effectuer la transformation de l'isobutane en isobutène, deux réactions sont envisageables : la déshydrogénation "classique" d'une part et la déshydrogénation oxydante d'autre part. La première réaction est endothermique donc très coûteuse du point de vue énergétique et nécessite des périodes de régénération des catalyseurs pour éliminer le dépôt de

coke. La seconde réaction, c'est-à-dire la déshydrogénation oxydante, semble être une voie plus prometteuse pour la synthèse des oléfines, puisque cette réaction est exothermique et l'utilisation d'oxygène dans le mélange réactionnel évite la désactivation des catalyseurs par dépôt de coke.

Dans ce travail, nous nous sommes donc intéressés à la réaction de déshydrogénation oxydante de l'isobutane en isobutène (ODHi) :



L'objectif de ce travail est la recherche de catalyseurs actifs et sélectifs en ODHi. La priorité est donnée à la sélectivité en isobutène en fixant la conversion d'isobutane à un minimum de 10% environ. En effet, en vue d'une application industrielle, l'isobutane résiduel pourra être recyclé et la séparation de l'isobutène sera plus facile.

La recherche de catalyseurs actifs et sélectifs lors de la déshydrogénation oxydante de l'isobutane en isobutène a tout d'abord débuté par une étude bibliographique concernant l'activation des alcanes légers en C₂-C₄.

Puis, en supposant que les systèmes performants en déshydrogénation doivent l'être aussi en déshydrogénation oxydante, différents systèmes à base d'oxydes comme CeO₂, Co₃O₄, Cr₂O₃, Fe₂O₃ et NiO ont été étudiés en ODHi.

Par exemple, les systèmes mixtes Ce-Ni-O et Ce-Cr-O ont notamment été synthétisés et testés en ODHi. L'influence de différents facteurs tels que : méthode de préparation (précipitation ou imprégnation), nature du support utilisé, teneur en métal (Ni ou Cr), quantité

de potassium présent, aire spécifique et température de réaction a été étudiée.

Les meilleurs systèmes ont ensuite fait l'objet d'une étude physico-chimique étendue (XPS, ISS, Potentiel de Surface, UV-Visible Réflexion Diffuse, Raman, MEB) permettant de déterminer la nature des sites actifs en ODHi et leur répartition à la surface du solide. Une étude mécanistique a été réalisée afin de comprendre le mode de fonctionnement des meilleurs catalyseurs, étape indispensable pour leur optimisation.

CHAPITRE I

ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

I.IMPORTANCE DES ALCANES EN OXYDATION

Les alcanes présentent un intérêt majeur par rapport aux oléfines : leur prix d'achat. En effet, le prix des alcanes en C₁-C₄ est compris entre 120 et 200 dollars la tonne environ alors que par exemple, l'éthylène et le propylène sont vendus respectivement 600 et 520 \$/T.

Depuis quelques années, de nombreuses études ont été menées sur l'oxydation d'alcanes légers, C₂-C₄, en phase gaz [CAV94]-[GRZ95]-[KUN94]-[MOR94]-[MAM95]-[GRZ97]. Ces réactions concernent la déshydrogénation oxydante, l'oxydation avec incorporation d'oxygène dans la molécule organique et l'ammoxydation.

Ce sujet est toujours au stade de l'accumulation des résultats et de recherche de catalyseurs performants. La seule exception est l'oxydation du n-butane en anhydride maléique (catalyseurs V-P-O), qui est réalisée à l'échelle industrielle et pour laquelle les études de la structure des sites actifs et du mécanisme à l'échelle moléculaire sont bien avancées. Une nouvelle route pour les réactions d'oxydation a été explorée au cours de ces dix dernières années [GRZ95]-[CAV94]. Elle concerne, entre autres, l'oxydation d'alcanes en phase liquide, sur titanosilicates, utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant (faible température et solvant polaire).

A. LES RÉACTIONS DE L'ÉTHANE

L'oxydation sélective de l'éthane en éthylène est un sujet d'actualité comme en témoignent les nombreux brevets déposés au cours de ces dernières années. En effet, l'éthylène est utilisé industriellement pour la synthèse de nombreux composés importants.

L'éthane contient uniquement des liaisons C-H primaires et l'éthylène, formé lors de la déshydrogénation, est un produit très stable qui ne contient qu'une liaison C-H vinylique. Comme le montre le Tableau I-1, ces liaisons sont très fortes ; l'activation de l'éthane aura lieu à des températures élevées (par rapport aux autres alcanes).

Type de liaison	Energies de liaisons (kJ/mol)
C-C	376
C-H primaire	420
C-H secondaire	401
C-H tertiaire	390
C-H allylique	361
C-H vinylique	445

Tableau I-1 : Energies des différentes liaisons intervenant lors des réactions avec les alcanes [KUN94]

La synthèse de l'acide acétique suscite de nombreux intérêts comme en témoignent les nombreux brevets et publications répertoriés dans la littérature [CAI88]-[BAR92]-[KIT91]-[HAL92]-[BLU92]-[MER91]-[TES93]-[ROY96]. Les catalyseurs généralement utilisés sont des oxydes à base de vanadium (W-Re-V-Nb-Sb-Li, Mo-V-Nb-O, V-P-Ti-O, V-P-O, MoVPO/TiO₂). Cependant, les rendements sont encore faibles (< 2%).

Pour la synthèse de l'acétaldéhyde et de l'éthylène, Murakami et coll. [MUR90] proposent en 1990, un catalyseur B₂O₃-Al₂O₃, mais dans ce cas encore, les rendements sont très faibles.

Pour l'ODH de l'éthane en éthylène, de nouveaux systèmes catalytiques ont été reportés dans la littérature. Par exemple, des catalyseurs composés de chrome adsorbé sur argile de type Montmorillonite permettent d'atteindre environ 10% de rendement en éthylène [OLI94].

En utilisant des céramiques, de type monolithes, recouvertes de platine [HUF93], le rendement en éthylène est proche de 60%.

D'autres systèmes "plus classiques", actifs en ODH de l'éthane en éthylène, sont regroupés dans le Tableau I-2.

Il est intéressant de noter que les catalyseurs qui sont sélectifs à températures élevées, ne contiennent généralement pas d'ions métalliques facilement réductibles comme V, Mo ou Sb. Par contre, les catalyseurs qui travaillent aux plus faibles températures contiennent des cations

réductibles.

Catalyseurs oxydes	T (°C)	Y _{C₂H₄} (%)	Sél. _{C₂H₄} (%)	Réf.
Mo-V-Nb-Sb-Ca	400	51,8	71	[CAI85]
Co-Zr-P-Na-K	675	23	74	[EAS85]
Co-Zr-P-Na-K traité avec des sulfates	675	57,8	85	[EAS85]
Li-Bi-Ca	620	30	92,4	[JI94]
V-Al-P	600	18,9	55,8	[CON96]
Li-Mg	600	31,3	57	[MOR89]
Li ⁺ -Mg (+HCl)	620	58	77	[WAN95]
Li-Na-Mg	600-650	32,3	85	[SWA92]
Li-Ti-Mg	650	34	84	[EAS84]
Sr-Ce-Yb	700	40,6	70	[VEL90]
B ₂ O ₃	550	4	97	[MUR90]
Mo-V-Nb	400	37,7	65	[THO78]
CrPO ₄	550	18	60	[HAN92]

Tableau I-2 : Tableau récapitulatif des meilleurs résultats obtenus, dans la littérature, pour ODH de l'éthane en éthylène

B. LES RÉACTIONS DU PROPANE

Le propane, contrairement à l'éthane, contient des liaisons C-H secondaires, plus faibles que les liaisons primaires (Tableau I-1). Le propane sera donc plus facile à activer que l'éthane.

Du point de vue industriel, le propène est utilisé pour la synthèse de l'acrylonitrile (ACN) (réaction d'ammonoxydation). Par contre, l'acide acrylique (AA) est produit en deux étapes à partir du propène : propène → acroléine (ACO) → AA. Le prix d'achat du propène et la gestion de deux étapes de synthèse sont des inconvénients qui motivent les industriels pour l'étude de la synthèse de l'acide acrylique (AA) directement à partir du propane.

1. SYNTHÈSE DES PRODUITS OXYGÉNÉS

Peu de résultats sont reportés dans la littérature sur l'oxydation ménagée du propane en produits oxygénés.

En 1966, Flint et Schaeffer, dans un brevet américain [FLI66], utilisent des catalyseurs oxydes, à base de molybdène, phosphore, bismuth et fer supportés sur silice, qui permettent d'obtenir l'ACO et l'AA (présence d'eau dans la phase gaz).

En 1981, Röhm et Haas [KRI80] déposent un brevet conduisant au propylène et à l'AA. Le catalyseur utilisé est un hétéropolyanion (HPA) de type $Sb_xPMo_{12}O_{40}$. Actuellement, la voie HPA est en pleine expansion et de nombreux chercheurs travaillent à l'amélioration de ces systèmes. C'est le cas notamment de Centi et Trifiro [CEN90], Ueda et Suzuki [UED95] et de Mizumo et coll. [MIZ95].

Ai en 1986 [AI86] obtient 30% de sélectivité en AA (rendement : $Y=9\%$) avec des systèmes V_2O_5 - P_2O_5 dopés au tellure.

En 1993, la société Mitsubishi Kasei [MIT93] dépose un brevet concernant la synthèse d'AA à partir d'oxydes multicomposés (Mo, V, Te, Nb) qui permettent d'obtenir, à faible température, 32 % de rendement en AA.

Plus récemment, Perrin et coll. [PER95] ont obtenu 3% de rendement en AA (30% de sélectivité, $T=400^\circ C$) à partir de systèmes V-P-O. Dans ce travail, les auteurs ont mis en évidence le rôle spécifique des phases oxydes mixtes de vanadium et de phosphore ainsi que l'importance des conditions d'activation qui contrôlent la formation de ces phases lors de l'oxydation du propane en AA.

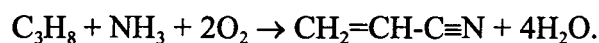
Le meilleur rendement en ACO est obtenu par Kim et coll. En 1991 [KIM91]. Ils atteignent 64% de sélectivité en ACO ($Y=8,3\%$) avec des oxydes de vanadium, de molybdène et de bismuth dopés à l'argent. Cette réaction fait intervenir des étapes en phases homogène et hétérogène. La structure de ces solides est modifiée par différents cations monovalents qui permettent d'améliorer la sélectivité. La réaction en phase homogène consiste à former des radicaux de type propyle par activation thermique dans la zone située avant le lit catalytique. Ces radicaux réagissent ensuite à la surface des solides pour former les produits oxygénés.

Catalyseurs	T (°C)	Sél. AA (%)	Sél. ACO (%)	Y (%)	Réf.
$\text{Ag}_{0,01}\text{Bi}_{0,85}\text{V}_{0,55}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_4$	500		64	8	[KIM91]
$\text{V}_1\text{P}_{1,15}\text{Te}_{0,1}\text{O}_x$	400	30		9	[AI86]
$\text{Sb}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	340	19		1,9	[KRI81]
$\text{Pmo}_{10}\text{Bi}_{0,6}\text{Fe}_{0,7}$	450-550	31	20	3,44/2,2	[FLI66]
$\text{MoV}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$	390	42,4		31,9	[MIT93]
V-P-O	400	30		3	[PER95]

Tableau I-3 : Tableau récapitulatif des meilleurs résultats obtenus en oxydation ménagée du propane en AA et ACO.

2. SYNTHÈSE DE L'ACRYLONITRILE

Actuellement, la synthèse de l'acrylonitrile, ACN, est réalisée à partir du propène avec un rendement égal à 75% [NIP71]. Pour des raisons économiques, il serait avantageux de pouvoir synthétiser l'ACN directement à partir du propane selon la réaction suivante :



Les meilleurs catalyseurs recensés dans la littérature pour la réaction précédente, sont regroupés dans le tableau suivant :

Catalyseurs	T (°C)	Sél. ACN (%)	Y _{ACN} (%)	Réf.
$\text{Bi}_{0,85}\text{Nb}_{0,55}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_4$	480	63	11	[KIM89]
$\text{VSb}_{0,45}\text{W}_{0,5}\text{Te}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_x$	500	56,7	39	[BRA88]
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BiMoO}_x$		80	32	[RAM89], [RAM90], [KHO86]
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-MoO}_3/\text{SiO}_2$	500	55,6	46,7	[KNO74]
$\text{VSb}_{3,5}\text{WP}_{0,75}\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	500	37	32	[GUT88]

Tableau I-4 : Tableau récapitulatif des meilleurs résultats obtenus lors de l'ammoxydation du propane en ACN.

3. SYNTHÈSE DU PROPÈNE

Actuellement les recherches sont principalement orientées vers la déshydrogénation oxydante, ODH, du propane en propène. Ce dernier est utilisé comme matériel de départ pour l'industrie pétrochimique.

Les systèmes classiques couramment étudiés sont des oxydes à base de vanadium (V-P-O, V-Mg-O) qui sont actifs dans de nombreuses réactions d'ODH d'alcane légers (C_2-C_5). Des catalyseurs de types molybdate et sulfate ont aussi été étudiés dans la littérature.

a) Les systèmes à base de molybdène

Ces composés ont été appliqués en ODH du propane par Moro-Oka et coll. ([YOO94], [YOO95]), et ont fait l'objet d'un brevet (Société Standard Oil) [HAR78].

Les molybdates de nickel ont été utilisés pour l'ODH du propane en propène par Mazzocchia et coll. ([MAZ91/93] et ont été brevetés par la société Norsolor (maintenant Elf Atochem). Les rendements en propène sont compris entre 12 et 14% (500-560°C).

Des essais d'imprégnation d'oxyde de molybdène (dopé au potassium) sur TiO_2 ([GRZ94], [GRA95]) permettent d'obtenir une sélectivité intéressante (70%) en propène, à température inférieure aux températures habituellement usitées (445°C). L'étude est à suivre.

Les meilleurs résultats, obtenus avec les systèmes à base de molybdène, sont regroupés dans le tableau suivant.

Catalyseurs	T (°C)	Sél. _{propène} (%)	Y _{propène} (%)	Réf.
β -NiMoO ₄	560	63,1	13,1	[MAZ91]
CoMoO ₄	500	65	14	[HAR78], [YOO94]
NiMoO ₄	560	50,6	11,8	Norsolor
MoO ₃ /TiO ₂ +K	445	70	7	[GRZ94]
PCoMoO ₄	538	58	14,5	BPCA

Tableau I-5 : Tableau récapitulatif des meilleurs résultats obtenus en ODH du propane en propène, avec des systèmes à base de molybdène.

b) Les systèmes à base de vanadium

(1) Les vanadates de magnésium

Les vanadates de magnésium, V_2O_5 -MgO, ont suscité et suscitent toujours énormément d'intérêt dans le monde scientifique. Chaar, Patel et Kung [CHA87]-[CHA88]-[NOR88], furent les premiers à proposer l'utilisation de tels systèmes pour l'ODH du n-butane puis pour celle du propane. Les rendements obtenus pour l'ODH du propane sont alors compris entre 12 et 15% et dépendent de la teneur relative en V_2O_5 . En 1990, Sam, Soenen et Volta [SAM90] montrent que les performances catalytiques sont aussi influencées par la méthode de préparation utilisée. A 550°C, ils obtiennent un rendement en propène compris entre 12 et 24%.

L'étude de ces systèmes est toujours un sujet d'actualité dans la mesure où :

- la nature des sites V-O actifs (et la phase active) n'est pas établie de façon unanime et plusieurs écoles s'opposent à ce propos.
- les performances catalytiques sont très influencées par la méthode de préparation adoptée ainsi que par le rapport V/Mg. Par exemple, Delmon et coll. [GAO94] obtiennent 16,1% de rendement en propène, en ajoutant de l'acide citrique lors de la préparation des catalyseurs Mg-V-O (Mg/V=9/1).

(2) Catalyseurs V-P-O

Ces catalyseurs sont très actifs et sélectifs en oxydation du n-butane en anhydride maléique [CEN88]¹.

L'oxydation du propane sur catalyseurs pyrophosphate de vanadyle $/(VO)_2P_2O_7/$ produit principalement du dioxyde de carbone ([CEN88]², [MIC93]). La sélectivité la plus élevée (12,5%) est obtenue sur catalyseur α -VOPO₄ [MAT94]. Les performances catalytiques de ces deux systèmes peuvent être améliorées en augmentant le rapport $P_{\text{propane}}/P_{O_2}$ (P : pression partielle) de façon à limiter le phénomène de "sur-oxydation" (overoxidation en anglais) des oléfines ([CEN88]²).

Les aluminophosphates de vanadium sont intéressants [CON93] : le solide noté VAPO-5 (0,4 % en poids V) est le plus sélectif (à 540°C, $S_{\text{él. propène}}=33,8\%$, $Y_{\text{propène}}=12,6\%$).

(3) Autres systèmes à base de vanadium

Différentes voies ont été envisagées afin d'améliorer les résultats en ODH du propane.

⇒ *Influence du support utilisé - Influence du promoteur alcalin choisi*

Catalyseurs	T (°C)	Sél. _{propène} (%)	Y _{propène} (%)	Réf.
VO _x /SiO ₂	450-500	60-80	15-16	[BEL92]
VO _x /Al ₂ O ₃	400	58,4	4,4	[EON94] ¹
VO _x /AlNbO ₄	500	65	6	[EON94] ² , [PRI92]
VO _x /AlPO ₄	500	48	3,4	[LIN94]
VO _x /MgSiO ₃	500	56,7	4,25	[COR93]
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (5 mnl)	200	38	3,8	[GRA95]
V ₂ O ₅ /TiO ₂ +K (5 mnl)	425	55	5,5	[GRZ94]
V ₂ O ₅ /TiO ₂ +Rb (1 mnl)	335	53	5,3	[GRA95]

Tableau I-6 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus en ODH du propane en propène, avec des systèmes supportés à base de vanadium (mnl : monocouche).

Les sélectivités en propène, obtenues à faibles températures, sont intéressantes. Cependant, les rendements restent faibles.

⇒ *Influence de la nature du ou des composants métalliques utilisés*

Catalyseurs	T (°C)	Sél. _{propène} (%)	Y _{propène} (%)	Réf.
V-Mg-O	540	42	15	[CHA88]
V-Na-Al	490	80	16,8	[TOM75]
V-Silicalites	400-500	70	21	[BEL92]
V-Fe-Nd-Al	625	66	29	[HUA89]
V-Nb-O	550	83-87	5	[SMI91]

Tableau I-7 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus en ODH du propane en propène, avec des systèmes multicomposés, contenant du vanadium.

D'autres solides à base de vanadium ont été testés en ODH du propane mais les rendements obtenus restent modestes. C'est le cas, par exemple, des orthovanadates de terres rares ([Y, La, Nd, Sm ou Eu)VO₄], [AU96]) ou des orthovanadates d'alcalins et d'alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba, Li) [SES90].

c) *Autres systèmes*

Huff et Schmidt [HUF94] obtiennent 65% de sélectivité en oléfines (éthylène + propène), à environ 100% de conversion, avec un système Pt/monolithe. Toutefois, ces résultats sont obtenus dans des conditions expérimentales particulières : les temps de contacts sont très faibles (1 à 5 ms), les températures de réactions sont comprises entre 900-1000°C et la consommation d'oxygène est toujours totale. Dans ce cas, la comparaison des résultats catalytiques est impossible dans la mesure où la réaction considérée correspond à une déshydrogénation et non plus à une déshydrogénation oxydante. La désactivation probable des catalyseurs après quelques heures de fonctionnement (dépôt de coke) et le nombre important de produits formés lors de la réaction, ne favorisent pas l'utilisation de ces catalyseurs au niveau industriel.

Des systèmes B-P-O [KOM88] et MnSO₄ [USH88] ont été testés en ODH du propane. A 550°C, les rendements obtenus sont de l'ordre de 10% ($47 < \text{Sél}_{\text{propène}} < 56\%$).

L'étude des HPA n'est pas à négliger, même si actuellement les résultats sont modestes ($\text{Sél}_{\text{propène}}=25\%$, $Y=10\%$ avec Cs_{2,5}Cu_{0,08}H_{3,34}PV₃Mo₉O₄₀ [MIZ96]). En effet, ils peuvent être actifs dès 350-400°C.

d) *Meilleurs systèmes actuels*

Des catalyseurs à base d'oxydes de terre rare supportés sur CeF₃, synthétisés par Zhang et coll. [ZHA94]¹, semblent très prometteurs puisqu'ils permettent d'atteindre une sélectivité en propène élevée (> 65%) à forte conversion (> 30%). Il faut cependant préciser que, parallèlement au propylène, du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et des CO-CO₂ sont produits lors de la réaction. La séparation du propène sera donc plus délicate. De plus, aucun renseignement particulier n'est apporté quant à la stabilité ou la désactivation de ces systèmes au cours de la réaction catalytique.

Catalyseurs	T (°C)	Sél. _{propène} (%)	Y _{propène} (%)	Réf.
Zn ₇ Bi ₃ Mo ₁₂ O _x	550	51,4	30,3	[BAE95]
V-Fe-Nb-Al	625	66	29	[HUA89]
CeO ₂ /2CeF ₃	500	81,1	33,5	
Y ₂ O ₃ /4CeF ₃	500	97	8,73	
Nd ₂ O ₃ /4CeF ₃	500	99	8,71	[ZHA94] ¹
4% Fe/C	604	77,7	27	[BPCA]

Tableau I-8 : Tableau récapitulatif des meilleurs résultats actuels, obtenus en ODH du propane en propène.

C. LES RÉACTIONS DU N-BUTANE

Le n-butane est un gaz d'une grande importance du point de vue industriel. Il peut conduire à la formation des butènes, du butadiène et de l'anhydride maléique.

La synthèse de l'anhydride maléique à partir du n-butane est un des plus grands succès de la catalyse d'oxydation contemporaine.

1. SYNTHÈSE DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE

La seule réaction qui soit appliquée à l'échelle industrielle est la synthèse de l'anhydride maléique (MA) à partir du n-butane (Y≈55%). Les catalyseurs utilisés pour cette réaction sont des oxydes à base de vanadium et de phosphore (V-P-O). Ils ont fait l'objet de nombreuses études depuis les 20 dernières années [HOD85]-[CEN88]¹-[HUT91]-[CAT93]-[CAV94].

Jusqu'en 1974, le MA était produit industriellement à partir du benzène avec un rendement égal à 75% environ (catalyseur : V-Mo-O). Le faible prix d'achat du n-butane, la toxicité du benzène et la possibilité de réutiliser les unités de production existantes avec le nouveau procédé, ont été autant d'atouts capables de compenser une perte de productivité de 15-20% par rapport à l'ancien procédé. Actuellement, 70% de la production de MA sont obtenus à partir du n-butane. Cette réaction peut être réalisée dans différents types de réacteurs : lit fixe, fluidisé ou circulant.

L'anhydride maléique est un produit très stable, ce qui permet de limiter la production de CO₂ (oxydation totale). La meilleure sélectivité est obtenue sur des pyrophosphates de vanadyle : (VO)₂P₂O₇.

Comme dans le cas des V-Mg-O, le comportement catalytique des catalyseurs V-P-O dépend de plusieurs facteurs :

- méthode de préparation des précurseurs (nature des réactifs, solvant, température, étape de lavage, degré d'hydratation, durée et température de réduction...),
- rapport P/V,
- présence de promoteurs (alcalins, métalliques),
- procédure d'activation et conditionnement des catalyseurs.

2. ODH DU N-BUTANE EN BUTÈNES ET BUTADIÈNE

L'ODH du n-butane est beaucoup étudiée puisqu'elle peut permettre de synthétiser les butènes et le butadiène, utiles pour la chimie des polymères.

Pour cette réaction, différents oxydes sont utilisés comme catalyseurs. Les meilleurs sont regroupés dans la figure suivante (tirée de la revue de F.Cavani et F.Trifiro [CAV94])

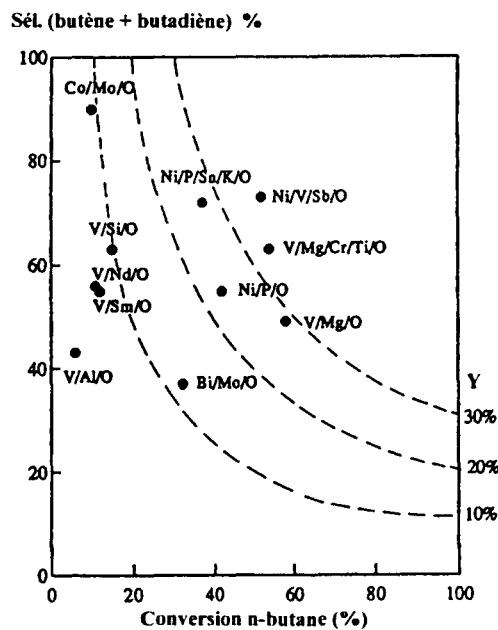


Figure I-1 : Performances catalytiques des meilleurs catalyseurs proposés pour l'ODH du n-butane [CAV94].

D. LES RÉACTIONS DE L'ISOBUTANE

L'isobutane (IB) est un gaz qui possède un carbone tertiaire, plus facile à activer que les carbones secondaires présents dans le n-butane ou le propane. Pourtant, l'oxydation sélective de l'isobutane en isobutène (IB₂) ou de l'isobutane en acide méthacrylique, semble difficile à réaliser.

Notions préliminaires

Industriellement, la synthèse du méthacrylate de méthyle (monomère du polyméthacrylate de méthyle : Plexiglas ou Altuglas) est réalisée selon différentes voies. Le procédé le plus développé est le procédé "acétone cyanhydrine" (90% de la production mondiale), qui est coûteux en énergie, qui nécessite l'utilisation d'acide cyanhydrique (toujours synthétisé sur site à cause des normes de transport) et qui produit de l'hydrogénosulfate d'ammonium (produit indésirable à détruire).

D'autres voies sont possibles :

- procédé BASF qui transforme l'éthylène en acide méthacrylique (AMA) via le propionaldéhyde et le formaldéhyde ;

- procédé ex-propylène qui transforme le propène en acide méthacrylique en une ou plusieurs étapes avec formation de produits intermédiaires comme par exemple l'acide isobutyrique, la méthacroléine (MACO), l'isobutyraldéhyde et le méthacrylate de méthyle ;

- procédé Halcon qui associe la déshydrogénation de l'isobutane en isobutène avec l'oxydation consécutive de l'oléfine en MACO. La production d'hydrogène au cours de la réaction entraîne des coûts de séparation élevés ;

- procédé japonais qui transforme l'IB₂ (produit par déshydrogénation sur Bi-Mo-Sb-O) en MACO puis AMA sur des catalyseurs de type HPA [CAV94].

Le prix d'achat (ou de fabrication) des oléfines de départ (3 à 5 fois plus élevé que celui des alcanes correspondants), le nombre important d'étapes intermédiaires, la nécessité de régénérer les catalyseurs de déshydrogénation et le respect des normes antipollution, sont autant de facteurs qui augmentent les coûts de fabrication.

Les objectifs des industriels sont donc de synthétiser l'AMA ou la MACO :

- en une seule étape à partir de l'IB (catalyseurs HPA) ;

- en utilisant le procédé japonais pour la transformation de IB₂ en MACO. L'IB₂ étant alors synthétisé par ODH de l'IB (réaction théoriquement moins coûteuse que la déshydrogénation).

1. RÉACTION AVEC INSERTION D'OXYGÈNE

Les meilleurs résultats obtenus pour cette réaction sont présentés Tableau I-9.

Catalyseurs	T (°C)	Sél. _{AMA} (%)	Sél. _{MACO} (%)	Y _{oxygénés} (%)	Réf.
P _{1,5} Mo ₁₂ V _{0,5} Bi _{0,3} As _{0,4} Cu _{0,3} Cs _{1,4}	330-350	42,6	2,5	11,3	[SUM95]
P ₁ V _{0,9} Co _{0,09} Nb _{0,3} O _x	280	21,7	42,5	15,15	[NIP94]
PMo ₁₁ V/oxyde de Ta	350	41	13,3	15,5	[MIT92] ¹
Cu _{0,2} H _{3,6} PMo ₁₁ V/SiO ₂	328	56,6	23,6	4,25	[ROH92]
P ₁ V _{0,9} Co _{0,09} O _x	230		22	6,33	[NIP92]
Ta ₂ Mo ₃ O ₁₄	320	12	40	4,6	[MIT92] ²
P _{1,1} Mo ₁₂ V _{1,1} Cu _{0,1} Cs _{1,1} O _x	320	55,7		5,7	[ASA89]
P ₁ Mo ₁₂ V _{0,5} K _{0,8} O _x	320	54,2	14,8	6,5	[MIT90]
P _{1,2} Mo ₁₂ V ₁ Cs _{1,5} O _x	320	48,5	12,9	5,8	[SUM89]
P _{1,15} V ₁ Sb _{0,2} Cu _{0,05}	350		51,6	4,9	[MIT89]
PMo ₁₂ Cu _{0,5} (NH ₄)O _x	350	40,7	18,2	4,8	[ASA89]
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ réduit		45	14	4,7	[ASA86]
P ₁ Mo ₁₂ Sb ₁	340	50	20	7	[ROH81]
Cs _{1,5} (NH ₄) _{1,5} PMo ₁₂ (VO)Cu _{0,08} O _x	323	49,7	10,9	5,75	[ELF96] ¹
Phosphates Ni,Fe,Zn,Cr...+ BiMoCoFeW	440		18,9	1,1	[SUM93]
Y ₂ O ₃ + BiMoCoFeW	410		26,8	9,4	[ELF96] ²

Tableau I-9 : Tableau récapitulatif des meilleurs résultats obtenus en oxydation directe de l'isobutane en AMA et/ou MACO avec des catalyseurs de type HPA.

La transformation directe de l'IB en MACO et/ou AMA est une réaction d'oxydation qui requiert une approche multifonctionnelle. Les catalyseurs utilisés doivent donc être capables d'effectuer simultanément une déshydrogénation oxydante avec formation d'une double liaison, une oxydation allylique et une oxydation ; ceci à partir d'un hydrocarbure saturé relativement inerte.

Les composés hétéropolyoxométallates, ayant une structure assez complexe mais stable, pouvant accepter plusieurs cations différents, offrent de nombreuses perspectives. Les brevets existants utilisent principalement des HPA. L'utilisation de catalyseurs bifonctionnels est parfois proposée, cependant, les rendements en produits oxygénés ne dépassent pas 16%.

Le lecteur trouvera un point plus complet à propos des catalyseurs utilisés pour cette réaction dans la thèse de S. Paul [PAU96].

2. ODH DE L'ISOBUTANE

La déshydrogénation oxydante de l'isobutane en isobutène (ODHi) présente plusieurs avantages économiques :

- ❶ l'IB₂ peut servir d'intermédiaire pour la synthèse de l'AMA ou conduire, en présence de méthanol, à la synthèse du méthyltertiobutyléther (MTBE) utilisé pour augmenter l'indice d'octane des essences sans plomb;
- ❷ l'IB est nettement moins cher à l'achat que l'IB₂ ;
- ❸ la réaction d'ODHi est exothermique, donc moins coûteuse en énergie qu'une réaction de déshydrogénation classique (cf. partie III).

Malgré cela, cette réaction est encore peu étudiée.

A l'heure actuelle, les rendements en IB₂ restent inférieurs à 10%.

Plusieurs types de solides sont proposés, dans la littérature, pour l'ODH de l'IB en IB₂.

Les premiers systèmes étudiés en 1970, sont des oxydes binaires composés d'antimoine et/ou de plomb [HAR70]. En 1986, BP Chemical Ltd. [HAR86] dépose un brevet avec des systèmes oxydes à base d'étain et de phosphore (Sn/P<2). Pour ces deux brevets, les sélectivités en IB₂ sont relativement élevés mais les rendements sont faibles.

Au début des années 1990, les pyrophosphates métalliques ainsi que les systèmes V-P-O, actifs en ODH du propane, ont été presque systématiquement testés en ODH de l'IB et certains se sont révélés intéressants. Par exemple, Takita et coll. [TAK93]¹ atteignent 82% de sélectivité en IB₌ avec un pyrophosphate de nickel (Ni₂P₂O₇). La réaction est réalisée à 550°C, sous un mélange gazeux très riche en hydrocarbure (IB/O₂/N₂ : 75/5/20 %). Dans ces conditions, la consommation d'oxygène est totale.

Parallèlement aux systèmes précédents, la société Röhm et Haas propose l'utilisation de charbons actifs dopés avec CrO₃, MoO₃, V₂O₅, Ce(NO₃)₃ et TiO₂ [BRE92] qui sont très sélectifs (Sél._{IB=} =95%) à faible température (T=360°C), mais nécessitent de nombreuses périodes de régénération.

Lysosa *et al.* [LYS92] préconisent plutôt l'utilisation d'oxydes de zinc et de titane (Zn/Ti ≥ 2) qui permettent d'obtenir 65,5% de sélectivité en IB₌ à 81% de conversion à 570°C. Cependant, ces résultats sont à prendre avec prudence dans la mesure où aucune précision n'est donnée quant à la stabilité des catalyseurs au cours du temps. En effet, le calcul du bilan oxygène [évalué d'après les conditions expérimentales (IB/O₂/N₂ : 1/0,5/10 %) et les rendements respectifs en oléfine (53,2%) et CO₂ (17,8%)] révèle que l'oxygène est entièrement consommé lors de la réaction. En absence d'oxygène, la destruction de l'espèce active (Zn₂TiO₄) par réduction du zinc en zinc métallique est tout à fait possible. Ce phénomène aurait pour conséquence de détruire rapidement la phase active et de rendre inutilisable un tel catalyseur.

Depuis 1994, des catalyseurs utilisés pour l'activation d'alcanes légers, ont été étudiés en ODHi. C'est le cas, par exemple, des systèmes Y₂O₃-CeF₃ testés par Zhang et coll. [ZHA94]² ; des Pt/Monolithe [HUF95], utilisés à faible temps de contact, à températures élevées mais qui entraînent la consommation totale de l'oxygène gazeux, et des systèmes CrO_x/TiO₂ et K-CrO_x/Al₂O₃ [GRA96]¹ (actifs en ODH du propane en propène).

Actuellement, des équipes italiennes et américaines travaillent sur des HPA [COM96]-[CAV96]. Leurs premiers résultats sont assez encourageants.

Catalyseurs	T (°C)	Sél.(IB ₂) (%)	Y(IB ₂) (%)	Réf.
Fe(III)-P-O	500	65,9	8	[TAK93] ²
Zn(II)-P-O		55,5	9,2	
Cr(III)-P-O		57,6	7	
Ni(II)-P-O		56,2	8,4	
Co(II)-P-O		58,8	6,5	
VAPO-5	480	40,6	6,3	[STA92]
Amborsorb 72 (charbons actifs)	360	95	8,55	[BRE92]
CrO ₃ +K/Al ₂ O ₃	325	60,9	9	[ELF96] ³
VMgO	500	64	5,12	[MIC93]
Zn-Ti-O	570	65,5	53,2	[LYS92]
Ni ₂ P ₂ O ₇	550	82,8	8,9	[TAK93] ¹
Y ₂ O ₃ /CeF ₃	520	80	8	[ZHA94] ²
Pt/Monolithe	800-900	40 (+40 propène)	24	[HUF95]
K ₃ PW ₁₂ O ₄₀ + K ₃ PO ₄	392	60	10	[COM96]
K ₇ P ₂ W ₁₇ FeO ₆₁	427	61	10,5	[CAV96]
CrO _x /TiO ₂	250 (265)	62 (43)	6,2 (8,6)	[GRA96] ¹
K-CrO _x /Al ₂ O ₃	310 (325)	58 (45)	5,8 (9)	

Tableau I-10 : Tableau récapitulatif des meilleurs résultats obtenus en ODH de l'isobutane en isobutène

E. CONCLUSIONS

Les meilleurs systèmes pour l'activation des alcanes sont des systèmes à base de vanadium. Ils sont performants à des températures faibles par rapport aux autres systèmes. Les systèmes V-P-O, V-Mg-O et V_2O_5/TiO_2 sont très utilisés en catalyse d'oxydation sélective.

Les systèmes composés de molybdène ont aussi une place importante dans les réactions d'oxydation des alcanes. En effet, pour l'ODH du propane en propène, le seul système qui ne soit pas à base de vanadium, est le solide $NiMoO_4$. Toutefois, cet oxyde est actif à plus haute température que les systèmes à base de vanadium.

Beaucoup de facteurs peuvent influencer les performances catalytiques des catalyseurs et la nature des produits obtenus : méthode de préparation, nature et teneur du métal ajouté, nature du support utilisé, effet de l'ajout de promoteurs alcalins... Il faut maintenant établir un lien de cause à effet pour expliquer ces résultats.

Remarque : dans cette partie, les réactions de déshydrogénation oxydante sont réalisées en présence d'oxygène. Cependant, d'autres oxydants peuvent être utilisés. De nombreuses études sont effectuées avec du brome, du soufre, de l'iode (ou leurs composés) ou du CO_2 , comme oxydants. Dans certaines réactions, de l'acide chlorhydrique ou de l'oxyde d'azote peuvent aussi être utilisés. L'utilisation de tels oxydants permet d'augmenter la sélectivité en produits de déshydrogénation. Cependant, les propriétés corrosives des halogènes et des gaz soufrés, les problèmes liés à l'environnement et la formation parallèle de produits gênants ne permettent pas d'utiliser ces procédés à l'échelle industrielle.

Quelques exemples :

- éthane-éthylène (Y=86%) : mélange HCl/H₂O/O₂ sur Fe-Al-O [MAG92]
- propane-propène (Y=48%) : LiOH.H₂O/LiI [DAH91]
- isobutane-isobutène : CO₂ sur Mn + oxyde de métaux de transition (Y=35%) [MIR92].

II. NOTIONS FONDAMENTALES

L'oxydation sélective des hydrocarbures nécessite la présence de différents types de centres à la surface des catalyseurs :

- le premier doit être capable d'activer les liaisons C-H d'un hydrocarbure (étape déterminante) par arrachement d'un atome d'hydrogène ;

- le second doit permettre, le cas échéant, l'insertion d'oxygène du réseau pour conduire à la formation d'aldéhydes ou d'acides carboxyliques;

- le troisième doit favoriser la réoxydation du réseau, c'est-à-dire l'adsorption et la dissociation de molécules oxygène.

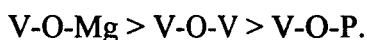
Activation des liaisons C-H

Pour l'activation des liaisons C-H, plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature :

① Beaucoup d'équipes considèrent que le centre actif, qui intervient lors de la rupture d'une liaison C-H, est un ion O^{2-} présent à la surface du catalyseur (Figure II-2 a). Dans ce cas, l'activité peut être reliée à la basicité de l'oxygène. En effet, l'abstraction d'un atome d'hydrogène (d'une liaison C-H), avec formation d'une liaison O-H à la surface, sera d'autant plus favorisée que le caractère nucléophile de l'oxygène (donc la basicité) sera important. L'électronégativité (donc le caractère électrophile) des éléments présents dans le solide autour de l'oxygène, pourra renforcer ou affaiblir le caractère nucléophile de l'oxygène.

En règle générale, toute modification apportée aux catalyseurs (dopant, lavages, métaux différents...) sera capable d'influencer la basicité de l'oxygène donc la réactivité.

Par exemple, le caractère nucléophile de l'oxygène dépendra de la nature des atomes qui l'entourent. Ainsi, pour le vanadium, le phosphore et le magnésium, le classement par électronégativités décroissantes est le suivant : $P > V > Mg$ (ou K) ; il induira une décroissance du caractère nucléophile (donc basicité) de l'oxygène dans le sens suivant :



Le caractère nucléophile de l'oxygène pourra aussi être influencé par l'état de valence de l'atome de vanadium ($O(V^{5+}) < O(V^{4+})$) et par la coordinence, à état de valence égal ($O(VO_4) > O(VO_5) > O(VO_6)$) / rappelons que pour les systèmes à base de vanadium, les valences

formelles des sites varient entre V^{5+} (V_2O_5 , $VOPO_4$, vanadates de magnésium, VO_4 tétraédrique et VO_6 octaédrique sur MgO) et V^{4+} ($((VO)_2P_2O_7)$). De même, il sera plus élevé pour O_{V-O-V} que pour $O_{V=O}$ terminal.

Des corrélations entre activités catalytiques et propriétés basiques (nucléophiles) de l'oxygène ont été observées, lors des réactions d'ODH sur des oxydes V-Sb-Bi et V-Sb-Ni [MAM92] et lors de l'oxydation du n-butane en anhydride maléique sur catalyseurs V-P-O [ZAZ96].

② Centi *et al.* [CEN88]¹ suggèrent que l'activation du n-butane sur V-P-O, implique des sites acides de Lewis forts (V^{4+} dans $(VO)_2P_2O_7$) (Figure II-2 b). Dans ce cas, les auteurs privilégient l'abstraction d'un hydrure H^- , avec formation de liaison V-H. L'oxygène basique arracherait un proton H^+ pour conduire au butène par l'intermédiaire d'un mécanisme concerté.

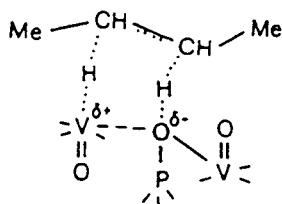


Figure II-1 : Mécanisme proposé pour l'activation du n-butane sur $(VO)_2P_2O_7$ [CAV94]

La formation de liaison V-H sur pyrophosphate de vanadyle $((VO)_2P_2O_7)$ a aussi été proposé par Pepera et coll. [PEP85].

③ Au laboratoire de Catalyse de Lille, Duhamel *et al.* [JAL95] suggèrent que les lacunes anioniques, créées à la surface de solides de types HPA, sont capables de stocker les espèces hydrogène lors de l'oxydation de l'isobutane en AMA et MACO (Figure II-2 c).

④ Certains auteurs pensent que l'activation des liaisons C-H est réalisée par l'intermédiaire d'espèces oxygène moléculaire ou atomique O^- (Figure II-2 d). Chaar *et al.* [CHA87] et Volta et Abon [GRZ97] proposent le couple $V^{4+}-O^-$ comme centre capable d'activer le n-butane ou le propane ($V^{5+} + O_2^- \rightleftharpoons V^{4+} + O^-$). Rappelons que les espèces O^- ont déjà été reconnues comme étant actives lors de l'activation des liaisons C-H pour les alcanes et les oléfines [BAR78]-[CHE82]-[LUN90].

⑤ Un mécanisme de dissociation radicalaire peut aussi être envisagé. A haute température,

une molécule d'alcane peut réagir avec la surface du catalyseur et produire un radical alkyle qui se désorbe et donne lieu à d'autres réactions, en phase homogène.

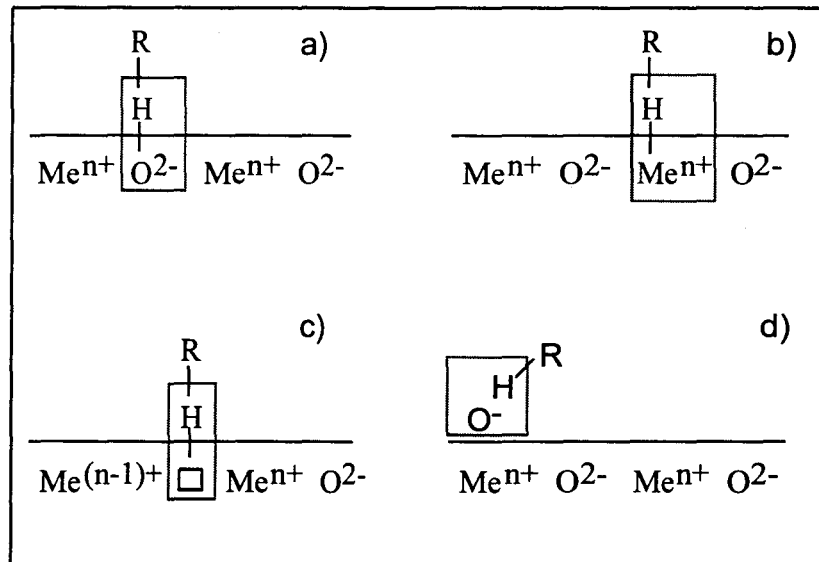


Figure II-2 : Schémas des différentes possibilités rencontrées lors de l'activation des liaisons C-H

Après l'arrachement du premier hydrogène et l'adsorption d'un radical alkyle à la surface, plusieurs schémas réactionnels sont envisageables (Figure II-3) :

❶ rupture d'une liaison C-H en position β du radical alkyle suivie d'une désorption de l'alcène (Figure II-3 a);

❷ formation d'une liaison C-O qui conduit à l'espèce adsorbée R-CH₂-CH-O_{réseau}-Me puis à la désorption de composés oxygénés (Figure II-3 b) ;

❸ rupture d'une liaison C-H avec formation d'une oléfine adsorbée à la surface. Cette dernière peut se désorber ou bien rester en interaction avec le solide. Dans ce cas, un atome d'oxygène du réseau peut s'insérer dans la double liaison pour former une espèce époxyde qui peut se désorber sous forme de produits oxygénés (+CO₂, Figure II-3 c).

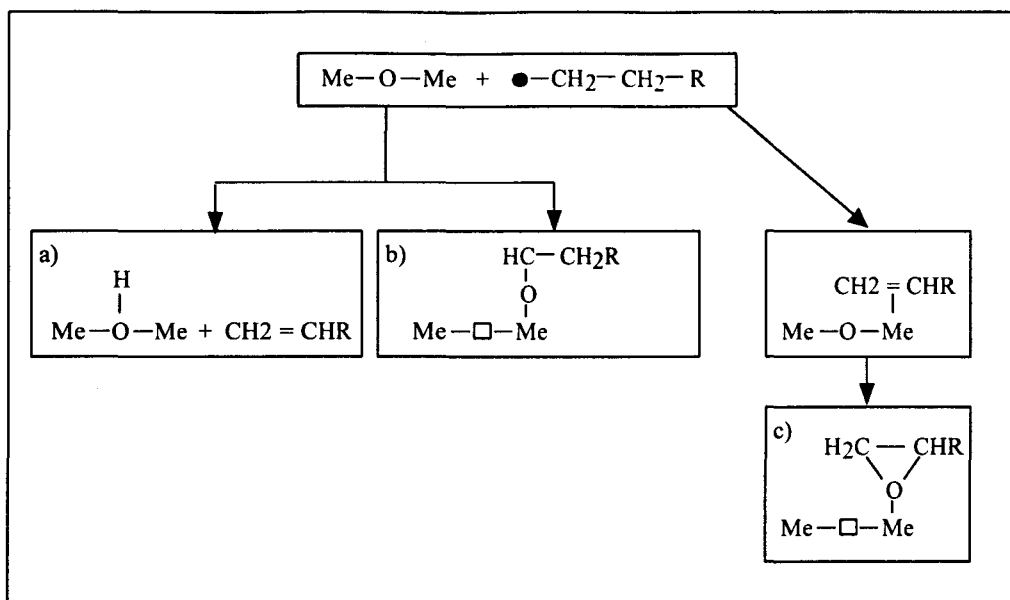


Figure II-3

Après l'étape d'abstraction des atomes d'hydrogène, les espèces liées à la surface du catalyseur peuvent se désorber pour former des oléfines (mono ou di-ènes) dans le cas des réactions d'ODH, ou rester adsorbées à la surface et servir pour d'autres réactions. Dans ce cas, il y a formation de produits oxygénés (aldéhydes, acides et/ou CO_2) par insertion d'atomes ou de molécules oxygène.

Si la vitesse de désorption des oléfines est rapide, la formation de produits oxygénés sera moins favorable. La désorption des oléfines sera favorisée si la surface du catalyseur est fortement basique et faiblement acide.

Par contre, si les oléfines restent suffisamment longtemps adsorbées à la surface et si l'énergie de la liaison Me-O est relativement faible, la formation d'oxygénés est favorisée. De plus, si les sites contenant les espèces oxygène actives sont nombreux et proches les uns des autres, le phénomène de sur-oxydation ("overoxidation") entraînera la formation du produit d'oxydation totale, c'est-à-dire CO_2 . Pour éviter cela, les sites actifs doivent donc être isolés de façon à empêcher la diffusion des oxygènes entre espèces organiques adsorbées [CAL63]. Une telle séparation est possible pour les systèmes $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ et $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ pour lesquels les unités actives sont séparées par des polyèdres de MgO_x , ou pour les systèmes $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ pour lesquels les unités VO_x actives sont isolées en clusters (au nombre de quatre) par groupe pyrophosphate (schéma suivant).

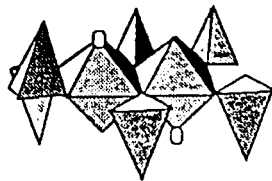


Figure II-4 : Structure des systèmes pyrophosphate de vanadyle [CAV94]

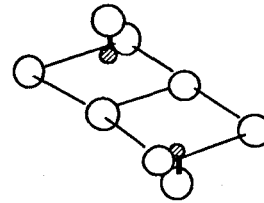
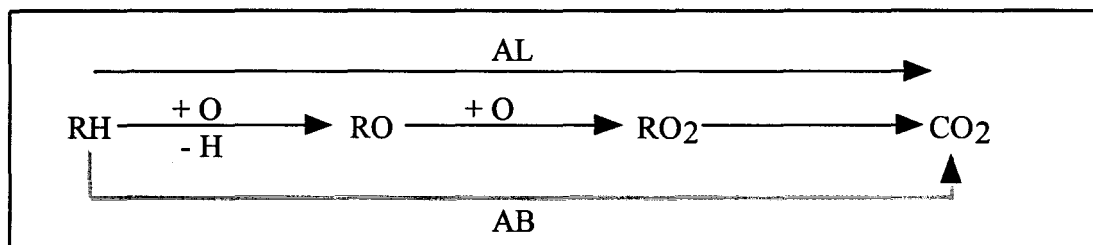


Figure II-5 : Schéma des unités V_2O_8 dans $(VO)_2P_2O_7$, (cercles vides : O, cercles hachurés : V) [MIC93]

L'acidité de la surface sera aussi un facteur capable d'influencer la nature des produits de la réaction. En effet, la désorption des produits oxygénés sera favorisée sur des surfaces fortement acides et faiblement basiques. L'acidité au sens de Lewis (notée AL) contrôlera la désorption des produits intermédiaires dans les étapes d'oxydation successives alors que les centres de Brönsted (notés AB) favoriseront le craquage par l'intermédiaire de carbocations :



La longueur de l'alcane initial pourra influencer aussi la nature des produits désorbés c'est-à-dire favoriser préférentiellement la formation de produits déshydrogénés ou celle d'oxygénés. En effet, sur des systèmes V-Mg-O, Michalakos et coll. [MIC93] expliquent que la sélectivité en produits oxygénés est favorisée si les hydrocarbures intermédiaires dans l'étape sélectivement déterminante peuvent être liés simultanément à deux atomes de vanadium (eux mêmes liés aux unités VO_x actives), et être ainsi "soudés" autour des oxygènes réactifs. Si les dimensions de la molécule d'hydrocarbure sont suffisantes ou si les unités actives sont isolées, cette condition pourra être satisfaite. Sinon, les réactions de déshydrogénation seront majoritaires.

Dans le cas du propane et de l'isobutane, les distances entre trois atomes de carbone sont du même ordre de grandeur. Selon les auteurs, la nature des produits obtenus avec ces alcanes en ODH (Tableau II-1), est expliquée en tenant compte des probabilités d'interaction sur les deux ions vanadium. En effet, ces dernières sont trois fois plus élevées dans le cas de l'isobutane que dans celui du propane, compte tenu de leurs géométries respectives.

Enfin, le nombre relatif de carbone en position β , selon la molécule d'hydrocarbure

considérée, peut aussi influencer la nature des produits de la réaction (déshydrogénation ou oxydation ménagée).

Réactifs	Produits majoritaires		
	$Mg_3(VO_4)_2$	$Mg_2V_2O_7$	$(VO)_2P_2O_7$
Ethane	Oxygénés	Oxygénés	Oléfine
Propane	Oléfine	Oléfine	Oxygénés
Isobutane	Oléfine	Oxygénés	Oxygénés
n-Butane	Oléfine	Oxygénés	Oxygénés

Tableau II-1 : Composition simplifiée de la distribution des produits pour l'oxydation des alcanes sur catalyseurs V-Mg-O, $Mg_2V_2O_7$ et V-P-O [KUN94].

Le nombre d'atomes d'oxygène mais aussi la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le réseau du catalyseur peuvent favoriser la formation de CO_2 si le temps de résidence des espèces organiques est assez long. En effet, une forte mobilité des ions oxygène va favoriser le remplissage des lacunes d'oxygène (formées à la suite de l'insertion d'oxygène dans les espèces organiques adsorbées) et provoquera le phénomène de sur-oxydation. Ce phénomène peut aussi être provoqué par l'oxygène gazeux.

La nature des produits organiques désorbés dépend des propriétés acido-basiques de la surface. D'après Ai [AI76], la désorption d'une molécule basique (oléfine) sera d'autant plus facile que la surface sera basique (faiblement acide), tandis que pour la désorption des oxygénés (aldéhydes, acides) des surfaces acides (faiblement basiques) sont nécessaires.

Pour les systèmes à base de vanadium, la diminution de l'acidité est constatée (test de décomposition de l'isopropanol) après ajout de métaux alcalins [GRA95]. Ce phénomène se traduit par une augmentation de la sélectivité en ODH du propane. Schématiquement, les évolutions des différents paramètres sont : Li - K - Rb

-----> Sélectivité propène
 <----- Activité ODH propane
 <----- Acidité

Etape de réoxydation

L'oxygène qui est incorporé dans les hydrocarbures (et dans H₂O), est fourni soit par le réseau soit par l'oxygène chimisorbé (ou les deux).

La réoxydation des catalyseurs implique la chimisorption d'une molécule d'oxygène. Elle a lieu selon la réaction suivante : $O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^- + e^- \rightarrow O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$. La présence de cations réduits est nécessaire pour assurer la présence de lacunes cationiques, nécessaires à la formation de O²⁻. Il faut aussi que le transfert électronique, du catalyseur vers la molécule d'O₂ adsorbée, soit facile, c'est-à-dire que le travail d'extraction soit faible.

Grzybowska *et al.* [GRZ94] ont observé une meilleure sélectivité en propène pour des systèmes ayant des valeurs du travail d'extraction faibles. Dans ce cas, la réoxydation en O²⁻ est facilitée.

La présence d'oxygène dans la phase gaz peut, dans certains cas, être utile à la désorption des produits oxygénés, trop fortement liés à la surface des catalyseurs. En effet, la réoxydation du catalyseur permet d'augmenter l'acidité de la surface (diminution de la basicité) facilitant ainsi la désorption des produits oxygénés.

La réactivité de l'oxygène O²⁻ peut être représentée par la chaleur d'extraction de l'oxygène du réseau. Cette quantité sera d'autant plus élevée que le nombre d'oxygènes extraits du site sera élevé. La mesure de cette chaleur permet la mesure du degré de réduction du site [GAO94]².

III. LES RÉACTIONS DE DÉSHYDROGÉNATION

La déshydrogénation d'un hydrocarbure saturé ou non peut être réalisée de deux façons différentes : la déshydrogénation "classique" (DH) et la déshydrogénation oxydante (ODH). La première voie est actuellement utilisée pour la production industrielle, tandis que la seconde reste au stade du laboratoire. Par contre, les catalyseurs utilisés en DH servent souvent de modèles pour les réactions d'ODH.

Dans cette partie, la comparaison entre DH et ODH sera rappelée. Quelques exemples classiques, importants pour la suite de ce travail, seront présentés.

A. COMPARAISON DÉSHYDROGÉNATION - DÉSHYDROGÉNATION OXYDANTE

DH	ODH
$C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H_2$ <p>Réaction équilibrée donc limitée</p> <p>$\Delta H^\circ > 0 \Rightarrow$ réaction endothermique</p> <p>↳ Température de réaction élevée</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Formation de coke</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Nécessité de régénérer le catalyseur</p> <p>↳ Réaction secondaire difficilement contrôlable : craquage</p>	$C_nH_{2n+2} + 1/2 O_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H_2O$ <p>Réaction qui peut être totale</p> <p>$\Delta H^\circ < 0 \Rightarrow$ réaction exothermique</p> <p>↳ Température de réaction plus faible</p>
<p>↳ produits : oléfines (mono ou diènes)</p> <p>+ produits d'oxydation totale</p>	<p>↳ réactivité importante de l'oléfine formée</p> <p>↳ contrôle des produits plus difficile</p>
<p>↳ Coût économique élevé</p>	<p>↳ Gain économique important</p>

Tableau III-1 : Tableau résumant les différences majeures existant entre les réactions de déshydrogénation et déshydrogénation oxydante.

Données thermodynamiques :

	DH		ODH	
	ΔH° kcal/mol	K_{eq} 1200 K	ΔH° kcal/mol	K_{eq} 1200 K
C_3H_8	124	44	-118	$3.5 \cdot 10^9$
n- C_4H_{10}	126	43	-116	$3.5 \cdot 10^9$
i- C_4H_{10}	139	140	-103	$1.1 \cdot 10^{10}$

Tableau III-2 : Données thermodynamiques des réactions de DH et d'ODH, pour quelques alcanes légers [HUF94]-[HUF95].

B. DH DES ALCANES LÉGERS

Les catalyseurs supportés à base de chrome sont connus comme étant actifs et sélectifs pour la DH des alcanes légers [FRE33]-[KEA55].

Le support le plus couramment utilisé industriellement est l'alumine gamma, modifiée par ajout de dopants alcalins (souvent K). La zircone peut aussi être utilisée.

Des métaux nobles, comme le platine et l'étain, supportés (SiO_2 et Al_2O_3) peuvent aussi être employés pour ce type de réaction.

Les recherches se poursuivent actuellement afin d'optimiser les systèmes existants [CAV95] et de déterminer la nature des espèces actives ainsi que les facteurs contrôlant activités et sélectivités. La recherche de nouveaux systèmes est toujours active. Par exemple, en 1994, une équipe américaine a proposé l'utilisation de catalyseurs Ni-Cs/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ [RES94] pour la DH de l'IB en IB₂. La présulfuration du catalyseur permet d'augmenter la sélectivité en diminuant la formation de coke.

Conclusions

L'activation des alcanes reste donc toujours un déficit d'actualité. Il faut maintenant soit optimiser les systèmes connus, soit innover complètement avec de nouveaux systèmes, afin d'améliorer simultanément conversions et sélectivités.

Les réactions d'ODH, plus favorables au niveau thermique, thermodynamique et économique, sont à privilégier par rapport aux réactions de déshydrogénation. Néanmoins, la plus grande réactivité de l'oléfine formée par rapport à l'alcane de départ limitera la conversion et la sélectivité en favorisant la formation de produits secondaires. Les catalyseurs les plus performants seront ceux qui permettront de limiter au maximum la dégradation de l'oléfine en produits secondaires (CO , CO_2).

CHAPITRE I :

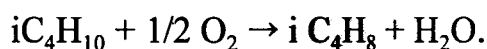
ODHI/CHOIX DES SYSTEMES UTILISES

IV.OBJECTIFS DE CE TRAVAIL

Comme nous avons vu précédemment, l'obtention d'isobutène à partir de l'isobutane présente un intérêt industriel non négligeable. Cela permettrait, en effet, de diminuer les coûts de production du MTBE et de l'acide méthacrylique.

L'ODH de l'IB en IB₂ est un défi d'autant plus motivant que peu d'études ont été reportées dans la littérature à ce propos. L'isobutane est pourtant en théorie plus facilement activable que l'éthane, le propane ou le n-butane, dans la mesure où il possède un carbone tertiaire.

Les objectifs de ce travail sont donc de synthétiser de nouveaux catalyseurs performants pour la transformation de l'isobutane en isobutène, selon la réaction suivante :



La sélectivité en IB₂ est l'un des paramètres essentiel à optimiser, tout en maintenant une conversion suffisante (10% au moins). En effet, du point de vue industriel, une sélectivité importante (à 10% de conversion environ), sera préférable à une forte conversion qui favorisera plutôt la formation des produits d'oxydation totale (CO et CO₂). Dans le cas d'une sélectivité importante en IB₂, l'isobutane résiduel pourra être recyclé et la séparation des différents produits sera plus simple.

Pour des raisons économiques, la température de la réaction devra être la plus faible possible (tout en maintenant un compromis conversion-sélectivité suffisant).

V.JUSTIFICATION DES CATALYSEURS UTILISÉS

Plusieurs hypothèses ont conditionné le choix des solides synthétisés et testés en ODH de l'isobutane :

- les catalyseurs actifs en déshydrogénation peuvent être actifs en déshydrogénation oxydante ;
- la majorité des catalyseurs actifs dans les réactions d'oxydation sélective sont des

oxydes binaires ou multicomposés ;

⇒ l'abstraction d'atomes d'hydrogène ainsi que la désorption d'oléfines nécessitent des sites basiques.

A. LES SYSTÈMES X-Ce-O

Notre idée était d'associer le cérium avec un métal de transition (Ni ou Cr) actif en ODH ou en DH des alcanes. Dans ce cas, la basicité de la cérine (CeO_2), devait favoriser l'activation des liaisons C-H et la désorption de l'oléfine ; l'ajout d'un métal de transition devait permettre la transformation sélective de l'IB en IB_o.

La cérine est considérée comme étant un catalyseur de combustion totale. Les systèmes Pd/ Al_2O_3 + CeO_2 sont utilisés pour l'oxydation des gaz d'échappement des automobiles. Il a été montré pour cette réaction que la cérine est capable de stocker l'oxygène lors de l'étape de réduction puis de le restituer pendant l'étape d'oxydation.

La cérine cristallise dans un réseau cubique de type fluorine.

Des systèmes $\text{Y}_2\text{O}_3/4\text{CeF}_3$ ou $\text{Nd}_2\text{O}_3/4\text{CeF}_3$ se sont révélés sélectifs en ODH du propane en propène [ZHA94]¹ et de l'isobutane en isobutène [ZHA94]².

1. LES SYSTÈMES Ni-Ce-O

Différentes raisons nous ont conduits à associer les propriétés de la cérine avec celles du nickel.

En effet, les ions nickel Ni^{2+} se sont révélés performants lors de l'oxydation sélective du propane et de l'isobutane :

⇒ les molybdates de nickel (NiMoO_4) proposés par Mazzocchia et coll. [MAZ91], sont parmi les meilleurs systèmes actifs en ODH du propane en propène ;

⇒ les pyrophosphates de nickel ($\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$) étudiés par Takita *et al.* [TAK93]¹, sont les systèmes les plus sélectifs en ODH de l'IB en IB_o (82% de sélectivité à 10% de conversion).

De plus, les systèmes Ce-Ni-O, utilisés comme catalyseurs d'hydrogénation, ont été étudiés au Laboratoire de catalyse de Lille par Wrobel et coll. [WRO92]-[SOH92]-[LAM94]. Différentes méthodes de synthèse de ces catalyseurs ont été proposées. Une étude cristallographique et spectroscopique (ESCA) effectuée sur des solides calcinés (300°C,

pendant 4h), a permis à Lamonier et coll. [LAM94] d'établir la composition des solides en fonction de la teneur en nickel.

Deux familles de solides, dont la limite est définie par la teneur en nickel, ont été distinguées:

⇒ lorsque la teneur en nickel est faible ($Ni/Ce \leq 0,5$), les auteurs observent la formation d'une solution solide composée d'ions Ni^{2+} insérés dans le réseau de l'oxyde de cérium ; la solution solide est notée $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-x} \square_x$ où \square représente une lacune d'oxygène. Les ions Ni^{2+} sont incorporés dans la cérine dès l'étape de coprécipitation ;

⇒ à teneur plus importante en nickel ($Ni/Ce \geq 0,5$), la solution solide est toujours présente mais coexiste avec l'oxyde NiO. Cet oxyde pourrait conduire à la combustion totale des hydrocarbures.

L'étude cristallographique a montré que la phase NiO n'est visible que pour des températures de calcination supérieures ou égales à 500°C.

2. LES SYSTÈMES Cr-Ce-O

En suivant le même raisonnement que pour les systèmes Ce-Ni-O, l'association du chrome et de la cérine semblait pouvoir être favorable à la production de IB₂.

En effet, les catalyseurs à base de chrome imprégné sur alumine sont employés à l'échelle industrielle pour la déshydrogénation du propane, du n-butane et de l'isobutane.

A l'échelle du laboratoire, des équipes travaillent toujours à l'amélioration et à la caractérisation des systèmes supportés à base de chrome. Différents supports comme Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO et TiO_2 ont été utilisés. Il a été mis en évidence par de nombreux auteurs ([CAV95], [GRA96]^{1,2}, [HAR88], [IAN84], [KIM92], [RIC88], [VUU90-92-93¹-93²], [ZAK86]), que la nature des espèces chrome et l'activité en catalyse dépendent du type de support utilisé, de la quantité de chrome déposé, du degré d'hydratation du catalyseur et de la température de calcination.

Pour les systèmes Ce-Ni-O et Ce-Cr-O, l'influence de la méthode de préparation et de la teneur en métal ajouté sera étudiée de façon à optimiser les performances catalytiques et à déterminer le mode de fonctionnement des catalyseurs.

Enfin, l'influence de la nature et du caractère acido-basique du support sera étudiée en prenant des solides préparés par imprégnation de nickel ou de chrome sur d'autres oxydes que la

cérine.

3. SYSTÈMES À BASE DE COBALT

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 pur ou imprégné avec des ions l'aluminium a été synthétisé et étudié au Laboratoire de catalyse de Lille, notamment pour l'oxydation du butène-1 en butadiène ([ASS72]-[BAR78-79]-[CAR78]-[LEC75-77]).

L'oxyde de cobalt présente une structure de type spinelle AB_2O_4 ($\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4^{2-}$) dans laquelle les ions Co^{2+} occupent les sites tétraédriques et les ions Co^{3+} les sites octaédriques. Ces derniers sont reconnus comme étant les sites d'oxydation totale. La substitution des ions Co^{3+} par des ions Al^{3+} ($\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}_{2-x}\text{Al}^{3+}_x)\text{O}_4$) permet de privilégier de façon très nette la sélectivité en butadiène par rapport à celle en CO_2 .

Dans ces conditions, il paraissait intéressant de tester de tels systèmes en ODH de l'isobutane.

Les études antérieures ont montré que lors de la coprécipitation des oxydes mixtes de cobalt et d'aluminium, ce dernier tend préférentiellement à rester en surface et qu'il existe un équilibre entre les espèces ioniques de surface et celles du réseau ($\text{Co}^{3+}_{\text{surface}} + \text{Al}^{3+}_{\text{int}} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}_{\text{int}} + \text{Al}^{3+}_{\text{surface}}$) [LEC75]. Afin d'améliorer le contrôle de la quantité d'ions Al^{3+} présents en surface, les solides ont été préparés par imprégnation de nitrate d'aluminium sur un support Co_3O_4 .

4. SYSTÈMES À BASE DE FER

Le fer est largement utilisé dans les catalyseurs d'oxydation. Par exemple, les pyrophosphates de fer (III), étudiés par Takita *et al.* [TAK93]² donnent de très bons résultats en ODH de l'isobutane en isobutène.

De plus, les systèmes à base de fer et de potassium imprégnés sur alumine sont les meilleurs systèmes actifs lors de la transformation de l'éthylbenzène en styrène. L'optimisation des résultats est obtenue pour un pourcentage massique de K_2O compris entre 0.5 et 5 [LEE74]-[HIR86]^{1,2}.

Dans la continuité de notre raisonnement, les catalyseurs suivants ont été synthétisés puis testés en ODHi :

⇒ des solides $\text{K-Fe/Al}_2\text{O}_3$, en contrôlant le rapport K/Fe ;

⇒ des systèmes Ce-Fe-O , par analogie avec les systèmes Ce-Ni-O et Ce-Cr-O .

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

VI. TEST CATALYTIQUE

Le test catalytique utilisé pour la réaction a été mis au point par Agnès Monnier lors d'un précédent travail concernant l'oxydation du propane et de l'isobutane [MON95]. Quelques modifications ont été apportées par rapport au montage initial (Schéma 1).

A. ALIMENTATION

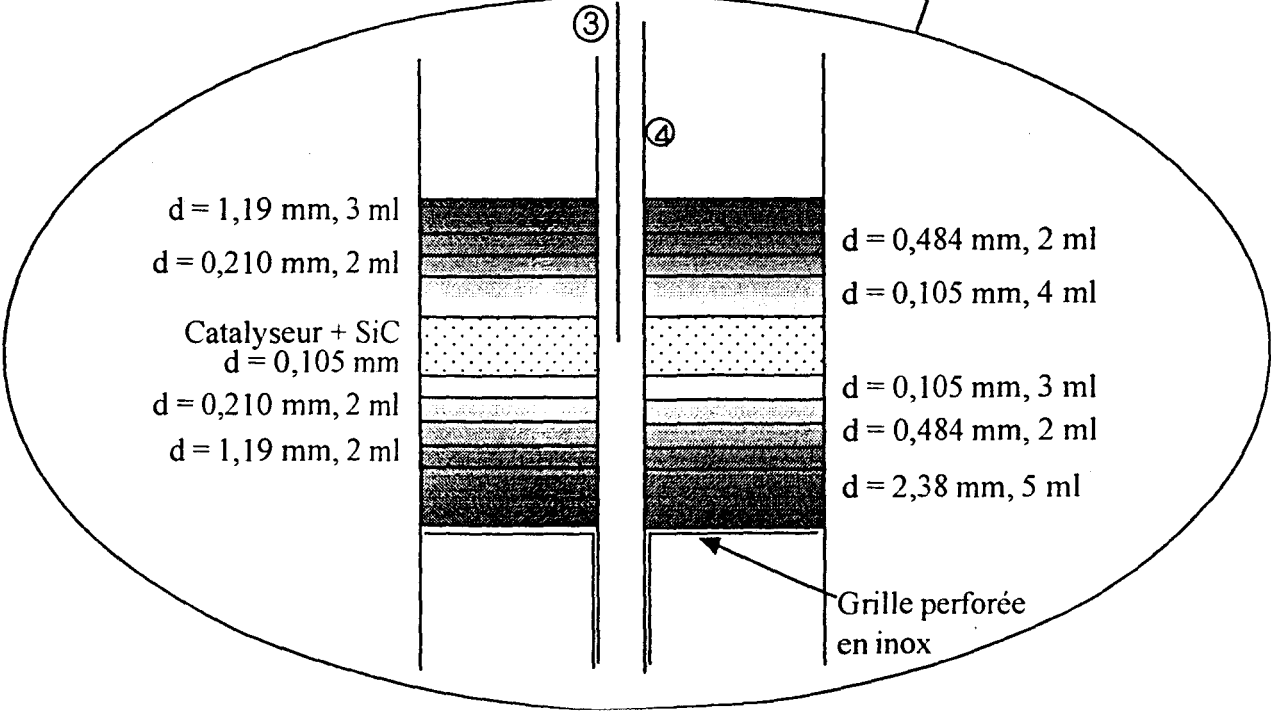
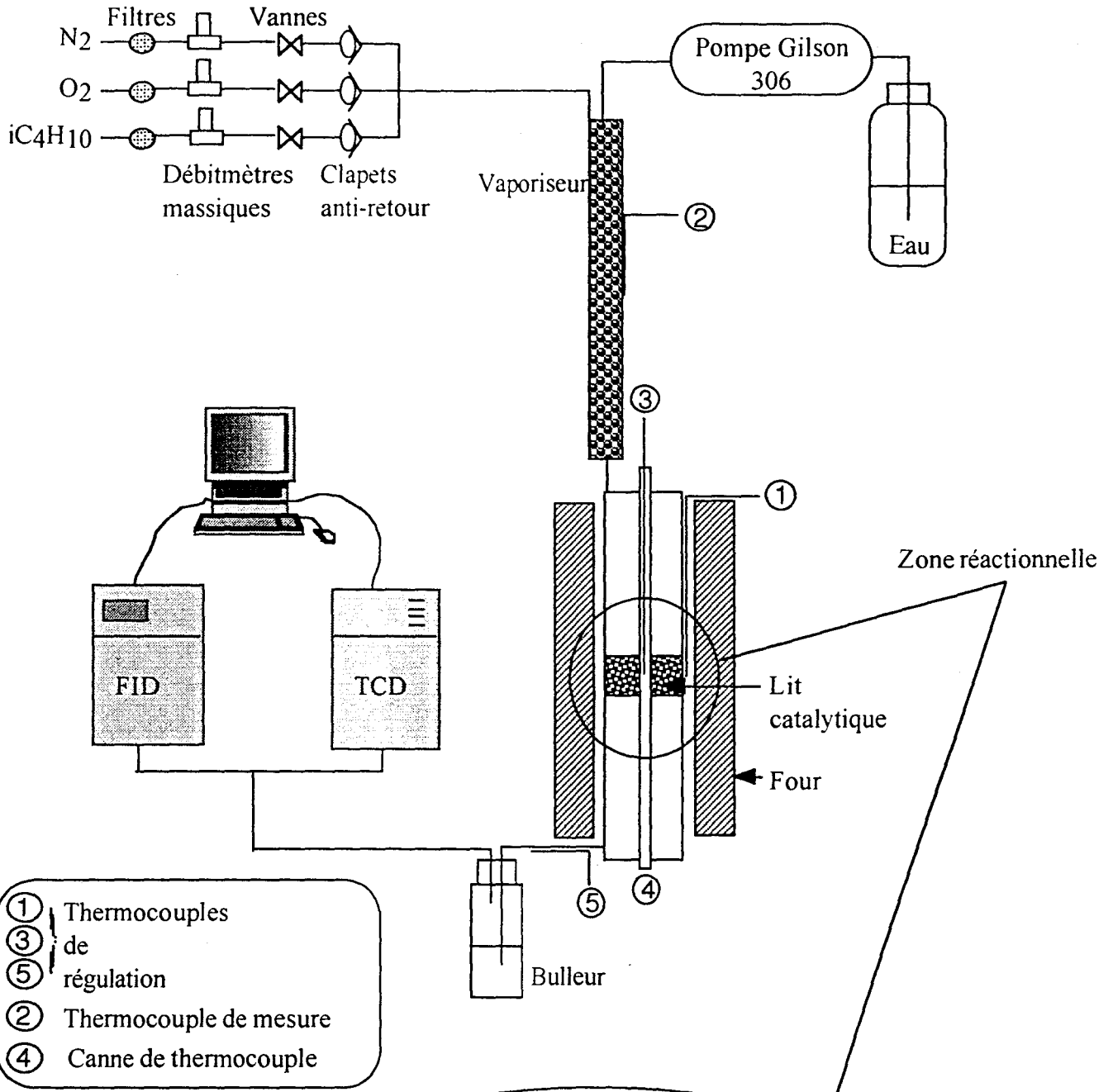
L'alimentation en mélange réactionnel se fait par l'intermédiaire de débitmètres massiques Brooks dont les gammes varient de 0 à 20 ml/mn pour iC_4H_{10} (N35, Air Liquide), de 0 à 50 ml/mn pour O_2 (oxygène C, Air Liquide) et de 0 à 100 ml/mn pour N_2 (azote C, Air Liquide). Une pompe Gilson 306 permet d'ajouter de l'eau qui se vaporise dans le vaporiseur garni d'anneaux de Rasching en pyrex et thermostaté à 250°C (thermocouple n°2 /Schéma 1/). Ce vaporiseur permet aussi d'homogénéiser le mélange réactionnel avant son arrivée dans le réacteur.

En cas d'augmentation de pression ou de température, il y a coupure automatique du chauffage et de l'alimentation des gaz. Un circuit secondaire d'azote balaie alors l'ensemble du montage.

B. PARTIE RÉACTIONNELLE

Le réacteur, en acier inoxydable 316, mesure 400 mm de long et 15 mm de diamètre interne (21 mm de diamètre externe). Son chauffage est assuré au moyen d'un four électrique dont la température est régulée par l'intermédiaire du thermocouple n°1. Le four possède une zone isotherme (3 cm environ) dans laquelle est placé le catalyseur. La température au sein du lit catalytique est mesurée par le thermocouple n°3. Sa mobilité verticale à l'intérieur de la canne de thermocouple (n°4) permet de déterminer, dans chaque cas, la température du point chaud (zone où se situe le lit catalytique).

Les thermocouples sont de type chromel/alumel. Les cordons chauffants sont des rubans Isopad dont les températures sont régulées par des Minicors. Toutes les parties métalliques sont en acier inoxydable 316.



Un agrandissement de la zone réactionnelle est représenté sur le schéma 1.

Des grains de carborundum de granulométrie différente sont introduits de part et d'autre du catalyseur. Ce dernier est généralement dilué dans du carborundum de même granulométrie ($d = 0,105$ mm). En effet, le carbure de silicium est un bon conducteur thermique et est inerte chimiquement. Il évite, de plus, la chute des grains de catalyseur dans la grille perforée, permet un contact fluide-catalyseur moins brusque et plus homogène limitant ainsi les échauffements locaux.

A la sortie du réacteur, un bulleur est placé en permanence de façon à condenser les produits oxygénés (AMA, MACO, acide acétique, acide acrylique, acétone) susceptibles d'être formés lors de la réaction. La partie située entre le bulleur et le réacteur est thermostatée à 170°C pour éviter la polymérisation de l'AMA. Ces précautions n'étaient généralement pas justifiées car les analyses des oxygénés (utilisant la méthode décrite dans la thèse de A. Monnier [MON95]) ont révélé moins de 1% d'AMA et d'acide acétique.

C. ANALYSES

Les différents constituants sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Un TCD Shimadzu GC 9-A équipé de deux colonnes remplies (Porapak R et tamis moléculaire) est utilisé pour la détection de CO , CO_2 , O_2 et N_2 .

Un FID Varian 3600 sur lequel est installé une colonne capillaire permet d'analyser CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , iC_4H_{10} et iC_4H_8 avec une bonne séparation.

La Porapak R et le tamis moléculaire sont reliés à une vanne de commutation qui permet d'isoler ou non le tamis moléculaire. En effet, les gaz tels CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , iC_4H_{10} et iC_4H_8 bouchent le tamis moléculaire tandis que CO , N_2 , CH_4 et O_2 sont uniquement analysés sur ce dernier. L'analyse est réalisée en jouant sur la position de la vanne de commutation. Au début de l'analyse, CO , N_2 , CH_4 et O_2 circulent dans la Porapak et arrivent rapidement jusqu'au tamis moléculaire. A cet instant ($t=2,1$ mn), la vanne de commutation isole le tamis moléculaire pour permettre la détection de CO_2 et C_2H_4 issus de la Porapak. Cette opération terminée, les deux colonnes sont replacées en série ($t=4,5$ mn) pour permettre l'analyse de O_2 , N_2 , CH_4 puis CO . Enfin, le tamis est de nouveau isolé ($t=11$ mn) pour analyser sur la Porapak les gaz restants (C_3 - C_4). L'analyse finie, la vanne de commutation replace les deux colonnes en série.

	TCD (Shimadzu)		FID (Varian)
Produits dosés par ordre de détection	CO ₂ , O ₂ , N ₂ , CO		CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , iC ₄ H ₁₀ , iC ₄ H ₈
Colonnes	Porapak R	Tamis moléculaire	Plot Al ₂ O ₃ /KCl
	inox 1/8"	5 A, inox 1/8"	
	2,5m	2,5m	
	80/100	60/80	
Gaz vecteur	Hélium	35 ml/mn	Hélium
Programmation en température	4,5 minutes	à 60°C	2 minutes à 45°C
	6 minutes à	80°C (30°C/mn)	2 minutes à 75°C (10°C/mn)
	5 minutes à	140°C (30°C/mn)	0,2 minute à 120°C (10°C/mn)

Tableau VI-1 : Conditions d'analyse des gaz incondensables en sortie de réacteur.

Les injections sur les deux chromatographes sont simultanées. Les temps d'analyses sont inférieurs à 12 minutes. L'enregistrement ainsi que le traitement des chromatogrammes sont entièrement gérés par ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition Varian GC-Star.

D. CALCULS DES CONVERSIONS ET DES SÉLECTIVITÉS

Les coefficients de réponse de chaque gaz sont régulièrement calculés en effectuant des analyses de mélanges étalons (% de chaque gaz connu, donné par Air Liquide).

Des mesures de débits, ramenés dans les conditions normales de température et de pression, permettent de déterminer le débit molaire des gaz en entrée et en sortie de réacteur.

Les calculs, détaillés ci-après, sont établis en négligeant la formation de produits oxygénés lors de la réaction dans la mesure où ces derniers sont présents à l'état de traces.

$$\text{Conversion } iC_4H_{10} = \frac{N_i - N_f}{N_i} \times 100$$

Sélectivités iC_4H_8 , $CO_x =$

$$\frac{C_x \times N_x}{4(N_i - N_f)} \times 100$$

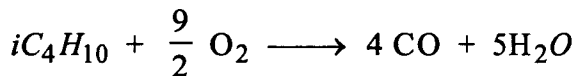
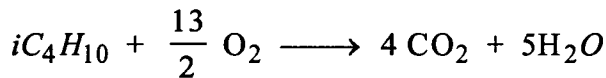
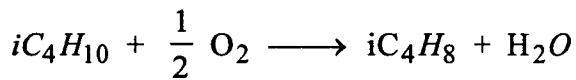
Bilan carbone =

$$\frac{\sum C_x N_x + 4 N_f}{4 N_i} \times 100$$

$$\text{Bilan produit} = \frac{\sum C_x N_x}{4(N_i - N_f)} \times 100$$

Débit molaire O_2 f : final ; i : initial	Nox_i ou Nox_f
Débit molaire iC_4H_{10} f : final ; i : initial	N_i ou N_f
Débit molaire du produit x	N_x
Nombre d'atome de carbone du produit x	C_x

Un bilan oxygène est calculé en supposant les équations de réactions suivantes :



$$\text{Bilan oxygène} = \frac{1/2 N_{iC_4H_8} + 13/8 N_{CO_2} + 9/8 N_{CO}}{Nox_i - Nox_f} \times 100$$

VII. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS

Cette partie décrit les méthodes de préparation de tous les catalyseurs qui ont été testés dans le cadre de ce travail.

Les méthodes de synthèse sont, en général, validées par différentes techniques de caractérisation : compositions massiques par microanalyses CNRS, aires spécifiques, diffraction des rayons X. Ces techniques sont développées en annexe.

A. PRÉPARATION DES OXYDES MASSIQUES

L'oxyde de cérium CeO_2 a été préparé par précipitation de nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$, 0,5 mol/L) dans la potasse en excès (1,5 mol/L), selon une technique mise au point au laboratoire par M. P. Sohier [SOH89] et C. Lamonier [LAM94]. Le précipité est ensuite filtré (fritté n°4) puis lavé abondamment à l'eau distillée, chauffée à 90-100°C, de façon à éliminer le potassium. Une fois le lavage terminé, les boues récupérées sont séchées à l'étuve (100°C) pendant une nuit puis calcinées sous air (de 680 à 720°C pendant 10h selon l'aire spécifique désirée).

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 a été préparé par précipitation de nitrate de chrome ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$, 0,3 mol/L) dans l'ammoniaque (2,9M, $d=0,91$) à 60°C. L'addition de la solution ammoniacuée s'effectue sous contrôle du pH de façon à éviter la dissolution de l'hydroxyde de chrome dans un excès d'ammoniaque [WRO83] ($\text{pH}_{\text{initial}}=1,5$; $\text{pH}_{\text{final}}=6,4$). Après 5 minutes d'agitation dans les eaux mères, filtration, lavage à l'eau et séchage pendant une nuit (100°C), le solide est ensuite calciné, sous azote, à 380°C (4h) puis 500°C (5h).

L'oxyde de nickel NiO a été synthétisé par coprecipitation de nitrate de nickel (à 80°C) dans l'ammoniaque, sous contrôle de pH ($\text{pH}_{\text{initial}}=5$; $\text{pH}_{\text{final}}=7$) de façon à éviter la dissolution de l'hydroxyde de nickel, sous forme de complexe ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 2OH^-), dans un excès d'ammoniaque [GRI82]. Après filtration (filtrat bleu, précipité vert), rinçage à l'eau puis séchage à l'étuve pendant 6 heures (80-100°C), le solide est calciné sous air à 450°C (4h) puis à 500°C (5h).

Solides	Aires BET (m ² /g)	Phases détectées par DRX
CeO ₂	23 à 34	CeO ₂
Cr ₂ O ₃	24,5	Cr ₂ O ₃
NiO	27,7	NiO

Tableau VII-1 : Caractéristiques de base des oxydes massiques de référence.

Les autres supports utilisés au cours de ce travail (ThO₂, SiO₂, MgO, Al₂O₃, Co₃O₄) sont des produits commerciaux. Leurs caractéristiques ainsi que leurs conditionnements avant utilisation sont résumés dans le tableau suivant :

	ThO ₂	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃ γ	Co ₃ O ₄
Provenance	Prolabo	Aérosil OX50 (Degussa)	Prolabo	Degussa	Prolabo
Conditionnement	Calcination (500°C, 5h)	agglomération, calcination (500°C, 5h)	Calcination (500°C, 5h)	agglomération, calcination (500°C, 5h)	Calcination (500°C, 2h)
S _{SP} (m ² /g)	2	41,5	30	110	17,2

Tableau VII-2 : Caractéristiques et conditionnements des différents supports commerciaux utilisés.

B. LES SYSTÈMES Ce-Ni-O

Des catalyseurs Ce-Ni-O, de teneurs en nickel variables, ont été préparés par deux techniques de synthèse : coprécipitation et imprégnation.

1. COPRÉCIPITATION

Cette méthode consiste à mélanger, dans un premier temps, des solutions de nitrate (0,5 mol/L) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en quantité nécessaire pour aboutir à la stoechiométrie souhaitée (technique mise au point au laboratoire par M. P. Sohier [SOH89]). La préparation est ensuite versée gouttes à gouttes mais assez rapidement dans un excès de potasse ou de triéthylamine (1,5 mol/L) sous agitation continue. Lorsque l'agent précipitant est la potasse, le mélange d'hydroxydes est filtré (fritté n°4) puis lavé plusieurs fois abondamment à l'eau distillée, chauffée à 90-100°C, de façon à éliminer le potassium. Dans le cas d'une précipitation avec la triéthylamine (TEA), le précipité est lavé, à température ambiante, avec de l'éthanol pour éliminer la TEA résiduelle puis avec de l'eau distillée [SOH92]. Les filtrats sont transparents et limpides quel que soit l'agent précipitant utilisé. Les composés se forment dès l'étape de coprécipitation.

Une fois le lavage terminé, les boues récupérées sont séchées à l'étuve (100°C) pendant une nuit. Les solides sont ensuite calcinés sous air. Les conditions de calcination (températures et durées du palier) sont choisies de façon à obtenir des solides ayant des surfaces spécifiques comprises entre 15 et 30 m²/g.

Cette méthode de précipitation présente l'inconvénient d'être longue et difficilement contrôlable. Par exemple, pour les systèmes préparés dans KOH, la filtration, donc l'élimination du potassium, est d'autant plus difficile que la teneur en nickel est élevée. Lorsque l'agent précipitant est la TEA, la filtration est toujours plus lente que dans le cas de la potasse.

Notations : les solides préparés par coprécipitation avec la potasse sont notés CeNix [P(K)] où x correspond au rapport Ni/Ce massique. Les solides préparés par coprécipitation dans la TEA sont notés CeNix [P(TA)]. x varie, dans les deux cas, de 0,2 à 0,7. Les catalyseurs préparés par coprécipitation appartiendront à la série P.

Le Tableau VII-3 donne les caractéristiques des catalyseurs Ce-Ni-O de la série P.

Solides	Calcination		Aires BET (m ² /g)	Composition massique (% en poids)			DRX
	T (°C)	Tps (h)		Ni	Ce	K	
CeNi _{0,2} . [P(K)]	700	15	30.9	6.51	72,33	0.055	CeO ₂ + ε NiO
CeNi _{0,5} . [P(K)]	650	30	21.6	13,97	63,07	0,058	CeO ₂ + NiO
CeNi _{0,7} . [P(K)]	700	15	22.3	18.44	59,31	0.017	CeO ₂ + NiO
CeNi _{0,2} . [P(TA)]	650	30	26.8				
CeNi _{0,5} . [P(TA)]	600	8	25.3	11.54	53,59	-	
CeNi _{0,7} . [P(TA)]	650	8	30.3	15.14	50,46	-	

Tableau VII-3 : Caractéristiques de base des systèmes Ce-Ni-O synthétisés par coprécipitation dans KOH [P(K)] ou TEA [P(TA)].

2. IMPRÉGNATION

Cette technique consiste à verser une solution de nitrate de nickel (de concentration désirée) dans un bécher contenant la cérine préalablement calcinée sous air (masse et aire spécifique connues). Après imprégnation pendant 30 minutes à température ambiante, évaporation au bain de sable puis séchage pendant 5 heures à l'étuve (100°C), les solides sont calcinés sous air, à 400°C pendant 5 heures.

Les solides synthétisés par imprégnation sont notés XNi/Ce où X représente le nombre d'atome de nickel imprégné par nm². Pour les systèmes supportés à base de nickel, la teneur en nickel varie de 5 à 20 At. Ni. nm⁻². Les solides synthétisés par imprégnation seront classés dans la série I.

Cette méthode de synthèse permet de s'affranchir des problèmes rencontrés lors de l'étape de filtration des hydroxydes pour les synthèses par coprécipitation (voir paragraphe

précédent) et d'éviter la présence de potassium en grande quantité.

Solides	Calcination	Aires BET		Composition massique			DRX
		(m ² /g)		(% en poids)			
		Support	Solide	Ni	Ce	K	
5Ni/Ce [I]	400°C	29,7	30,2	1,39	80,80		CeO ₂
10Ni/Ce [I] ¹	5 h	32	24,3	2,97	76,25	0,06	CeO ₂ + εNiO
10Ni/Ce [I] ²	sous air	26,6	21,9	2,09	67,37	0,053	
20Ni/Ce [I]		29,7	28,3	5,42	74	0,051	CeO ₂ + NiO

Tableau VII-4 : Caractéristiques de base des systèmes Ce-Ni-O synthétisés par imprégnation (dans la première colonne, le nombre qui précède le symbole Ni/Ce représente le nombre d'At. Ni. nm⁻²).

Remarque : les valeurs des rapports massiques Ni/Ce obtenus par microanalyses CNRS sont en bon accord avec la stoechiométrie attendue.

C. SYSTÈMES Ce-Cr-O

Deux méthodes de synthèse ont été utilisées pour la préparation des catalyseurs Ce-Cr-O : coprécipitation et imprégnation.

Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit pour les systèmes Ce-Ni-O. Dans ce cas, le nitrate de nickel est simplement remplacé par le nitrate de chrome (Cr(NO₃)₃, 9H₂O). Par contre, les solides synthétisés par imprégnation sont calcinés à 500°C pendant 5h (Tableau VII-6).

Notations : solides coprécipités : CeCr_x [P(K)] ou CeCr_x [P(TA)] où x représente le rapport massique Cr/Ce qui varie de 0,2 à 2 et où K et TA indiquent l'agent précipitant utilisé (KOH ou TEA) ; solides supportés : XCr/Ce où X représente le nombre d'atome de chrome imprégné par nm² (1 < X < 40).

I. SOLIDES PRÉPARÉS PAR COPRÉCIPITATION

Le tableau suivant regroupe les caractéristiques des systèmes Cr-Ce-O de la série P.

Catalyseurs	Calcination		Aires BET (m ² /g)	Composition massique (% en poids)			DRX Phases détectées
	T (°C)	Tps (h)		Cr	Ce	K	
CeCr _{0,2} [P(K)]	700	30	24.3	5.36	73,03	0.017	CeO ₂ + εCr ₂ O ₃
CeCr _{0,5} [P(K)]	700	30	20.8	12.88	66,86	0.028	
CeCr _{0,7} [P(K)]	700	30	18.1	16.67	61,23	0.025	
CeCr ₁ [P(K)] ¹	700	30	19.4	21.1	55	0.036	CeO ₂ + Cr ₂ O ₃
CeCr ₁ [P(K)] ²	700	26	23.4	19,94	54	0.056	
CeCr _{1,2} [P(K)]	700	26	18.7	23.61	51,13	0.011	
CeCr _{1,8} [P(K)] ¹	600	12	18.5	29.67	44,08	<u>0.42</u>	
CeCr _{1,8} [P(K)] ²	700	26	15.2	30.29	44,07	<u>0.054</u>	CeO ₂ + Cr ₂ O ₃
CeCr ₂ [P(K)]K	700	30	11.6	31	41,07	<u>0.49</u>	
CeCr ₂ [P(K)]L	500	5	11.9	31.19	41,86	<u>0.18</u>	CeO ₂ + Cr ₂ O ₃
CeCr ₂ [P(K)]	500	12	20.2	29.74	39,71	<u>0.91</u>	
CeCr ₁ [P(TA)] ¹	700	12	14.6	23.10	52,74	-	
CeCr ₁ [P(TA)]	650	8	22.7	23.10	52,74	-	
MM	500	5	80.7	1,92	74,79	0,009	CeO ₂ + Cr ₂ O ₃

Tableau VII-5 : Caractéristiques de base des systèmes Ce-Cr-O synthétisés par précipitation dans KOH [P(K)] ou TEA [P(K)], et par mélange mécanique (MM).

Pour des teneurs en chrome élevées ($\text{Cr/Ce} > 1,2$), la quantité de potassium résiduel est difficile à contrôler et à reproduire (cf. échantillons $\text{CeCr}_{1,8} [\text{P}(\text{K})]$).

Après lavage à l'eau chaude (80-100°C, filtrat jaune) puis calcination à 500°C (5h, sous air), une grande partie du potassium, présent dans l'échantillon $\text{CeCr}_{2,0} [\text{P}(\text{K})]\text{K}$, peut être éliminé. En effet, le potassium a tendance à migrer vers la surface du solide lors de l'étape de calcination.

Le solide ainsi obtenu est noté $\text{CeCr}_{2,0} [\text{P}(\text{K})]\text{L}$.

Les analyses CNRS révèlent que le lavage de $\text{CeCr}_2[\text{P}(\text{K})]\text{K}$ n'a pas affecté, de façon significative, les autres constituants du solide (Cr et Ce). Néanmoins, la couleur jaune du filtrat obtenu lors du lavage, ne peut être expliquée que par l'élimination de chrome sous forme de chromate ou de dichromate de potassium en solution. Il est probable que la quantité de chrome perdue au cours de ce traitement est trop faible pour être détectée par microanalyses CNRS.

Un mélange mécanique, MM ($\text{Cr/Ce}=0,0715$), a été préparé par broyage de CeO_2 et de Cr_2O_3 (calcinés à 500°C, 5h) suivi d'une calcination à 500°C pendant 5h.

2. SOLIDES SUPPORTÉS

Une série de catalyseurs supportés a été préparée. La teneur en chrome varie de 1 à 40 At. Cr. nm^{-2} . Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau VII-6.

Pour ces solides, le pourcentage massique en potassium est compris entre 0,035 et 0,056%.

Les diagrammes DRX des solides 1Cr/Ce et 2,5Cr/Ce n'ont pas été effectués dans la mesure où les quantités de chrome sont trop faibles et dépassent les limites de détection de l'appareil.

Les aires spécifiques des catalyseurs semblent diminuer avec l'augmentation de la teneur en chrome ajoutée.

Remarque : quelle que soit la méthode de préparation adoptée, les valeurs des rapports massiques Cr/Ce, obtenus par microanalyse, sont en bon accord avec la stoechiométrie attendue.

Solides	Calci- nation	Aire spécifique (m ² /g)		Composition massique			DRX
		Support	Solides	Cr (%)*	Ce (%)*	Cr/Ce	
1Cr/Ce [I]	500°C 5 h	31,3	33,5	0,26	77,29	0,009	
2.5Cr/Ce [I]		31,3	28,8	0,61	77,16	0,021	
5Cr/Ce [I]		32	25,8	1,08	76,49	0,038	CeO ₂
10Cr/Ce [I] ¹		29,9	24,7	2,05	75,35	0,072	CeO ₂ +εCr ₂ O ₃
10Cr/Ce [I] ²		26,6	20,85	1,69	79,05	0,058	
20Cr/Ce [I]		32	22,5	3,53	77,17	0,123	CeO ₂ +Cr ₂ O ₃
30Cr/Ce [I]		34	24,3	6,55	73,08	0,252	CeO ₂ +Cr ₂ O ₃
40Cr/Ce [I]		34	23,3	8,63	70,18	0,331	CeO ₂ +Cr ₂ O ₃

Tableau VII-6 : Caractéristiques de base des systèmes Cr-Ce-O préparés par imprégnation (dans la première colonne, le nombre qui précède le symbole Cr/Ce représente le nombre d'At. Cr. nm⁻²) * : pourcentages en poids.

D. LES SYSTÈMES Ni, Cr SUPPORTÉS SUR D'AUTRES SUPPORTS

Afin de déterminer l'influence, sur les performances catalytiques, de la nature et de l'acidité du support, plusieurs solides ont été préparés par imprégnation de nitrate de chrome ou de nickel sur les oxydes suivants : ThO₂, MgO et SiO₂ à raison de 10 At. Me. nm⁻² (Me= Ni ou Cr).

Pour ThO₂ et SiO₂, la technique utilisée pour l'imprégnation est la même que celle utilisée pour les solides supportés sur cérine.

Dans le cas d'un support MgO, le nitrate de nickel n'est pas dissous dans l'eau distillée mais dans l'alcool éthylique absolu. Cette précaution permet d'éviter la formation d'hydroxyde de magnésium lors de la calcination [GRA96]¹ (ce phénomène se manifeste par une augmentation importante de l'aire spécifique du catalyseur imprégné après la calcination). Malgré ces précautions, les résultats des microanalyses CNRS révèlent la présence d'hydrogène qui peut venir de groupements OH⁻ (Tableau VII-7).

Solides	Calci- nation	Aire spécifique (m ² /g)		Composition massique			
		Support	Solides	Me (%)	A (%)	H (%)	Me/A
10Cr/Th [I]	500°C 5 h	2	2	0,32	87,3	-	0,016
10Cr/Si [I]		41,5	40	2,57	43,45		0,032
10Cr/Mg [I]		30	32,3	2,03	55,76	0,32	0,017
10Ni/Th [I]		2	2	0,35	87,3	-	0,016
10Ni/Si [I]		41,5	41,2	3,59	43,4	-	0,039
10Ni/Mg [I]		30	36,2	2,68	55,51	0,37	0,02

Tableau VII-7 : Caractéristiques de base des solides composés de chrome ou de nickel imprégné sur différents supports (Me= Ni ou Cr ; A= Si, Mg ou Th).

Les aires spécifiques des différents supports sont très différentes (2 à 40 m²/g, Tableau VII-2) et celles des solides supportés sont du même ordre de grandeur.

E. SOLIDES À BASE DE COBALT

1. SYSTÈMES Co_3O_4 , XAl

Les catalyseurs sont préparés selon le mode opératoire mis au point au laboratoire [ASS72] : l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , recuit pendant deux heures à 500°C , est imprégné par une solution de nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$) de concentration connue, variable selon la teneur en aluminium souhaitée ; l'eau est ensuite évaporée au bain de sable. Les solides sont calcinés à 450°C , sous air, pendant 4 heures. Après calcination, les échantillons sont broyés au mortier, pastillés puis tamisés de façon à obtenir des grains de granulométrie comprise entre 0,63 mm et 1 mm.

Différents catalyseurs, ayant tous subi le même traitement thermique, ont été synthétisés :

Solides	Taux de substitution* (%)	S_{SP} (m^2/g)	Al/ Co_{total} (massique, calculé)
Co_3O_4	0	17,2	0
Co_3O_4 , 25 Al	25	19	0,017
Co_3O_4 , 50 Al	50	16,5	0,034
Co_3O_4 , 75 Al	75	15,3	0,052
Co_3O_4 , 100 Al	100	16	0,069

Tableau VII-8 : Caractéristiques de base des systèmes $\text{Co}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ (* :les pourcentages, calculés par rapport aux ions Co^{3+} octaédriques présents en surface, représentent le taux de substitution de ces ions Co^{3+} par les ions Al^{3+}).

2. SYSTÈMES Co/ CeO_2

La teneur choisie pour cet essai est égale à $10 \text{ At. Co. nm}^{-2}$.

L'aire spécifique de la cérine utilisée est égale à $29,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

L'imprégnation s'effectue en versant une solution de nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$)

sur la cérine, en suivant le même protocole opératoire que celui utilisé pour la synthèse des solides $x\text{Ni/Ce}$ [I]. Après imprégnation, à température ambiante pendant 30 minutes, évaporation au bain de sable, séchage à 80-100°C pendant 5 heures, le solide est calciné, sous air, pendant 5 heures, à 400°C ($S=28,6 \text{ m}^2/\text{g}$). Le rapport massique Co/Ce est égal, dans ces conditions, à 0,17 (pourcentages massiques obtenus par analyses massiques CNRS : Co=5,27 ; Ce=72,13 ; K=0,063).

F. SOLIDES À BASE DE FER

1. SYSTÈMES Ce-Fe-O

Trois solides ont été synthétisés en suivant le même mode opératoire que celui utilisé pour les systèmes Ce-Ni-O ou Ce-Cr-O :

- deux solides préparés par précipitation dans la potasse de mélanges de nitrate de cérium et de nitrate de fer III (Fe/Ce= 0,5 et 1).
- un solide préparé par imprégnation de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) sur cérine (10 At. Fe. nm^{-2}). Dans ce cas, la cérine utilisée n'a pas été calcinée après la phase de séchage (imprégnation de nitrate de fer sur un précurseur de cérine, c'est-à-dire $\text{Ce}(\text{OH})_4$).

Les notations de ces solides sont analogues à celles utilisées pour les systèmes Ce-Ni-O et Ce-Cr-O.

Solides	Calcination		Surface spécifique (m^2/g)		Composition massique
	T (°C)	Tps (h)	Support	Solide	Fe/Ce
$\text{CeFe}_{0,5}$. [P(K)]	700	15	-	35,1	0,5
CeFe_1 . [P(K)]	700	15	-	24,5	1
10Fe/Ce	680	11	171,35	22,1	0,4

Tableau VII-9 : Caractéristiques de base des systèmes Ce-Fe-O synthétisés par coprécipitation et imprégnation.

2. SYSTÈMES $K,Fe/Al_2O_3$

Parmi les catalyseurs utilisés par Hirano et coll. [HIR86]¹⁻² pour la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène, la meilleure activité est obtenue pour un rapport massique Fe_2O_3/K_2CO_3 égal à 4.

En respectant ces conditions, nous avons fait le choix d'imprégner 50 At. Fe. nm² sur de l'alumine γ (Degussa), agglomérée puis calcinée à 500°C (S=110 m²/g).

Le fer est introduit sous forme de nitrate de fer III. Le potassium est ajouté soit sous forme de carbonate, soit sous forme de nitrate.

Deux solides ont été préparés :

- l'un en versant simultanément sur l'alumine les solutions de nitrate de fer et de carbonate de potassium (solide 1);

- l'autre en versant simultanément les solutions de nitrate de fer et de nitrate de potassium (solide 2) ;

Les solides sont imprégnés à température ambiante pendant 1,5 heures. Après évaporation au bain de sable, séchage à l'étuve pendant 48 heures à 100°C, les solides 1 et 2 sont calcinés à 600°C, sous air, pendant 4 heures.

A partir du précurseur du solide 2 (état séché), une calcination "in situ" à 600°C (9,5 h), en présence d'eau, d'azote et d'oxygène, a été effectuée (solide 3).

Les surfaces spécifiques sont alors : 59,9 m²/g pour le solide 1 et 41,5 m²/g pour le solide 2.

CHAPITRE III

RESULTATS CATALYTIQUES

VIII. TEST À BLANC

Le test à blanc permet de connaître le taux de transformation du produit initial, par action des parois du réacteur, de l'inerte ou d'une activation thermique en phase homogène.

Dans notre cas, ce test a été réalisé en remplaçant dans le réacteur, le catalyseur par du carborundum.

La composition volumique du mélange gazeux était la suivante : IB/O₂/N₂ : 13/13/74 % (débit total : 3 lN/h).

Les résultats obtenus, dans ces conditions, et pour des températures comprises entre 357 et 507°C, sont reportés dans le tableau suivant.

T (°C)	Conv. IB (%)	Sél.(IB ₂) (%)	Sél.(CO ₂) (%)
357	ε		
406	1,95	5,6	93,5
460	3,9	6,4	93
507	3,9	9,9	86,1

Tableau VIII-1 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus "à blanc", c'est-à-dire en remplaçant le catalyseur par du carborundum.

Des valeurs significatives de la conversion sont atteintes à partir de 400°C. Le produit majoritaire alors obtenu est celui qui résulte d'une oxydation totale c'est-à-dire CO₂.

A partir de 460°C, la transformation thermique de l'isobutane en isobutène et en CO₂ ne peut plus être totalement négligeable.

Cet effet est négligeable pour des températures de travail inférieures à 400°C.

IX.SYSTÈMES Ce-Ni-O

A. DÉTERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES

1. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

L'influence des paramètres expérimentaux (température, temps de contact, rapport des pressions partielles, présence d'eau) a fait l'objet d'une étude préliminaire afin d'évaluer puis d'optimiser les performances catalytiques en ODHi.

Pour cela, un échantillon de $Ce_{0,5}Ni_{0,5}O_{1,5}\square_{0,5}$ ($S=140 \text{ m}^2/\text{g}$), synthétisé au laboratoire par C. Lamonier [LAM94], a été calciné une nouvelle fois à plus haute température (650°C pendant 11 heures, sous air), de façon à diminuer l'aire spécifique trop élevée pour des réactions d'oxydation sélective. Le solide, qui présente alors une aire spécifique égale à $20,9 \text{ m}^2/\text{g}$, est dilué dans du carbure de silicium ($0,2 \text{ cm}^3$ de catalyseur + $0,4 \text{ cm}^3$ de SiC, $d=0.105\text{mm}$) avant d'être introduit dans le réacteur.

Les résultats obtenus en faisant varier différents paramètres opératoires, sont regroupés dans le tableau suivant :

P_{IB} (%)	P_{O_2} (%)	P_{ic4}/P_{O_2}	Dt (lN/h)	Conv.(IB) (%)	Conv. O_2 (%)	Sél. IB= (%)	Sél. CO_2 (%)
T = 300°C							
6,5	20	1/3	3	12,6	18,3	36,45	63,3
6,5	6,5	1	3	9,35	35,2	50,5	48,5
6,5	20	1/3	6	7,4	11,6	50,9	48,3
6,5	6,5	1	6	6,6	21,8	56,1	43,1
8	4	2	3	7,4	52,2	58,1	41,5
6,5 $P_{H_2O}=6,5$	6,5	1	6	6,5	22,7	57,4	42,3
T = 350°C							
6,5	20	1/3	3	32,9	59,8	19,4	80,3
6,5	20	1/3	6	23,1	43,6	26	74

Tableau IX-1 : Evolution des performances catalytiques obtenues avec $CeNi_{0,5}$, en fonction des conditions expérimentales adoptées pour le test catalytique.

Conformément à nos attentes, il apparaît que la conversion de l'isobutane augmente avec la température et le temps de contact.

Un excès d'oxygène par rapport à l'hydrocarbure est défavorable à la sélectivité tandis qu'un excès d'hydrocarbure entraîne une diminution de la conversion. Le meilleur compromis conversion-sélectivité est obtenu lorsque les pressions partielles P_{O_2} et P_{IB} sont égales.

La présence d'eau dans le mélange gazeux, peut dans certains cas, favoriser la conversion (comme c'est le cas pour l'oxydation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique sur systèmes Fe-P-O) ou la sélectivité en jouant sur l'oxydation totale.

Dans notre cas, la présence d'eau dans le mélange réactionnel ne paraît pas modifier les performances catalytiques (Tableau VIII-1).

Pour le système étudié, le meilleur compromis conversion-sélectivité est obtenu dans les conditions expérimentales suivantes :

- $V_{\text{cata.}} = 0,2 \text{ cm}^3$, dilution : $V_{\text{SiC}} = 0,4 \text{ cm}^3$;
- $P_{O_2} = P_{IB} = 0,065 \text{ atm}$;
- $Dt = 3 \text{ lN/h}$;
- temps de contact $\tau = 0,24 \text{ s}$;
- $300 < T (\text{°C}) < 350$.

Dans la suite de ce travail, tous les systèmes Ce-Ni-O seront testés dans ces conditions expérimentales.

2. INFLUENCE DE L'AIRES SPÉCIFIQUE

Dans le cas des réactions d'oxydation, l'aire spécifique peut influencer les résultats catalytiques.

L'effet de la température de calcination a donc été étudié en utilisant le solide $\text{CeNi}_{0,5}$ [P(K)]. Les résultats obtenus à iso-conversion (10 et 17,5% environ) sont représentés dans le Tableau IX-2.

A 300°C , la sélectivité en IB_\pm varie peu si les aires spécifiques sont comprises entre 10 et $30 \text{ m}^2/\text{g}$ environ. Par contre, elle diminue pour des surfaces plus élevées ($50 \text{ m}^2/\text{g}$).

A 350°C, la sélectivité diminue assez rapidement avec l'augmentation de l'aire spécifique du solide.

CeNi _{0,5} [P(K)] Aires BET (m ² /g)	Sél.(IB ₌) %	
	Conv.(IB)=10% T≅300°C	Conv.(IB)=17,5% T≅350°C
13,7	38,5	26
21,6	35	18,5
31	36	14,2
52,2	30,7	14,4

Tableau IX-2 : Evolution de la sélectivité en isobutène en fonction de l'aire spécifique du catalyseur CeNi_{0,5} [P(K)], à isoconversions (10 et 17,5%).

En tenant compte de ces évolutions, l'aire spécifique des solides devra être comprise entre 15 et 30 m²/g environ.

B. SYSTÈMES SYNTHÉTISÉS PAR COPRÉCIPITATION

Préambule : à temps de contact constant, la comparaison des conversions obtenues à partir de catalyseurs différents devient délicate lorsque les solides sont caractérisés par des surfaces spécifiques et/ou des densités inégales (les densités calculées pour les principaux systèmes sont reportées en annexe). En calculant la vitesse de disparition de l'isobutane de la façon suivante :
$$V_{IB} = \frac{\text{Conv.}(IB) \times D_{IB}(\text{molécules} / \text{s})}{S_{SP}(\text{m}^2 / \text{g}) \times m_{\text{cata.}}(\text{g})}$$
 (où Conv.(IB), D_{IB}, S_{SP} et m_{cata.} représentent respectivement la conversion de l'isobutane, le débit d'isobutane, l'aire spécifique du solide et sa masse introduite dans le réacteur), il est possible de comparer les différents catalyseurs, tout en tenant compte des paramètres précédents.

La Figure IX-1 représente les vitesses de disparition de l'isobutane, V_{IB}, obtenues à différentes températures (300 et 350°C), pour les catalyseurs des séries CeNi_x [P].

Les valeurs obtenues à 350°C sont souvent limitées dans la mesure où la consommation d'oxygène est presque totale à cette température.

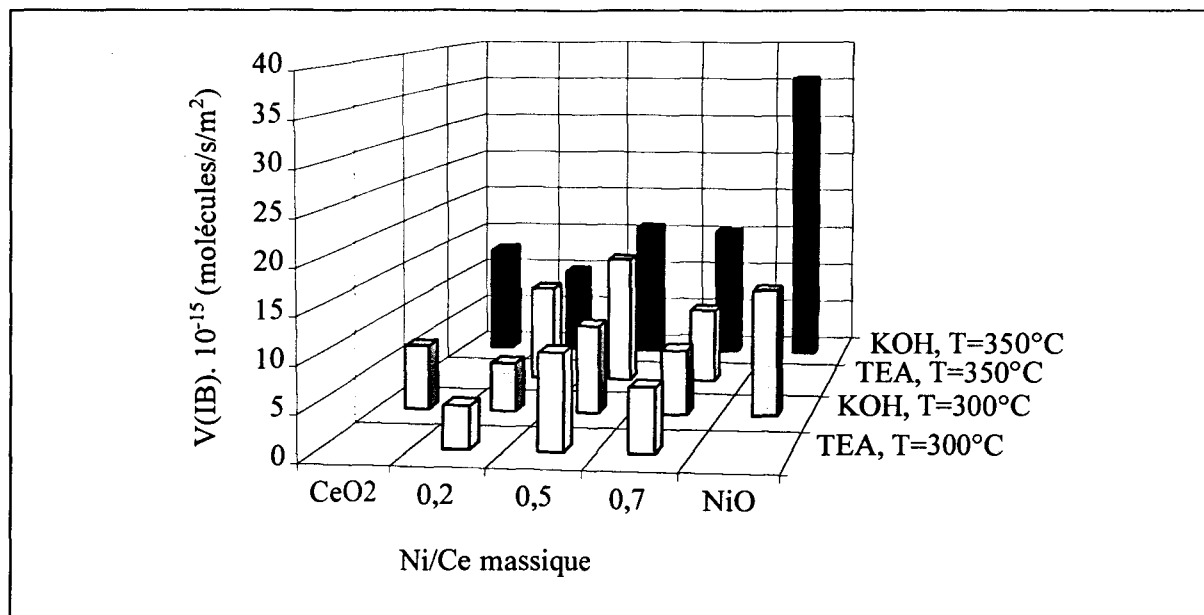


Figure IX-1 : Evolution des vitesses de disparition de l'isobutane obtenues pour des systèmes CeNi_x coprécipités, en fonction du rapport massique Ni/Ce, de la température et de l'agent précipitant utilisé lors de la synthèse.

La comparaison, à 300°C, des conversions et des sélectivités, obtenues en ODHi, avec les systèmes précédents, est représentée Figure IX-2.

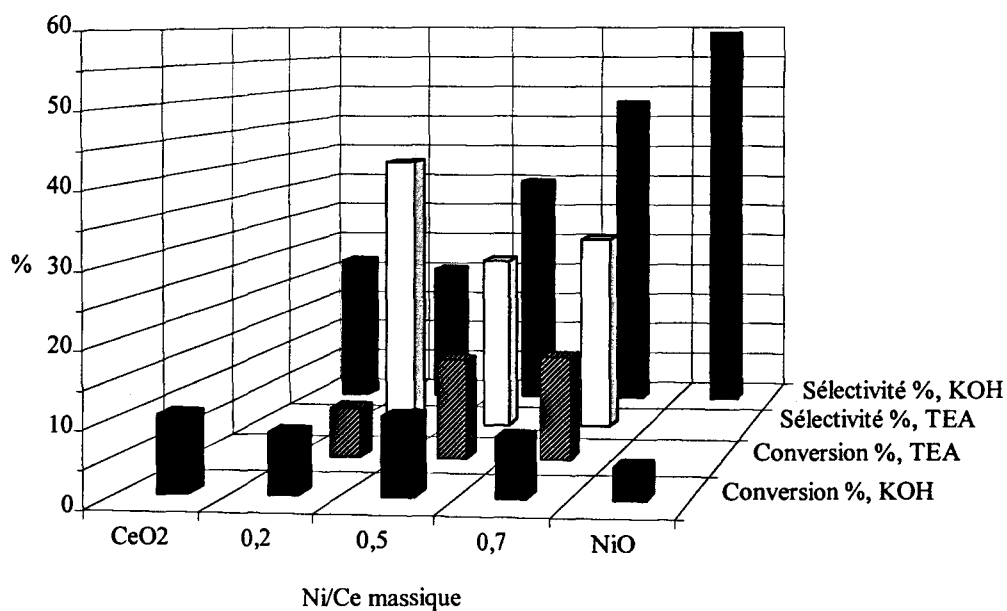


Figure IX-2 : Evolution des conversions et des sélectivités obtenues avec les systèmes CeNi_x, synthétisés par coprécipitation dans KOH ou TEA (T=300°C), en fonction de la teneur en nickel.

Influence de l'agent précipitant (KOH ou TEA) utilisé (Figures IX-1 et IX-2)

A 300°C, la nature de l'agent précipitant utilisé pour la synthèse a peu d'influence sur les valeurs de V_{IB} .

Les sélectivités en isobutène sont, par contre, influencées par la nature de l'agent précipitant employé. En effet, l'utilisation de la triéthylamine est à privilégier à faible teneur en nickel, alors qu'à fortes teneurs, il est plus avantageux de choisir la potasse. Il faut cependant préciser que, les conversions obtenues avec la TEA et KOH sont différentes, ce qui complique la comparaison des sélectivités.

A 350°C, les valeurs de V_{IB} obtenues avec KOH sont supérieures ou égales à celles obtenues avec la TEA, quelle que soit la quantité de nickel.

Influence de la teneur en nickel (Figures IX-1 et IX-2)

A 300°C, V_{IB} augmente puis atteint un maximum peu intense pour un rapport Ni/Ce égal à 0,5, ceci quelle que soit la nature de l'agent précipitant utilisé (KOH ou TEA).

A cette température, la sélectivité en isobutène diminue lorsque la teneur en nickel augmente de 0,2 à 0,5, dans le cas des solides préparés dans la TEA, alors qu'elle augmente avec la quantité de nickel pour les solides synthétisés avec KOH.

A 350°C, pour les solides synthétisés avec KOH, V_{IB} augmente avec la teneur en nickel puis reste pratiquement constante à partir de Ni/Ce=0,5. Pour les échantillons préparés avec la TEA, V_{IB} augmente entre Ni/Ce=0,2 et 0,5 puis diminue ensuite pour Ni/Ce=0,7.

Comparaison avec les oxydes massiques (Figures IX-1 et IX-2)

Les résultats obtenus avec les systèmes mixtes Ce-Ni-O, sont supérieurs ou semblables (selon les cas) à ceux obtenus avec la cérine pure. Par contre, ils sont inférieurs à ceux atteints avec NiO. Il faut toutefois préciser que le rendement obtenu avec NiO ($Y=2,5\%$ à 300°C) est inférieur à celui obtenu avec le système $CeNi_{0,7}$ [P(K)] ($Y=3,9\%$ à 300°C) par exemple.

Influence de la teneur en potassium

Des essais ont été effectués avec un système $\text{CeNi}_{0,5}$ [P(K)] dopé au potassium ($\text{K/Ni}=0,05$) mais ils n'ont pas permis d'améliorer les performances catalytiques : une chute de l'activité à température comparable a été observée ainsi que la diminution de la sélectivité à iso-conversion par rapport au système non dopé. Dans de telles proportions, le potassium est donc un inhibiteur pour l'activité des catalyseurs Ce-Ni-O. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature notamment dans le cas des systèmes $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [CAV95].

C. SOLIDES SYNTHETISES PAR IMPREGNATION

Comme le montre la Figure IX-3, V_{IB} n'est pas ou peu influencée par la teneur en nickel et est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec la cérine.

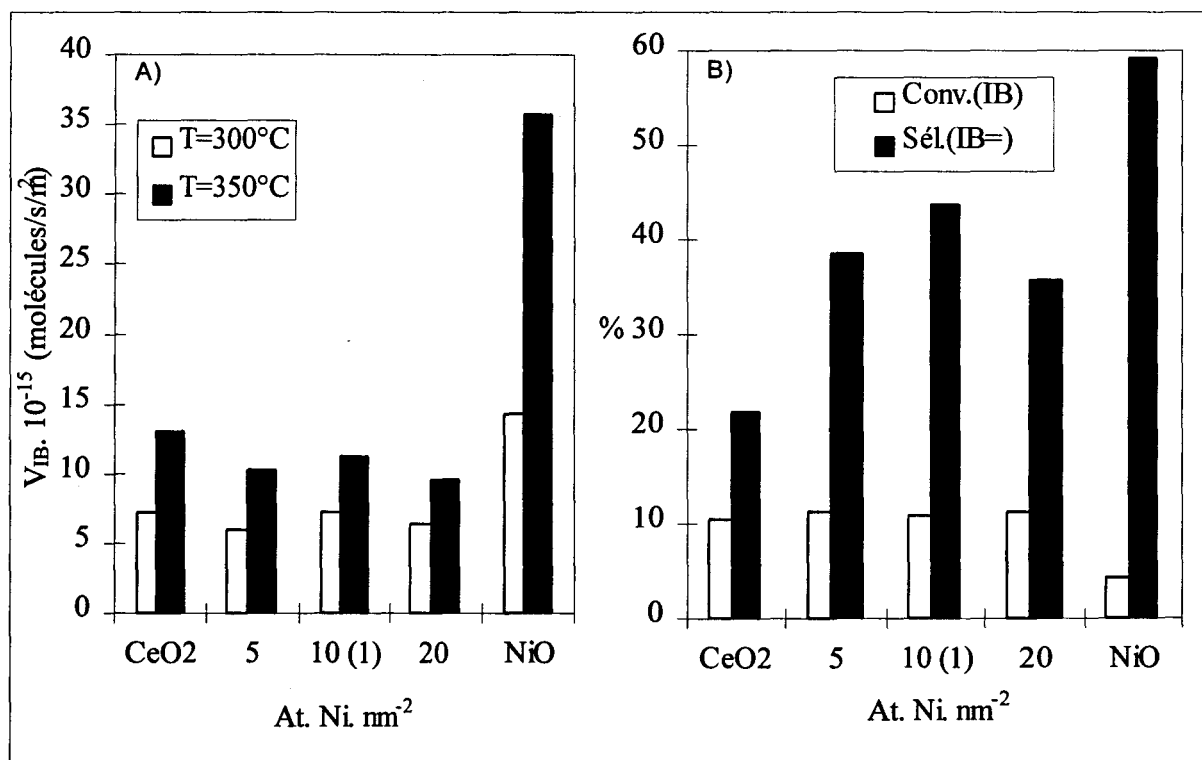


Figure IX-3 : A : Evolution des vitesses de disparition de l'isobutane, pour des systèmes imprégnés, en fonction du rapport massique Ni/Ce et en fonction de la température. B : Evolution des conversions et des sélectivités, obtenues à 300°C en ODHi, avec des systèmes Ce-Ni-O synthétisés par imprégnation.

A 300°C , les valeurs de la sélectivité en isobutène augmentent avec la teneur en nickel pour devenir maximales autour de $10 \text{ At. Ni. nm}^{-2}$ puis diminuent pour des teneurs

supérieures (Figure IX-3).

Pour les solides Ce-Ni-O supportés, les valeurs de V_{IB} ainsi que celles des sélectivités sont inférieures à celles obtenues avec NiO. Ce phénomène est dû à la faible densité de l'oxyde de nickel par rapport à celles des systèmes Ce-Ni-O (cf. *Préambule*).

Il est difficile de comparer les sélectivités obtenues avec les systèmes mixtes et avec NiO dans la mesure où les conversions sont différentes. Néanmoins, il apparaît que les rendements atteints avec les catalyseurs imprégnés ($4 < Y < 5\%$ à 300°C), sont plus élevés que ceux obtenus avec NiO pur ($Y=2,5\%$ à 300°C).

D. COMPARAISON DES ÉCHANTILLONS COPRÉCIPITÉS ET SUPPORTÉS

Peu de différences entre les maxima des vitesses de disparition de l'isobutane ou entre les maxima des sélectivités en isobutène sont finalement observées pour les échantillons des séries [P] et [I] (série [P] : solides coprécipités ; série [I] : solides imprégnés). L'influence de la méthode de préparation est difficile à évaluer dans ces conditions.

Sur la Figure IX-4 les sélectivités obtenues à 300 et 350°C , sont représentées en fonction de la conversion, pour les échantillons imprégnés et coprécipités. Les courbes d'isorendements calculés apparaissent aussi sur cette figure.

A l'exception de $\text{CeNi}_{0,7}$ [P(TA)], il apparaît que les systèmes les plus sélectifs à conversions comparables, sont les solides synthétisés par imprégnation. La présence de nickel dans les systèmes Ce-Ni-O permet donc d'augmenter la sélectivité en isobutène en conservant le rendement.

Le rendement maximum obtenu, à 300°C , avec 10Ni/Ce [I]¹ est égal à $4,5\%$. Les rendements obtenus avec NiO et CeO_2 sont toujours inférieurs à ceux obtenus avec les solides supportés (à température comparable).

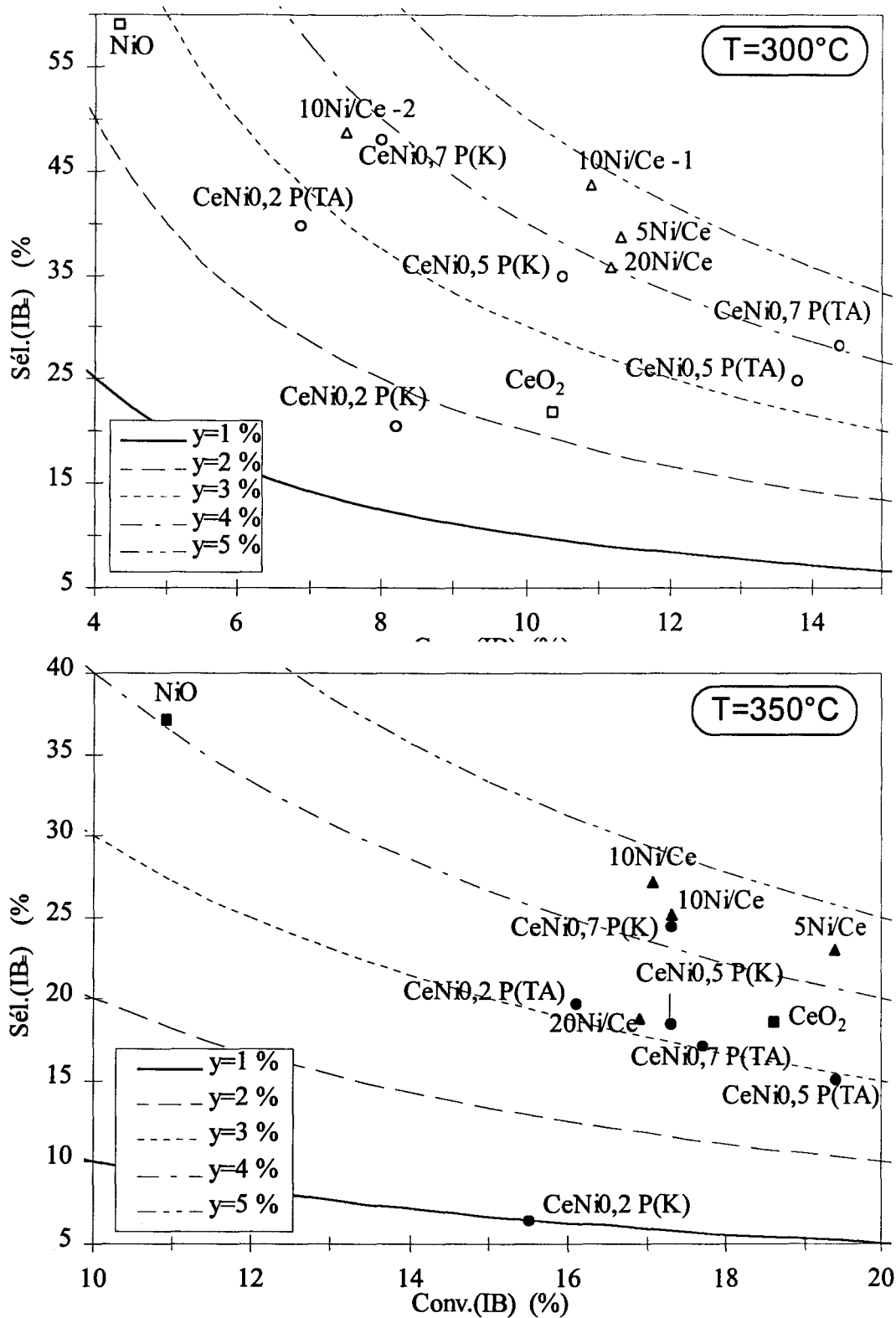


Figure IX-4 : Comparaison des systèmes Ce-Ni-O, synthétisés par différentes méthodes de synthèse ($T=300$ et 350°C). Légende : cercles \rightarrow solides coprécipités ; triangles \rightarrow solides supportés.

X.SYSTÈMES À BASE DE CHROME

Les systèmes Cr-Ce-O étant plus actifs que les systèmes Ni-Ce-O, les conditions expérimentales ont été modifiées de façon à limiter la conversion de l'oxygène.

Les modifications apportées par rapport aux systèmes Ni-Ce-O concernent le temps de contact et la température :

- $V_{\text{cata.}} = 0,2 \text{ cm}^3$, dilution : $V_{\text{SiC}} = 0,4 \text{ cm}^3$;
- $P_{\text{O}_2} = P_{\text{IB}} = 0,065 \text{ atm}$;
- $Dt = 6 \text{ lN/h}$;
- temps de contact $\tau = 0,12 \text{ s}$;
- $270 < T \text{ (}^\circ\text{C)} < 300$.

Sur la Figure X-1 et la Figure X-2, sont présentées les vitesses de disparition de l'isobutane ainsi que les valeurs de conversions et de sélectivités obtenues, pour des systèmes coprécipités (série [P]) et imprégnés (série [I]), à 270 et 300°C.

Il est nécessaire d'insister sur le fait que la consommation d'oxygène à 300°C est presque totale pour les solides de la série [I] ce qui entraîne des limitations au niveau de l'activité.

A. ECHANTILLONS SYNTHÉTISÉS PAR COPRÉCIPITATION

L'ensemble des activités obtenues sur des systèmes mixtes Cr-Ce-O augmente considérablement avec l'augmentation de la teneur en chrome jusqu'à un rapport massique Cr/Ce égal à 1 (Figure X-1).

Pour des teneurs supérieures, l'activité diminue pour des solides présentant de forts pourcentages en potassium ($\text{CeCr}_{1,8} [\text{P}(\text{K})]^1$, $\text{CeCr}_2 [\text{P}(\text{K})]\text{K}$, $\text{CeCr}_2 [\text{P}(\text{K})]$) et augmente toujours jusqu'à une valeur pratiquement constante si les échantillons contiennent peu de potassium (< 0,2 % en masse). La confirmation du fait que le potassium est responsable de la chute de l'activité est apportée par les échantillons $\text{CeCr}_2 [\text{P}(\text{K})]\text{K}$ et $\text{CeCr}_2 [\text{P}(\text{K})]\text{L}$. En effet, après élimination d'une grande partie du potassium présent dans $\text{CeCr}_2 [\text{P}(\text{K})]\text{K}$ par lavage à l'eau chaude (80-100°C) suivi d'une calcination (500°C, 5h), l'activité augmente considérablement (échantillon $\text{CeCr}_2 [\text{P}(\text{K})]\text{L}$).

L'effet négatif de la présence de potassium sur l'activité lors des réactions d'ODH a déjà été

observé, dans la littérature, pour les réactions suivantes:

- ODH du propane sur des catalyseurs V-Ti-O ([GRZ94], [GRA95]) ;
- ODH de l'isobutane sur solides supportés à base de chrome [GRA96]¹ ;
- DH de l'isobutane sur $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [CAV95].

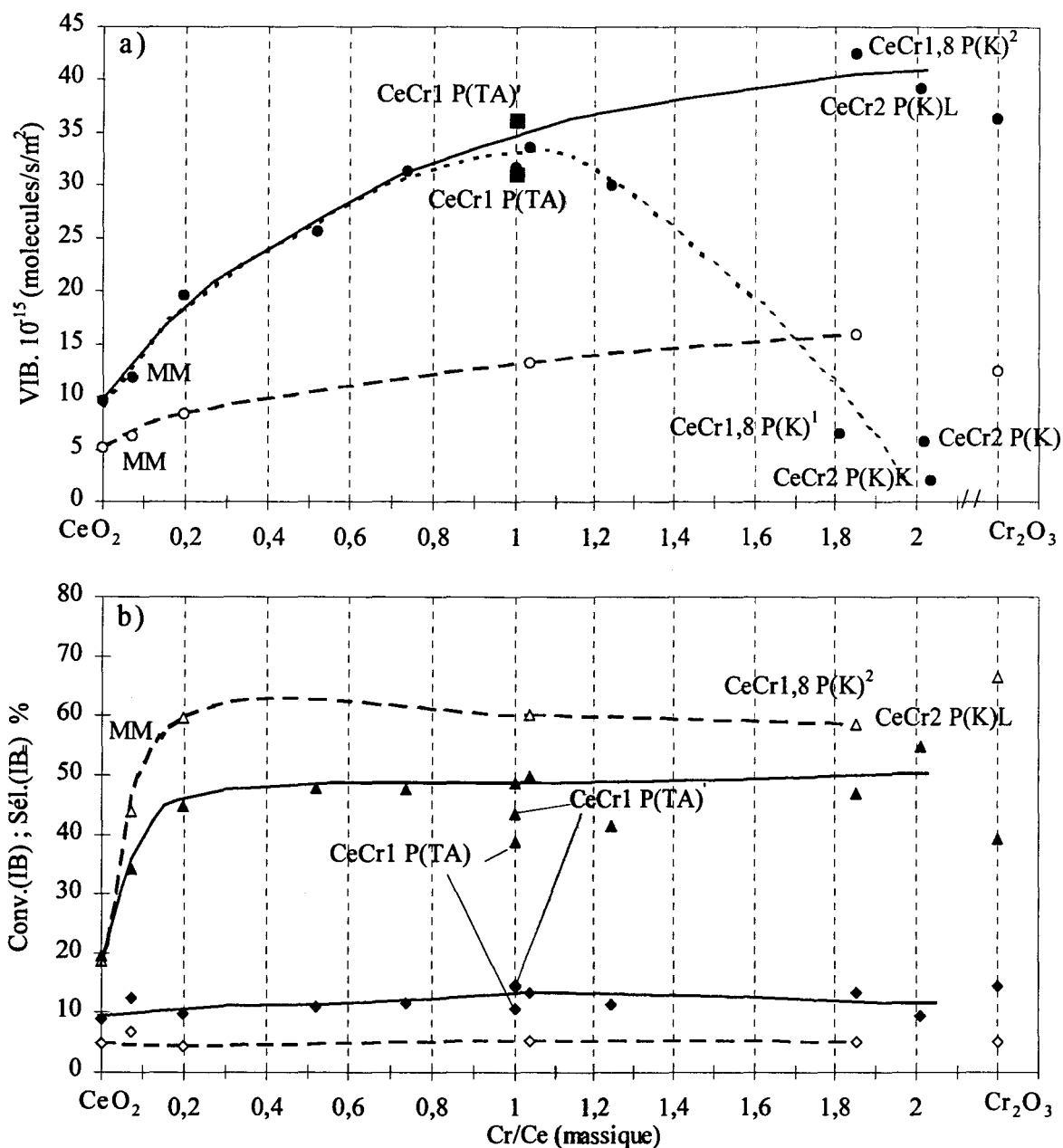


Figure X-1 : Evolution des vitesses de disparition de l'isobutane, des conversions et des sélectivités obtenues en ODHi, à 270°C (symboles vides) et 300°C (symboles remplis), pour des systèmes Ce-Cr-O, synthétisés par coprécipitation (KOH ou TEA). Les triangles sont utilisés pour les sélectivités en isobutène, les losanges pour les conversions, les cercles et les carrés pour V_{IB} .

Sur la Figure X-1b) sont représentées les conversions et les sélectivités obtenues avec des solides ayant de faibles teneurs en potassium.

Les sélectivités en isobutène, obtenues à conversions comparables (environ 5% à 270°C et 10% à 300°C), atteignent une valeur pratiquement constante (environ égale à 60% à 270°C et 40% à 300°C) dès les faibles teneurs en chrome ($Cr/Ce=0,2$).

Pour le rapport $Cr/Ce=1$, le comportement catalytique des solides préparés par coprécipitation dans la TEA (échantillons $CeCr_1 [P(TA)]'$ et $CeCr_1 [P(TA)]$) ne diffère pas de façon marquée de celui des échantillons synthétisés avec la potasse.

Les résultats obtenus avec le mélange mécanique MM se placent correctement sur la courbe de la Figure X-1.

B. ECHANTILLONS SYNTHÉTISÉS PAR IMPRÉGNATION

L'activité catalytique augmente avec la teneur en chrome jusqu'à une valeur pratiquement constante, obtenue à partir de 10 At. Cr. nm^{-2} comme le montre la figure page suivante.

La sélectivité en isobutène est, quant à elle, pratiquement constante (environ 55% à 270°C et 40% à 300°C) à partir de 1 At. Cr. nm^{-2} . L'influence du chrome est très nette dès les faibles teneurs.

L'oxyde de chrome pur est actif et sélectif. Toutefois, il faut noter que les valeurs assez élevées de la sélectivité en isobutène (supérieures à celles obtenues avec les solides supportés) sont obtenues pour des conversions plus faibles que celles des préparations [I].

Influence de la teneur en potassium

Des essais d'imprégnation de potassium sur le solide 10Cr/Ce ont été effectués ($K/Cr=0,025$) mais ils ont révélé que l'ajout de ce dopant entraînait une chute de la conversion et de la sélectivité. Ce phénomène n'est pas étonnant compte tenu des faibles activités observées pour les solides coprécipités $CeCr_{1,8} [P(K)]'$, $CeCr_2 [P(K)]K$ et $CeCr_2 [P(K)]$, dont la teneur en potassium résiduel est très importante.

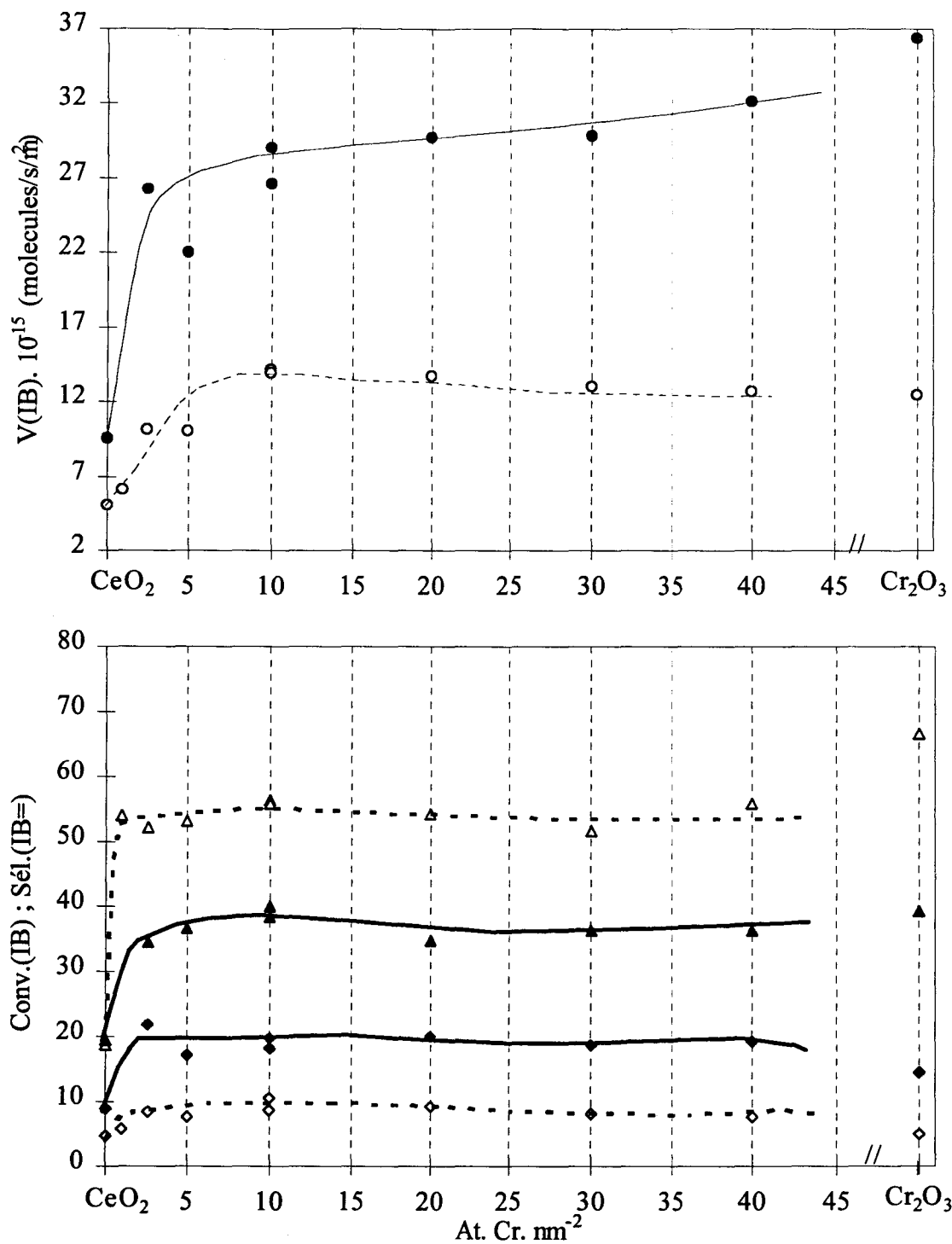


Figure X-2 : Evolution des vitesses de disparition de l'isobutane, des conversions et des sélectivités obtenues en ODHi, à 270°C (symboles vides) et 300°C (symboles remplis), pour des systèmes Ce-Cr-O, synthétisés par imprégnation. Les triangles sont utilisés pour les sélectivités en isobutène, les losanges pour les conversions et les cercles pour V_{IB} .

C. COMPARAISON ENTRE ECHANTILLONS COPRECIPITES ET IMPREGNES

La comparaison des sélectivités en isobutène obtenues avec les systèmes Ce-Cr-O est difficile dans la mesure où les valeurs des conversions varient selon la série, P ou I, considérée.

La Figure X-3 dans laquelle sont représentées les sélectivités en fonction des conversions permet de comparer tous les échantillons étudiés. Les symboles vides correspondent à une température de réaction égale à 270°C et les symboles remplis à 300°C. Les courbes représentent les valeurs d'iso-rendement en isobutène.

Le rendement Y varie entre 3 et 8%. Quelle que soit la température, les rendements obtenus avec les solides de la série I sont plus élevés que ceux de la série P. L'oxyde de chrome pur ainsi que le mélange mécanique sont situés sur les courbes correspondant aux plus faibles rendements.

Il apparaît donc que la méthode d'imprégnation permet d'obtenir de meilleures performances catalytiques. Elle présente de plus les avantages de nécessiter moins de composant actif et d'être une technique plus aisée et facilement contrôlable par rapport à la méthode de coprécipitation (spécialement pour la précipitation avec KOH pour laquelle la teneur en potassium peut varier de façon aléatoire).

Les résultats présentés montrent que les systèmes Ce-Cr-O sont actifs et sélectifs en ODH de l'isobutane. Les valeurs de sélectivité en isobutène sont comparables à celles reportées, dans la littérature, pour les systèmes $\text{Cr}_x + \text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ [GRA96]¹. De plus, en considérant la résistance thermique et mécanique élevée de la cérine, les catalyseurs supportés sur CeO_2 devraient être avantageux par rapport à d'autres dans l'éventualité d'une application à grande échelle.

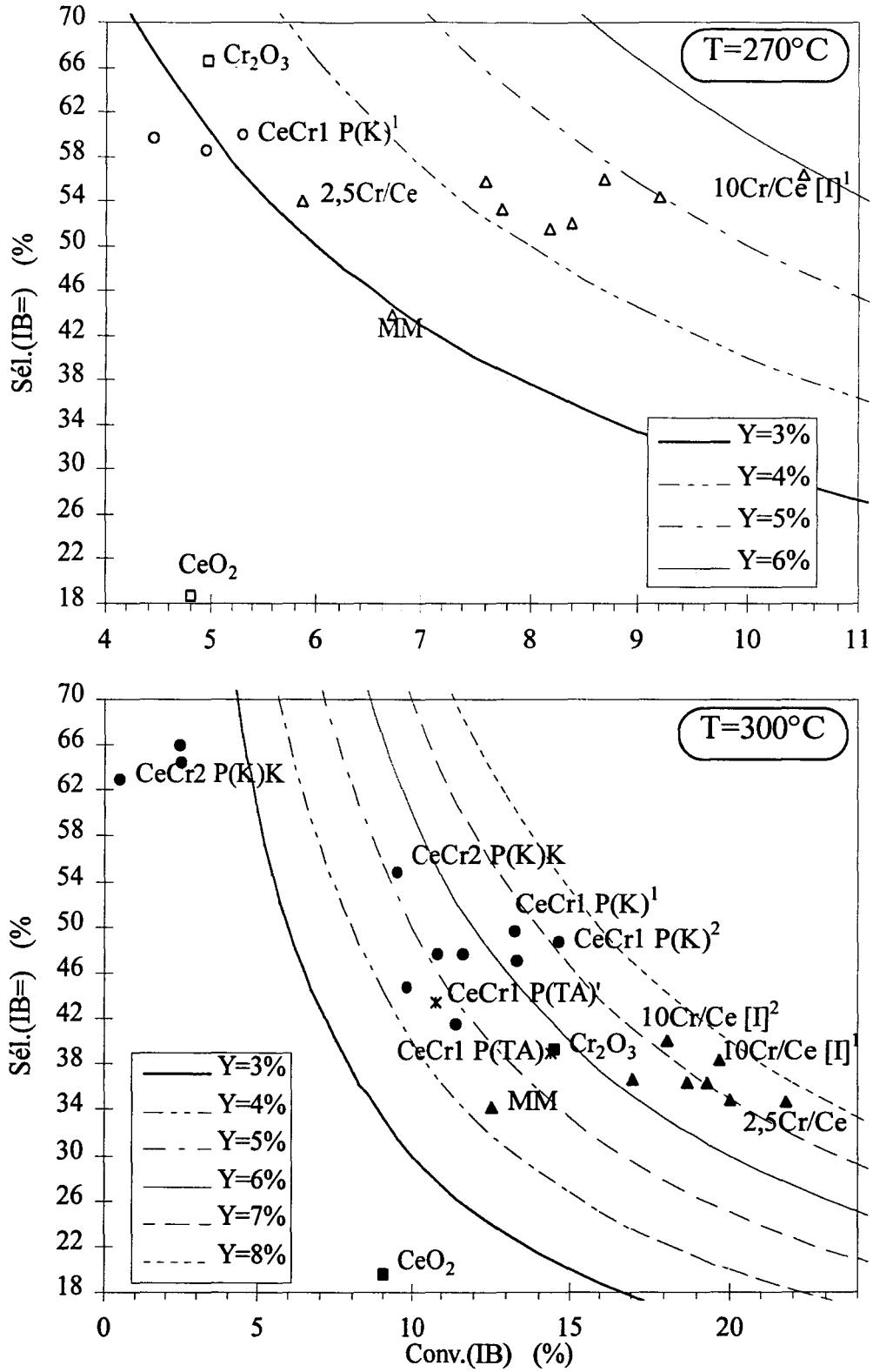
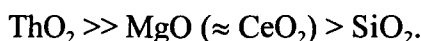


Figure X-3 : Comparaison des systèmes Ce-Cr-O, synthétisés par différentes méthodes de synthèse ($T=270$ et $300^{\circ}C$). Légende : cercles \rightarrow solides coprecipités ; triangles \rightarrow solides supportés.

XI.SYSTÈMES Ni, Cr SUPPORTÉS SUR D'AUTRES OXYDES

Afin de déterminer l'influence, sur les performances catalytiques, de la nature et de l'acidité du support, nous avons testé des solides à base de chrome ou de nickel imprégnés sur les oxydes suivants : ThO₂, MgO et SiO₂ à raison de 10 At. Me. nm⁻² (Me=Ni ou Cr).

Leur classement respectif par basicité décroissante est le suivant :



Les solides à base de MgO et SiO₂ ont été testés dans les conditions expérimentales utilisées pour les systèmes Cr-Ce-O et Ni-Ce-O. Par contre, pour les solides à base de thorine, la charge catalytique a été modifiée. En effet, une faible activité en ODHi était attendue compte tenu de la faible aire spécifique de ces catalyseurs (2 m²/g).

	SiO ₂ , MgO			ThO ₂		
	A pur	Ni/A	Cr/A	A pur	Ni/A	Cr/A
V _{catalyseur} (cm ³)	0,2	0,2	0,2	1	1	1
Dilution : V _{SiC} (cm ³)	0,4	0,4	0,4	1	1	1
Débit total (lN/h)	6	3	6	6	3	6
Température	450	350-400		450	300-350	
IB/O ₂ /N ₂ (% volumique)	6,5 / 6,5 / 87					

Tableau XI-1

La comparaison des performances catalytiques obtenues avec ces solides est délicate dans la mesure où :

- les aires spécifiques des catalyseurs varient de 2 à 40 m²/g ;
- les quantités de solides introduits dans le réacteur sont différentes ;
- la comparaison à iso-conversion n'est pas possible.

La comparaison des activités, en fonction des phases déposées et du support utilisé, peut être obtenue en calculant la vitesse de disparition de l'isobutane, de la même façon que dans le cas des systèmes Ce-Ni-O et Ce-Cr-O (cf. Préambule).

A. COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES OXYDES MASSIQUES

Les résultats obtenus avec les oxydes massiques sont regroupés dans le Tableau XI-2.

T (°C)	Oxydes	Conv.(IB) %	Sél. (IB ₂) %	V(IB) (μmol.m ⁻² .s ⁻¹) ¹⁾	Y(IB ₂) %
273	CeO ₂	4,81	18,6	8,5	0,9
300	CeO ₂	9	19,5	16	1,75
350	ThO ₂	0,6	32,2	5,4	0,2
	CeO ₂	18,3	18,6	32,5	3,4
397	SiO ₂	1,1	21,5	3,4	0,23
450	SiO ₂	2,7	12,7	8,6	0,3
	MgO	2,3	14	93	0,3
	ThO ₂	8,7	12	77,9	1,05

Tableau XI-2 : Comparaison des performances catalytiques, obtenues en ODHi, à différentes températures, avec des oxydes massiques (ThO₂, SiO₂, MgO et CeO₂).

Parmi les oxydes massiques testés, la cérine est le seul qui soit actif dès les faibles températures (273 et 300°C).

Dans le cas de la thorine, de la silice et de la magnésie, la réaction catalytique se produit à des températures plus élevées (350°C au moins).

A 450°C, les vitesses de disparition de l'isobutane sont élevées dans le cas de MgO et de ThO₂. Ce phénomène est probablement dû à la faible densité de MgO par rapport à celles des autres oxydes d'une part, et à la faible aire spécifique de la thorine d'autre part (cf. *préambule*, p.72).

Le classement par activité croissante est le suivant : SiO₂ < ThO₂ < MgO. Dans ce cas, l'activité catalytique ne semble pas influencée par le caractère acido-basique du support utilisé.

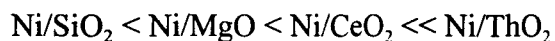
Avec la cérine, les valeurs de V(IB) sont les plus élevées pour des températures comprises entre 270 et 350°C et restent intéressantes pour des températures supérieures.

Les meilleurs rendements sont obtenus avec la cérine.

B. COMPARAISON DES DIFFÉRENTS SYSTÈMES SUPPORTÉS À BASE DE NICKEL

Dans le cas des solides à base de nickel supporté sur les oxydes précédents, les meilleurs résultats catalytiques sont obtenus, dès 300°C, en utilisant un support cérine (Tableau XI-3).

A 350°C, il est possible de comparer les résultats obtenus avec les solides supportés à base de nickel. Le classement par activité (V(IB)) croissante est le suivant :



Le renforcement du caractère basique des supports permet d'augmenter V(IB) pour des systèmes supportés à base de nickel. Ce comportement était prévisible si l'on admet que l'étape d'activation de la liaison C-H nécessite des sites basiques.

Les meilleurs rendements sont obtenus avec le système 10Ni/CeO₂.

T (°C)	solides	Conv.(IB) %	Sél. (IB ₂) %	V(IB) (μmol.m ⁻² .s ⁻¹) 1)	Y(IB ₂) %
300	Ni/ThO ₂	4,8	54,2	24	2,6
	Ni/CeO ₂	10,9	43,6	12	4,75
350	Ni/MgO	1,3	24	13	0,3
	Ni/SiO ₂	2	46,3	7,3	0,9
	Ni/ThO ₂	11,3	33,5	56	3,8
	Ni/CeO ₂	17	27,1	18,5	4,6
400	Ni/SiO ₂	5,5	24	20	1,3
	Ni/MgO	3	9,8	29	0,3

Tableau XI-3 : Comparaison des performances catalytiques, obtenues en ODHi, à différentes températures, avec des systèmes à base de nickel imprégné sur ThO₂, SiO₂, MgO ou CeO₂ (10 At. Ni. nm⁻²).

C. COMPARAISON DES DIFFÉRENTS SYSTÈMES SUPPORTÉS À BASE DE CHROME

Pour les faibles températures (268-300°C), le système 10Cr/Ce est le plus performant (Tableau XI-4).

A 350°C, la séquence, par ordre croissant pour V(IB), est la suivante : Cr/SiO₂ < Cr/MgO < Cr/ThO₂.

Comme pour les catalyseurs à base de nickel, V(IB) augmente avec le caractère basique du support utilisé.

Dans le tableau suivant, il apparaît nettement, que les rendements obtenus avec les systèmes Cr/CeO₂ sont les plus élevés.

T (°C)	solides	Conv.(IB) %	Sél. (IB ₂) %	V(IB) (μmol.m ⁻² .s ⁻¹) 1)	Y(IB ₂) %
268	Cr/CeO ₂	10,5	56,4	24	5,92
300	Cr/SiO ₂	1	52,7	8	0,53
	Cr/ThO ₂	6,2	53,4	57,5	3,3
	Cr/CeO ₂	19,7	38,4	44	7,6
350	Cr/MgO	2	46,3	38	0,9
	Cr/SiO ₂	2,7	64,5	22	1,75
	Cr/ThO ₂	10,7	35,1	99,5	3,75
400	Cr/MgO	5,4	26,7	98	1,45
	Cr/SiO ₂	8,1	42,35	65	3,4

Tableau XI-4 : Comparaison des performances catalytiques, obtenues en ODHi, à différentes températures, avec des systèmes à base de chrome imprégné sur ThO₂, SiO₂, MgO ou CeO₂ (10 At. Cr. nm⁻²).

Les solides supportés à base de chrome sont, généralement, plus actifs que ceux préparés avec du nickel.

Les sélectivités en isobutène, varient selon la nature du support utilisé et selon la nature de la phase déposée (Tableau XI-2, Tableau XI-3, Tableau XI-4). Elles sont plus élevées dans le cas des solides à base de chrome.

La nature et la surface spécifique du support utilisé jouent un rôle important, tant au niveau de l'activité qu'au niveau de la sélectivité. Cela peut être dû à une modification de la dispersion ou de la nature des phases déposées selon le support utilisé (dispersion différente ou nature différente des espèces).

XII. LES SOLIDES Co_3O_4 , X AL

Pour cette famille de catalyseurs, l'influence du taux de substitution des ions Co^{3+} octaédriques (dans l'oxyde Co_3O_4) par des ions Al^{3+} a été étudiée en catalyse.

Ces systèmes étant très différents de ceux précédemment testés, une étude préliminaire a été réalisée de façon à optimiser les paramètres expérimentaux. Ainsi, l'influence respective de la température, du temps de contact, du rapport des pressions partielles $P_{\text{ic}_4}/P_{\text{O}_2}$ et de l'ajout d'eau a été étudiée pour un taux de substitution en aluminium égal à 100%.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour un temps de contact de 0,3 seconde (lit catalytique : 0,5 cm³ de catalyseur (0,63 < d < 1 nm) dilué dans 3,5 cm³ de SiC (1,19 nm), débit total : 6 lN/h), une température de 266°C et un rapport $P_{\text{ic}_4}/P_{\text{O}_2}$ égal à 1/3 (isobutane/ O_2/N_2 : 7,3/19,6/73,1%).

La Figure XII-1 montre les évolutions de la conversion et de la sélectivité, obtenues à 266°C, en fonction de la teneur en aluminium pour les systèmes Co-Al.

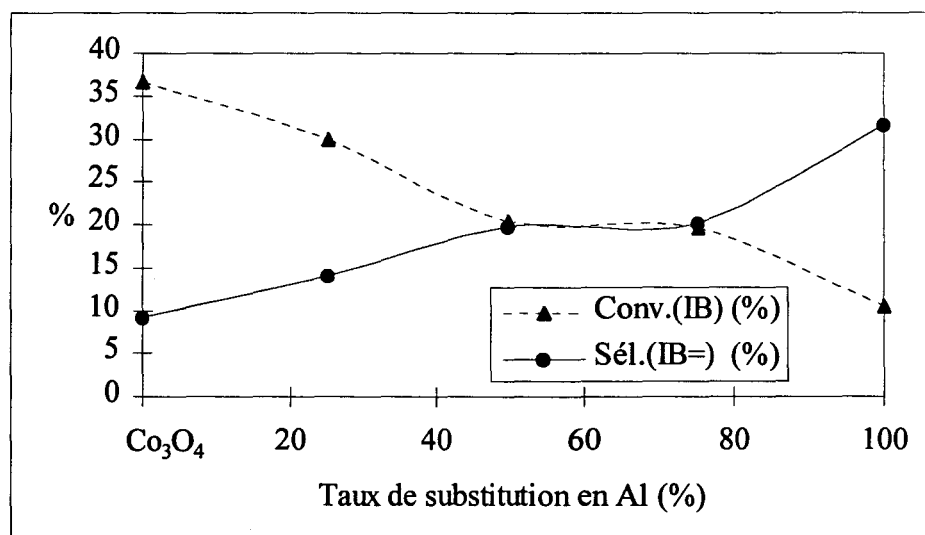


Figure XII-1 : Evolution de la conversion de l'isobutane et de la sélectivité en isobutène obtenues, à 266°C, en ODHi, en fonction du taux de substitution des ions Co^{3+} en sites octaédriques par des ions Al^{3+} .

La sélectivité en isobutène augmente avec la teneur en aluminium. Par contre, la conversion en isobutane diminue. Ces deux grandeurs atteignent un palier commun à 20 %, pour des taux de substitution égaux à 50 et 75 % d'aluminium.

L'augmentation de la sélectivité en fonction de la teneur en aluminium confirme l'empoisonnement des sites d'oxydation totale lors de la substitution des ions Co^{3+} octaédriques par des ions Al^{3+} .

Les sélectivités obtenues en ODH de l'IB en IB₂ avec ces systèmes sont nettement inférieures à celles obtenues en ODH du butène en butadiène [BAR78]. Ce phénomène peut s'expliquer dans la mesure où le butène, possédant des liaisons π , est plus facile à activer que l'isobutane, possédant uniquement des liaisons σ .

XIII. AUTRES SYSTEMES ETUDIÉS

Des solides à base de cobalt ou de fer, ont été testés en ODH_i. Les performances catalytiques étant modestes, ces systèmes n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie. Les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus en ODH_i sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Sauf précision, la composition volumique des mélanges gazeux est la suivante : IB/O₂/N₂ : 6,5/6,5/87 %.

	Charge catalytique		Dt (l/h)	T (°C)	Conv IB (%)	Sél. IB= (%)	Conditions particulières
	V _{catalyseur}	V _{SiC}					
10Co/Ce	0,2	0,4	6	265	8,5	21,2	
	0,2	0,4	6	280	12,3	12,8	
CeFe _{0,5} [P(K)]	0,2	0,4	6	350	9,3	ε	
CeFe ₁ [P(K)]	0,2	0,4	6	350	7,8	6,9	
10Fe/Ce	0,2	0,4	6	347	6,5	4,8	Cérine non calcinée
K ₂ Fe/Al ₂ O ₃ Solide 1	0,2	0,4	6	400	2,2	12,9	K → K ₂ CO ₃
	0,2	0,4	6	400	1,57	18,4	IB/O ₂ /H ₂ O/N ₂ : 6,5/6,5/6,2/80,8%
K ₂ Fe/Al ₂ O ₃ Solide 2	0,2	0,4	6	349	0,72	22,33	K → KNO ₃
	0,2	0,4	6	454	8,55	4,5	
K ₂ Fe/Al ₂ O ₃ solide 3	1	0	6	404	3,65	8,52	Calcination "in situ" (600°C, 9,5h, N ₂ /H ₂ O/O ₂ : 82,3/11,7/6%)
	1	0	6	402	2,9	10,3	IB/O ₂ /H ₂ O/N ₂ : 6,5/6,5/6,2/80,8%

Tableau XIII-1 : Recherche d'autres catalyseurs : conditions expérimentales et résultats catalytiques obtenus en ODH_i.

XIV.COMPARAISONS GÉNÉRALES : SELECTION DES MEILLEURS CATALYSEURS

La comparaison des performances catalytiques obtenues en ODH_i avec les systèmes étudiés dans ce travail, est représentée Figure XIV-1. Ces résultats sont comparés avec ceux de la littérature (brevets, publications).

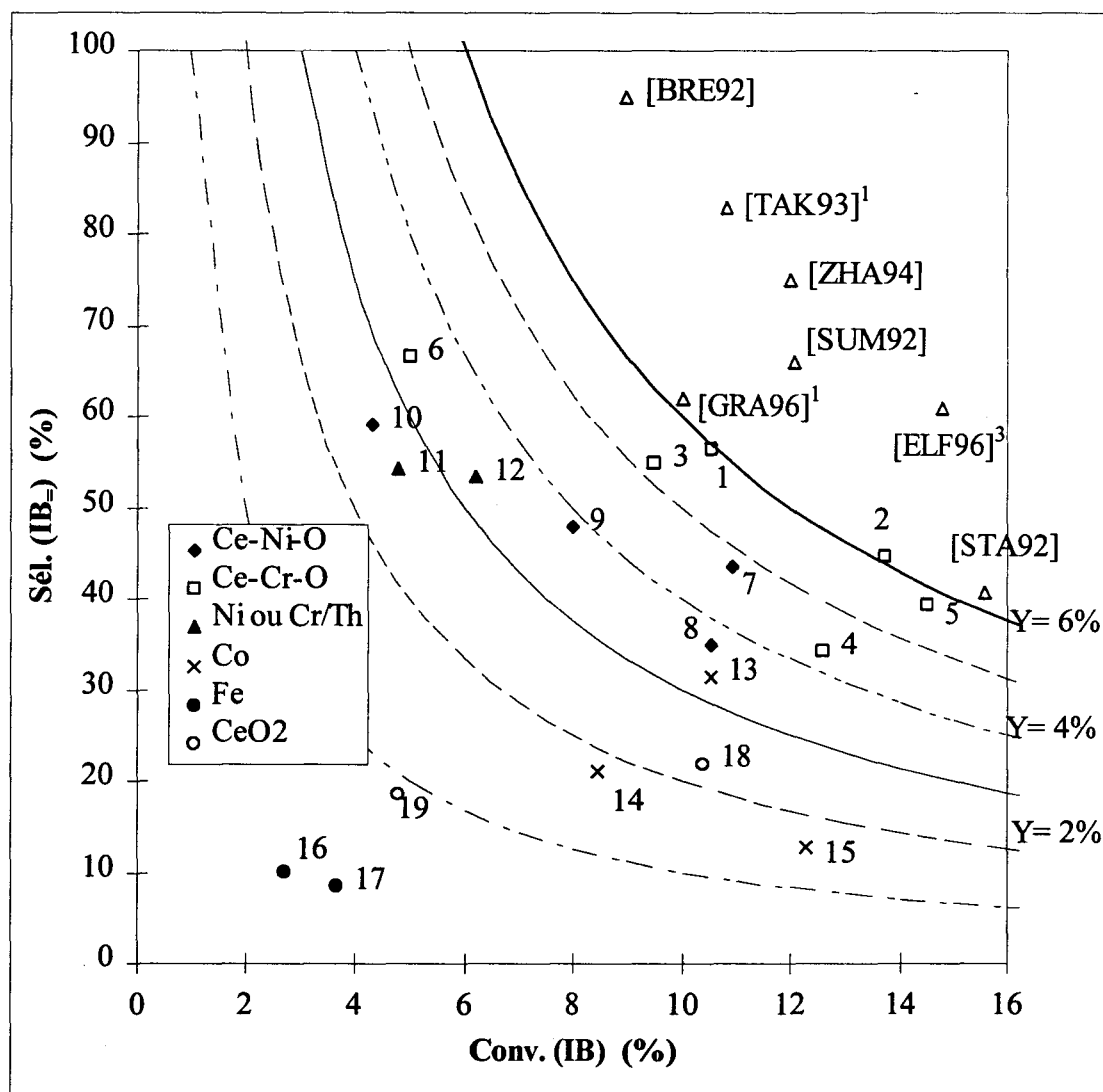


Figure XIV-1 : Comparaison des meilleurs résultats catalytiques obtenus avec tous les systèmes étudiés dans ce travail. Comparaison avec les données de la littérature.

1: 10Cr/Ce ; 268°C ; 2: CeCr1 P(K), 300°C ; 3:CeCr1 P(K)L, 300°C ; 4: MM, 300°C ; 5: Cr₂O₃, 300°C ; 6: Cr₂O₃, 264°C ; 7: 10Ni/Ce, 300°C ; 8:CeNi0,5 P(K), 300°C ; 9:CeNi0,7 P(K), 300°C ; 10: NiO, 300°C ; 11: 10Ni/Th, 300°C ; 12: 10Cr/Th, 300°C ; 13: Co₃O₄, 100%Al, 266°C ; 14: 10Co/Ce, 265°C ; 15: 10Co/Ce, 280°C ; 16: CeFe1 P(K), 300°C ; 17:K,Fe/Al₂O₃-3, 404°C ; 18: CeO₂, 300°C ; 19: CeO₂, 273°C ;
Littérature : [ELF96]³ : CrO₃+K/Al₂O₃, 325°C ; [GRA96]¹ : CrO_x/TiO₂, 250°C ; [BRE92] : Amborsorb 72, 360°C ; [STA92] VAPO-5, 480°C ; [SUM92] : Fe₄(P₂O₇)₃, 500°C ; [TAK93]¹ : Ni₂P₂O₇, 550°C ; [ZHA94] : Y₂O₃-CeF₃, 480°C.

Parmi les solides testés dans ce travail, les meilleurs catalyseurs sont les systèmes Ce-Cr-O et plus particulièrement ceux synthétisés par imprégnation, qui permettent de travailler à faible température (268°C). Les systèmes Ce-Ni-O ne sont pas inintéressants mais restent moins performants que les Ce-Cr-O.

Les solides à base de cobalt, de fer, et de Ni ou Cr imprégnés sur thorine sont localisés sur des courbes d'iso-rendement inférieures à celles des systèmes Ce-Cr-O.

Par rapport aux résultats publiés dans la littérature, à température comparable (250-268°C), les performances catalytiques du solide 10Cr/Ce sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec CrO_x/TiO₂ [GRA96]¹. Les résultats proposés par d'autres équipes sont meilleurs mais sont souvent obtenus à conversion d'oxygène et à températures plus élevées.

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes donc intéressés à l'étude et à la caractérisation des solides Ce-Me-O (Me=Ni ou Cr) en insistant particulièrement sur le meilleur système c'est-à-dire le système Cr-Ce-O. Ces études seront utiles, dans l'avenir, pour déterminer la nature et le fonctionnement des sites actifs en ODH_i et permettre l'amélioration des performances catalytiques.

CHAPITRE IV
CARACTERISATION DES SYSTEMES
Ce-Cr-O ET Ce-Ni-O

Les systèmes Ce-Cr-O et particulièrement ceux synthétisés par imprégnation, ont été analysés par différentes techniques de caractérisation (Diffraction des rayons X : DRX, Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X : XPS, Spectroscopie rétrodiffusion ionique : ISS, Potentiel de surface : PdS, Spectroscopie UV-Visible RDet Raman, Microscopie électronique : MEB) afin de proposer un modèle de répartition des espèces chrome présentes à la surface de la cérine. Les détails théoriques et expérimentaux des méthodes de caractérisation utilisées sont développés en annexe.

Les solides Ce-Ni-O, moins performants que les systèmes précédents, ont fait l'objet d'une étude plus restreinte (DRX, XPS, ISS, UV-Visible RD).

Cette étude a été effectuée sur des solides calcinés et frais (non testés en catalyse). Quelques caractérisations de catalyseurs après test ont été effectuées. Elles ne révèlent aucune modification significative des catalyseurs après réaction. Les résultats sont présentés en annexe.

XV.LES SYSTÈMES Ce-Cr-O

A. CATALYSEURS UTILISÉS

La caractérisation des systèmes Ce-Cr-O a été effectuée, en grande partie, à partir des catalyseurs présentés dans le chapitre II et testés par la suite en ODH de l'IB. Cependant, afin de résoudre certains points délicats ou de confirmer certaines hypothèses, nous avons été amenés à préparer d'autres solides.

Ainsi, un autre mélange mécanique, MM*, ayant une quantité d'oxyde de chrome ($Cr/Ce_{\text{massique}}=0,015$) inférieure à celle présente dans MM, a été synthétisé.

De plus, afin d'améliorer la résolution des spectres obtenus par spectroscopie UV-Visible et Raman, deux solides supportés, ayant respectivement 2,5 et 10 At. Cr. nm⁻² ont été synthétisés à partir d'un support cérine de grande aire spécifique (100 m²/g). La méthode de synthèse est identique à celle décrite dans le chapitre II. Les solides sont notés 2,5Cr/Ce* et 10Cr/Ce*.

Les caractéristiques des solides obtenus sont les suivantes :

	Calcination	S_{sp} (m^2/g)	Composition massique			
			Cr (% poids)	Ce (% poids)	K (% Poids)	Cr/Ce
2,5Cr/Ce*	500°C	89	1,98	74,85	0,014	0,0712
10Cr/Ce*	5h	81	6,57	68,96	0,0081	0,256
MM*	sous air		0,48	75,5	0,029	0,017

Tableau XV-1 : Caractéristiques de base des solides 2,5Cr/Ce*, 10Cr/Ce* et MM*.

B. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les solides Ce-Cr-O préparés par coprécipitation dans la potasse et par imprégnation ont été caractérisés par DRX (Diagramme XV-1 et Diagramme XV-2).

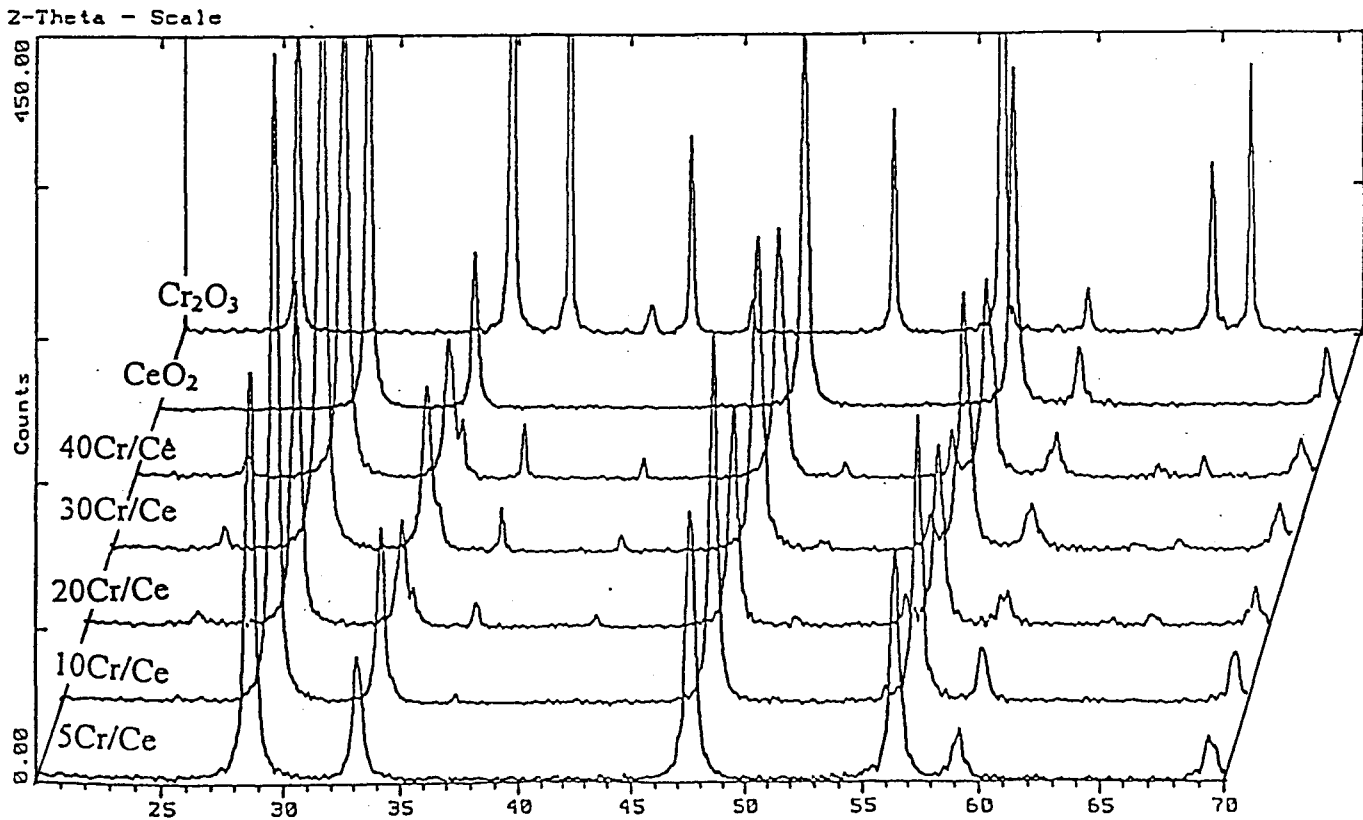
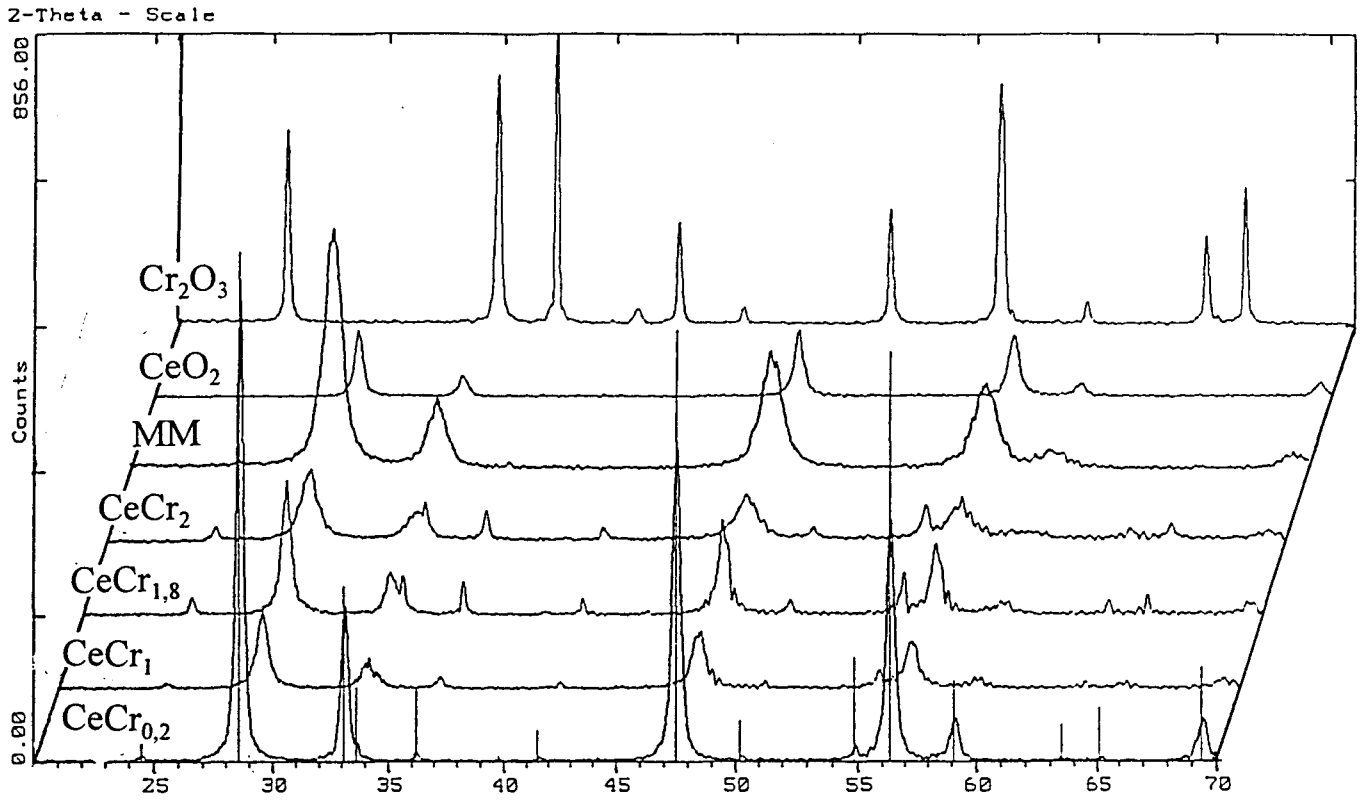
Les échantillons de la série [P(K)] sont composés de deux phases cristallographiques : une phase CeO_2 cubique, et une phase Cr_2O_3 rhomboédrique.

L'intensité des pics de Cr_2O_3 augmente avec la teneur en chrome. Pour le solide $CeCr_{0,2}$ [P(K)], la quantité de Cr_2O_3 est très faible.

Aucune modification significative du paramètre de maille de la cérine n'a pu être mise en évidence. Au niveau massique, la présence d'une solution solide entre le chrome et la cérine est donc à exclure. Elle est cependant envisageable à la surface.

Pour les solides de la série I, seule la phase cérine est détectée aux faibles teneurs en chrome (< 20 At. Cr. nm^{-2}) ; les limites de détections de l'appareil sont peut-être à mettre en cause pour le solide 5Cr/Ce. A partir de 20 At. Cr. nm^{-2} , deux phases coexistent : CeO_2 et Cr_2O_3 . Pour les fortes teneurs en chrome, des gros cristallites de Cr_2O_3 sont présents à la surface.

Dans ce cas, aucun déplacement du paramètre de maille n'a été mis en évidence et la comparaison des largeurs à mi-hauteur n'a pas permis d'obtenir de renseignements supplémentaires.



C. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) SPECTROSCOPIE DE RÉTRODIFFUSION IONIQUE (ISS)

1. ANALYSE QUALITATIVE

a) Oxydes massiques

Les valeurs des énergies de liaison des oxydes massiques synthétisés sont comparables à celles données dans la littérature [LAM94] (Tableau XV-2).

Les valeurs des énergies de liaison de l'oxygène O1s correspondent à des oxygènes de réseau O²⁻.

Symboles	E _B (eV)					O1s
	Ce3d _{3/2}	Cr2p _{1/2}	Cr2p _{3/2}		ΔCr2p	
			Cr ³⁺	Cr ⁶⁺		
Cr ₂ O ₃	-	586,4	576,6	-	9,8	530,2
CeO ₂	916,7	-	-	-	-	529,2
Cr ₂ O ₃ [CIM76]	-	585,2	575,6	-	9,6	529,3
CrO ₃ [CIM76]	-	587,7	-	578,7	9	529,6

Tableau XV-2 : Energies de liaison E_B, obtenues en XPS, pour les oxydes massiques CeO₂ et Cr₂O₃ ; comparaison avec certaines données de la littérature.

b) Systèmes Ce-Cr-O

Le niveau Ce3d_{3/2} du cérium (E_L=916,7 eV) a été utilisé comme référence pour les calculs des énergies de liaison des systèmes mixtes (Tableau XV-3 et Tableau XV-4).

Les énergies de liaison du niveau Ce3d du cérium sont caractéristiques des ions Ce⁴⁺ dans le réseau de la cérine [LAM94]. Les valeurs des énergies de liaison de l'oxygène O1s correspondent à des oxygènes de réseau O²⁻.

Les données bibliographiques ([ROM93], [CIM76], [RAH95]) permettent d'attribuer presque tous les pics principaux.

L'état de valence des espèces présentes à la surface, est déterminé en tenant compte des

énergies de liaison, de l'intensité des pics satellites et des écarts énergétiques spin-orbite $\text{Cr}2p_{1/2}$ - $\text{Cr}2p_{3/2}$ du chrome (ΔCr).



(1) Cas des solides supportés

Pour des teneurs strictement inférieures à 5 At. Cr. nm^{-2} , le bon accord des énergies de liaison expérimentales avec celles de la littérature, l'écart énergétique spin-orbite proche de 9 eV et l'absence de pics satellites, signifient que le chrome est à l'état d'oxydation +VI (Tableau XV-3).

Pour des teneurs en chrome plus élevées, des espèces Cr(III) dans Cr_2O_3 , en interaction avec la cérine, apparaissent parallèlement aux ions Cr(VI).

Ces espèces chrome(III) deviennent majoritaires à partir de 10 At. Cr. nm^{-2} .

Symboles	E_B (eV)					O1s
	$\text{Ce}3d_{3/2}$	$\text{Cr}2p_{1/2}$	$\text{Cr}2p_{3/2}$		$\Delta\text{Cr}2p$	
			Cr^{3+}	Cr^{6+}		
1Cr/Ce	916,7	587,7	-	578,7	9	529,2
2.5Cr/Ce	916,7	587,8	-	578,6	9,2	529,1
5Cr/Ce	916,7	nd	575,8	578,6	nd	529,2
10Cr/Ce	916,7	nd	576,1	578,3	nd	529,1
20Cr/Ce	916,7	nd	576,2	578,9	nd	529,3
30Cr/Ce	916,7	nd	576,5	578,8	nd	529,5
40Cr/Ce	916,7	nd	576,4	578,3	nd	529,4
2,5Cr/Ce* (89 m^2/g)	916,7	588,1	-	578,9	9,2	529,3
10Cr/Ce* (81 m^2/g)	916,7	587,4	-	578,6	8,8	529,2

Tableau XV-3 : Energies de liaison, E_B , obtenues par XPS, pour des systèmes Ce-Cr-O, synthétisés par imprégnation. nd : non défini.

Sur la figure suivante, sont représentés les spectres des niveaux Cr2p du chrome pour des solides supportés, en fonction de la teneur en chrome. La croissance du pic correspondant au niveau $\text{Cr}2p_{3/2}$ du chrome +III, apparaît nettement à partir de 5Cr/Ce.

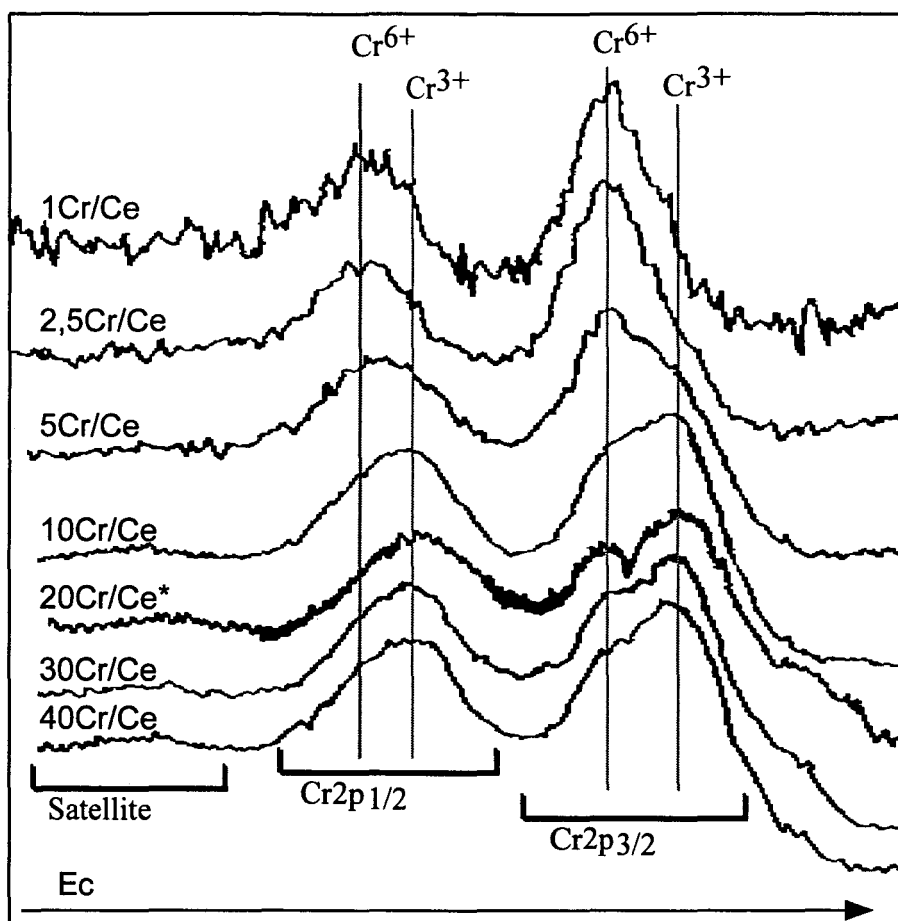


Figure XV-1 : spectres XPS des niveaux Cr2p du chrome obtenus avec des systèmes Ce-Cr-O synthétisés par imprégnation, en fonction de la teneur en chrome (* : spectre non moyenné).

Sur la Figure XV-2, sont représentés les pics des niveaux O1s de l'oxygène et Cr2p_{3/2} du chrome obtenus à partir de 20Cr/Ce. Sur les deux spectres, des pics de faibles intensités sont détectés pour des énergies de liaison plus élevées que celles des pics principaux.

Aucune hypothèse chimique ne saurait expliquer ces décalages dans la mesure où les écarts entre les pics principaux et les épaulements sont supérieurs à 4 eV. De tels cas ont déjà été rencontrés dans la littérature [RUE94].

De plus, ce phénomène n'apparaît pas sur les niveaux du cérium. Il ne peut donc pas être attribué à un dépôt non uniforme des échantillons sur l'indium mais plutôt à un effet de charge différentiel, c'est-à-dire à une certaine hétérogénéité de la surface des solides lorsque la quantité de chrome imprégné est élevée. Pour des fortes teneurs en chrome, cette irrégularité de la surface est probablement due à l'agglomération de pavés d'oxyde de chrome ou à la croissance de "tours" de Cr₂O₃. La forte conductivité du chrome explique l'écart entre le pic principal et l'épaulement.

Pour des quantités de chrome plus élevées (30Cr/Ce et 40Cr/Ce), l'augmentation de l'intensité du pic du chrome masque l'influence de cette hétérogénéité (Figure XV-1).

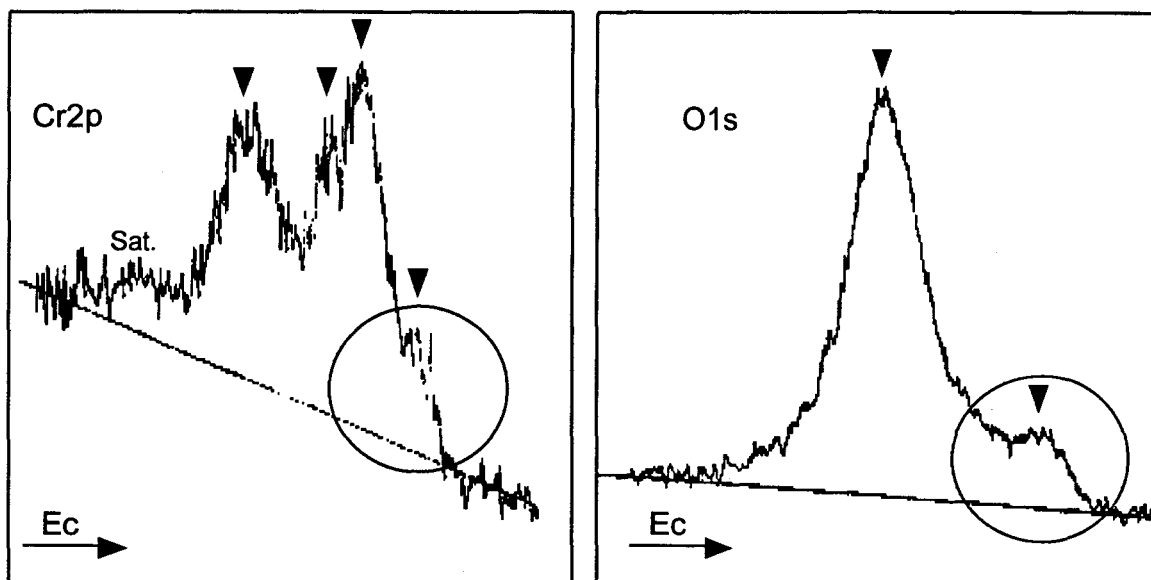


Figure XV-2 : spectres XPS des niveaux Cr2p et O1s de 20Cr/Ce.

Pour les solides 2.5Cr/Ce* et 10Cr/Ce* (80-90 m²/g), les valeurs des énergies de liaison obtenues par XPS (et l'absence de pic satellite) sont caractéristiques d'espèces chrome à l'état d'oxydation VI. Une faible quantité de Cr(III) est détectée pour le solide 10Cr/Ce* (Tableau XV-3).

Pour 10Cr/Ce*, la prédominance des espèces Cr⁶⁺ est inattendue dans la mesure où, à teneur identique, le système 10Cr/Ce (25 m²/g) est recouvert en majorité par des espèces Cr(III). Le taux de dispersion, probablement lié à la taille des grains du support, influence vraisemblablement l'état d'oxydation des espèces chrome à la surface comme cela a déjà été proposé par certains auteurs [HAR88].

Décapage à l'argon

Des essais de décapage à l'argon et sous une tension de 2000eV ont été effectués sur l'échantillon 20Cr/Ce. Une telle tension décape, en général, une couche par minute. Le rapport atomique Cr/Ce déterminé par XPS diminue de 0,8 à 0,56 dans les 15 premières minutes puis reste constant, même après 1 heure de décapage. Le taux de recouvrement, déterminé par ISS, passe de 70 à 66 % dans le premier quart d'heure puis reste constant.

Le perte de chrome dans les 15 premières minutes peut être causée par l'élimination des agrégats d'oxyde de chrome qui ne sont pas en interaction directe avec la cérine.

La conservation des rapports de surface entre 15 et 60 minutes de décapage est très surprenante sous l'effet d'une tension si importante. Ce phénomène peut s'expliquer soit par :

- une très forte interaction, entre le chrome (vraisemblablement à l'état d'oxydation +VI) et la surface de la cérine, qui assure au solide une très grande stabilité ;
- un départ simultané de chrome et de cérine, fortement liés ensemble ;
- une régénération instantanée des espèces décapées.

(2) Cas des solides préparés par coprécipitation

Pour les solides $\text{CeCr}_{0.2}[\text{P}(\text{K})]$ et MM^* , l'allure des spectres et les valeurs des énergies de liaisons obtenues par XPS, sont caractéristiques d'espèces chrome au degré d'oxydation VI.

Les solides $\text{CeCr}_1[\text{P}(\text{K})]$, $\text{CeCr}_1[\text{P}(\text{TA})]$ et MM , ayant des teneurs en chrome plus élevées, sont recouverts en surface par des espèces Cr^{3+} et Cr^{6+} . Les proportions relatives de ces espèces dépendent de la quantité de chrome ajoutée mais semblent indépendantes de la méthode de préparation, à teneur identique (exemple : $\text{CeCr}_1[\text{P}(\text{K})]$, $\text{CeCr}_1[\text{P}(\text{TA})]$).

Les espèces $\text{Cr}(\text{VI})$ sont donc très stables dans la mesure où elles peuvent être formées par simple mélange mécanique. Leur présence résulte d'un effet de synergie entre la cérine et l'oxyde de chrome. En effet, aucun phénomène d'oxydation des ions Cr^{3+} en ions Cr^{6+} n'a été observé après calcination de Cr_2O_3 sous air (dans les mêmes conditions expérimentales : 500°C). Par contre, aucune trace d'ions Cr^{6+} n'a été détectée après calcination sous azote pur (N60, Air Liquide), à 500°C , d'un nouveau solide préparé par mélange mécanique des deux oxydes CeO_2 et Cr_2O_3 ($\text{Cr}/\text{Ce}=0.07$). Cette observation, associée au fait qu'aucune réduction du cérium n'a été détectée par XPS, tendrait à prouver que les espèces Cr^{6+} sont formées lors de l'étape de calcination, par oxydation des espèces Cr^{3+} en présence de l'oxygène de l'air.

Symboles	E _B (eV)					O1s
	Ce3d _{3/2}	Cr2p _{1/2}	Cr2p _{3/2}		ΔCr2p	
			Cr ³⁺	Cr ⁶⁺		
CeCr _{0,2} [P(K)]	916,7	587,5	-	578,7	8,8	529,1
CeCr ₁ [P(K)]	916,7	nd	576,3	578,5	nd	529,1
CeCr ₁ [P(TA)]	916,7	nd	576,2	578,4	nd	529,1
CeCr ₂ [P(K)]L	916,7	586	576,2	nd	9,8	529,5
CeCr ₂ [P(K)]K	916,7	585,8	576,2	nd	9,6	529,6
MM* (Cr/Ce=0,015)	916,7	587,3	-	578,2	9,1	529,1
MM (Cr/Ce=0,0715)	916,7	nd	576,4	578,6	nd	529,2

Tableau XV-4 : Energies de liaison, E_B, obtenues par XPS, pour des systèmes Ce-Cr-O, synthétisés par coprécipitation. nd : non défini.

Les spectres obtenus par XPS, avec les échantillons préparés par coprécipitation, ne sont pas représentés dans la mesure où ils suivent les mêmes évolutions que celles observées dans la Figure XV-1 pour des solides imprégnés.

2. ANALYSE QUANTITATIVE

Le rapport atomique Cr/Ce de surface peut être calculé à partir des intensités des pics des niveaux Cr2p du chrome et Ce3d du cérium. Ces intensités sont évaluées par intégration des spectres XPS (ligne de base non linéaire, cf. annexe).

De même, l'accès au taux de recouvrement, θ , de la surface en chrome peut être obtenu à partir des résultats ISS (cf. annexe).

Pour les solides des séries P et I, les évolutions de ces quantités en fonction de la teneur en chrome, sont représentées Figure XV-3 et Figure XV-4. Pour comparaison, les résultats des microanalyses CNRS concernant les rapports Cr/Ce massiques sont aussi reportés sur ces figures.

Solides supportés (Figure XV-3)

Les rapports atomiques de surface (XPS et ISS) augmentent de façon linéaire puis, atteignent un palier pour une teneur en chrome voisine de 20 At. Cr. nm⁻². Le rapport atomique Cr/Ce (XPS) est alors égal à 0,66 tandis que le rapport I_{Cr}/I_{Ce} (ISS) est estimé à 1,4 environ.

Le taux de recouvrement suit la même évolution : il croît puis atteint un palier à 75% environ (à partir de 20 At. Cr. nm⁻²). Dans ce cas, 25% de la cérine ne sont donc pas recouverts. Ce phénomène peut être dû à la réactivité des plans du support ou à un phénomène d'agglomération de Cr₂O₃. Il a déjà été observé dans la littérature par Prevost et coll. [PRE96], à propos des systèmes H₄PMo₁₁VO₄₀ déposés sur SiO₂ ou sur SiC. Les taux de recouvrement de la surface en molybdène atteignent au maximum 20% dans le cas d'un support SiO₂ et 50-60% avec SiC.

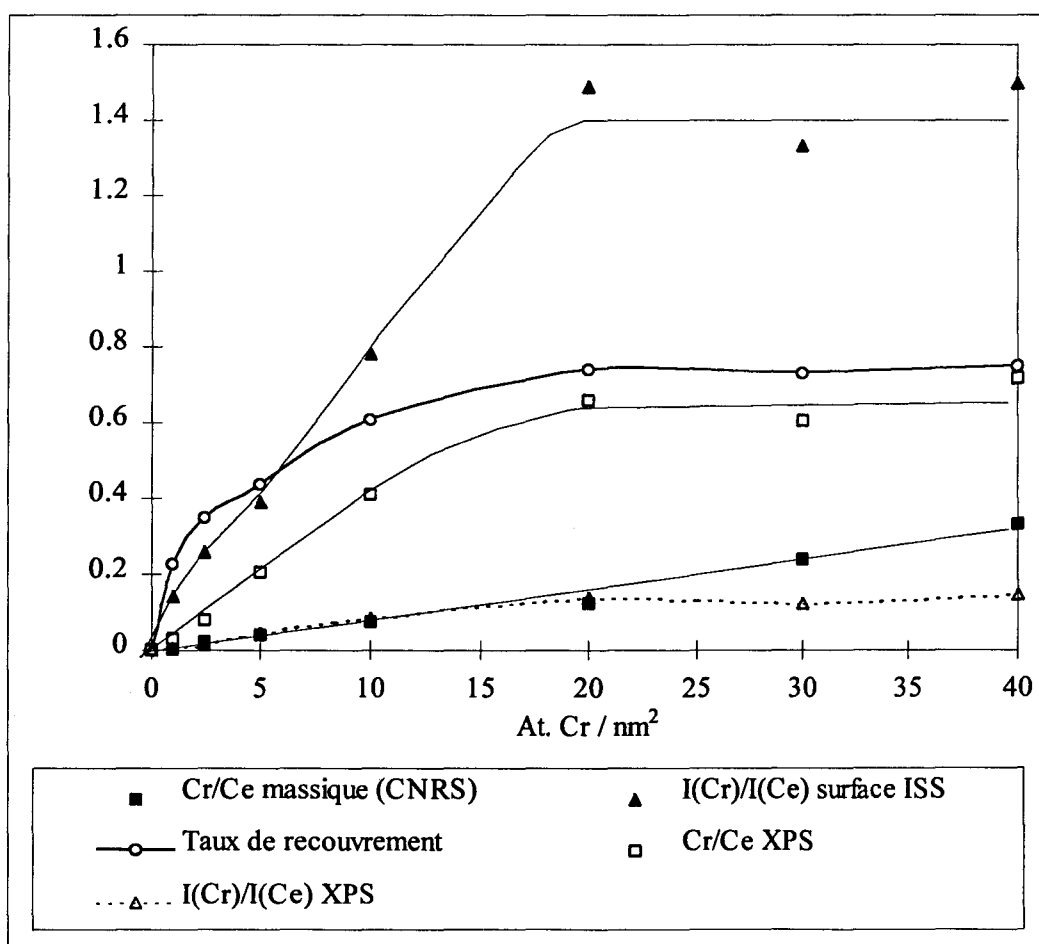


Figure XV-3 : Comparaison des valeurs obtenues par XPS, ISS et analyses CNRS, pour des systèmes Ce-Cr-O préparés par imprégnation, en fonction de la teneur en chrome.

Quelle que soit la teneur en chrome, la couche superficielle présente toujours un excès de chrome par rapport aux couches plus profondes (ICr/ICe (ISS) $>$ ICr/ICe (XPS)). De plus, les valeurs du rapport Cr/Ce de surface sont toujours supérieures à celles des rapports massiques. Il y a donc un excès de chrome en surface par rapport à la masse du catalyseur.

Pour des solides imprégnés respectivement avec 2,5 et 10 At. Cr. nm⁻², l'influence de l'aire spécifique du support sur la composition de surface (Cr/Ce et θ), est reportée dans le tableau ci-dessous.

L'aire spécifique semble avoir peu d'influence sur le taux de recouvrement en chrome, bien que dans le cas de 2,5Cr/Ce, les rapports Cr/Ce soient très différents.

	2,5 At. Cr nm ⁻²		10 At. Cr nm ⁻²	
S _{SP} (support) m ² /g	31	100	30	100
Cr/Ce (XPS)	0,079	0,147	0,412	0,36
θ % (ISS)	35	25	61	51

Tableau XV-5 : Influence de l'aire spécifique du support, sur les résultats obtenus par XPS et ISS, pour des solides à base de chrome supporté sur cériine.

Solides coprécipités (Figure XV-4)

Dans le cas du système CeCr_{0,2} [P(K)] le rapport Cr/Ce massique est égal à celui calculé par XPS. Pour des teneurs en chrome plus élevées, le rapport Cr/Ce massique est toujours supérieur au rapport Cr/Ce de surface (XPS).

A teneur en chrome comparable, la nature de l'agent précipitant utilisé (KOH ou TEA), ne semble pas être un facteur capable d'influencer considérablement les compositions surfaciques (solides CeCr₁ [P(K)] et CeCr₁ [P(TA)]).

Lorsque la teneur en potassium résiduel est faible (<0,2% en poids environ), le taux de recouvrement augmente avec la quantité de chrome puis reste pratiquement constant à partir de $CeCr_1$ (précipité dans KOH ou TEA).

Par contre, lorsque la quantité de potassium résiduel est élevée (cas du solide $CeCr_2 [P(K)]K$), le taux de recouvrement en chrome diminue.

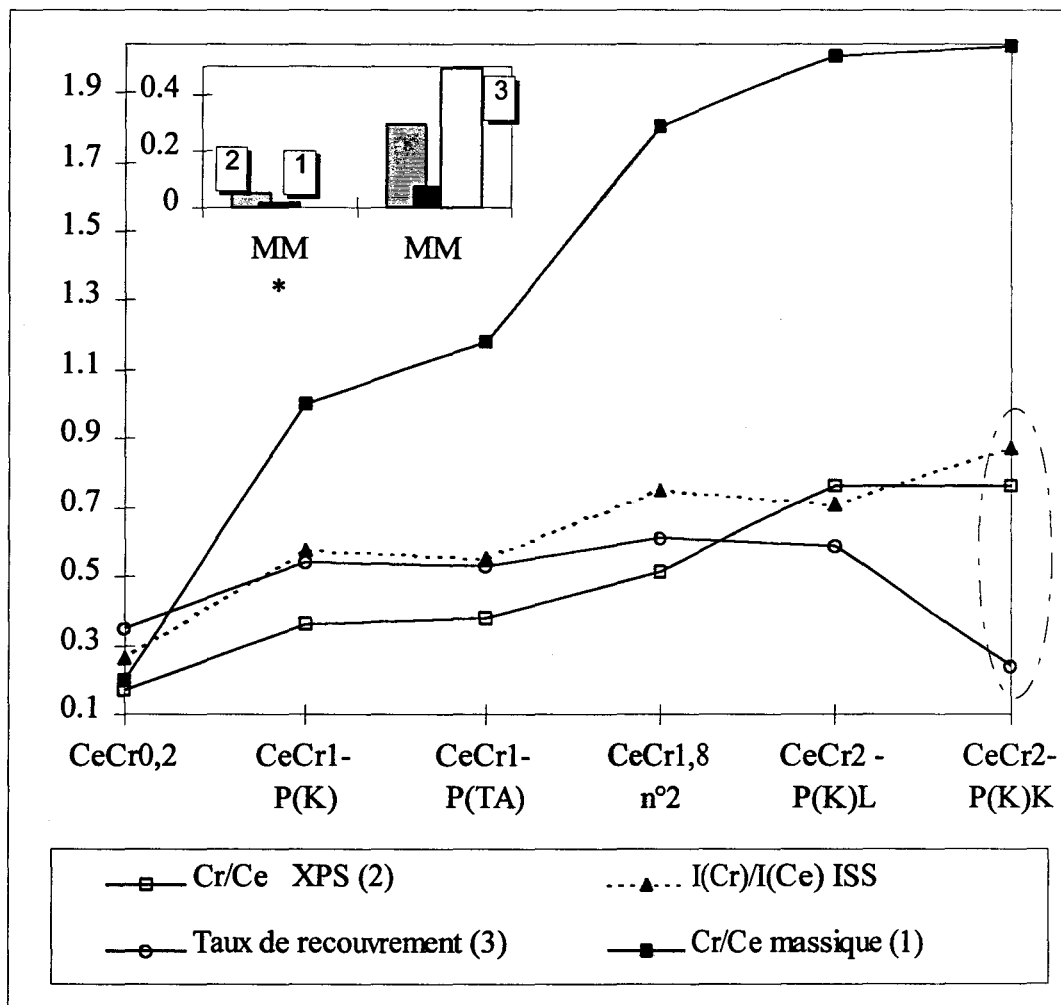


Figure XV-4 : Comparaison des valeurs obtenues par XPS, ISS et analyses CNRS, pour des systèmes Ce-Cr-O préparés par coprécipitation ou par mélange mécanique, en fonction de la teneur en chrome.

Après lavage à l'eau chaude du solide $CeCr_2 [P(K)]K$, la teneur massique en potassium du solide $CeCr_2 [P(K)]L$ obtenu après calcination diminue.

Cette diminution est aussi observée par XPS (Figure XV-4) et est nettement visible par comparaison des spectres obtenus, par ISS, avant et après traitement à l'eau (Figure XV-5).

Le lavage permet donc d'éliminer le potassium situé sur la ou les toutes premières couches de la surface et ne semble pas affecter le cœur du solide. Son efficacité est améliorée par la migration du potassium vers la surface lors de l'étape de calcination.

Le potassium peut être présent à la surface sous forme de chromates (ou dichromates) de potassium ou sous forme d'oxyde de potassium. La première hypothèse semble plus adaptée. En effet, les chromates et dichromates de potassium sont jaunes en solution tout comme le filtrat obtenu lors du lavage du solide $\text{CeCr}_2 [\text{P}(\text{K})]\text{K}$ (il faut cependant rappeler que la quantité de chrome éliminé lors de ce traitement est trop faible pour être détectée par analyses CNRS, XPS et ISS).

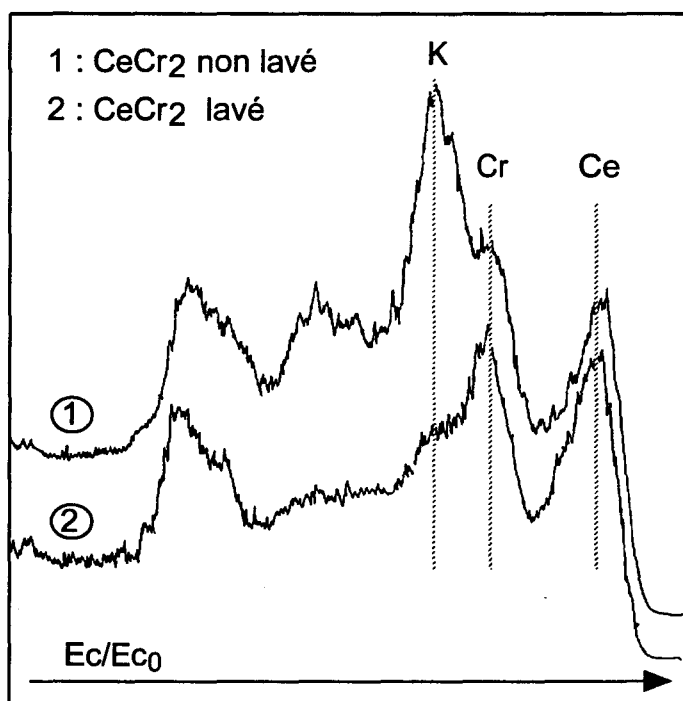


Figure XV-5 : Comparaison des spectres obtenus par ISS, pour un système $\text{CeCr}_2 [\text{P}(\text{K})]$, avant et après lavage à l'eau chaude.

Les solides synthétisés par mélange mécanique présentent un excès de chrome en surface dans la mesure où le rapport Cr/Ce de surface (XPS) est supérieur au rapport Cr/Ce massique (Figure XV-4). La valeur de θ obtenue dans le cas de MM correspond à celle attendue compte tenu de la valeur du rapport Cr/Ce de surface (XPS).

D. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

Quelques clichés, ainsi qu'une cartographie, ont été réalisés à l'Université d'Artois sur un microscope électronique à balayage (Hitachi S-2460N).

Le solide a été déposé en poudre sur un porte-échantillon recouvert d'une colle à base de carbone.

Par cette technique, il est possible d'évaluer la taille des grains. Pour le solide supporté 40Cr/Ce analysé, celle-ci varie de 1 à 100 μm environ (photographie n°1).

Une cartographie, permettant de repérer séparément les différents éléments (Cr et Ce), a été effectuée dans une zone composée de grains assez petits et de morphologies différentes (photographie n°2) :

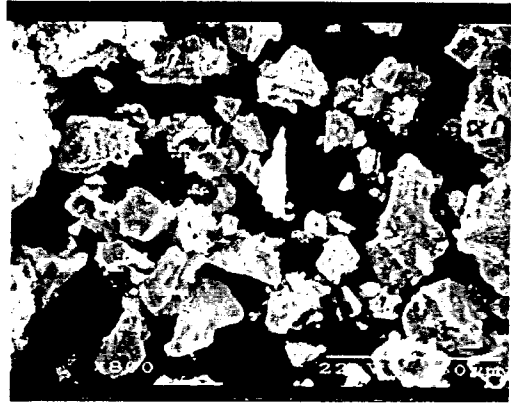
- image n°1 : cartographie du cérium (blanc) ;
- image n°2 : cartographie du chrome (blanc).

Sur l'image n°2, des zones de fortes concentrations en chrome apparaissent très nettement. Parallèlement, ces zones sont très pauvres en cérium (image n°1). Cette observation confirme bien la présence des gros agrégats localisés de Cr_2O_3 et conforte les résultats des analyses XPS et DRX pour les fortes teneurs en chrome.

Aucune zone totalement dépourvue de chrome n'a été observée.



Photographie n°1 : Photographie obtenue par MEB, à partir d'un échantillon 40Cr/Ce, préparé par imprégnation de chrome sur un support cérine.



Photographie n°2 : Zoom d'une zone de la photographie n°1 (zone située en bas, à droite). Zone utilisée pour effectuer la cartographie du chrome et du cérium (images 1 et 2 ci-dessous).

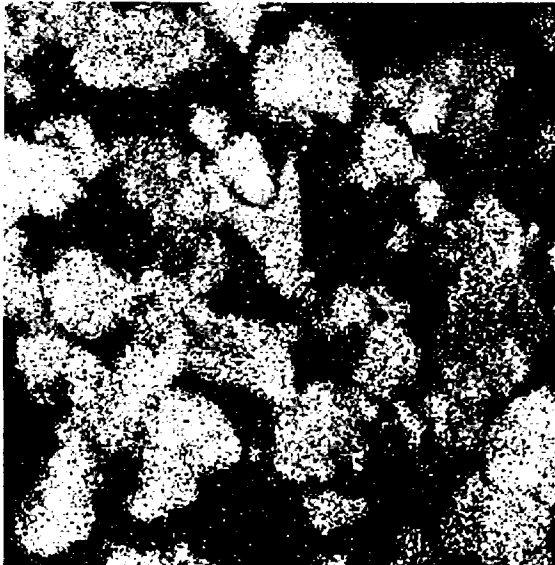


Image 1 : Résultats de la cartographie : pointage de cérium.

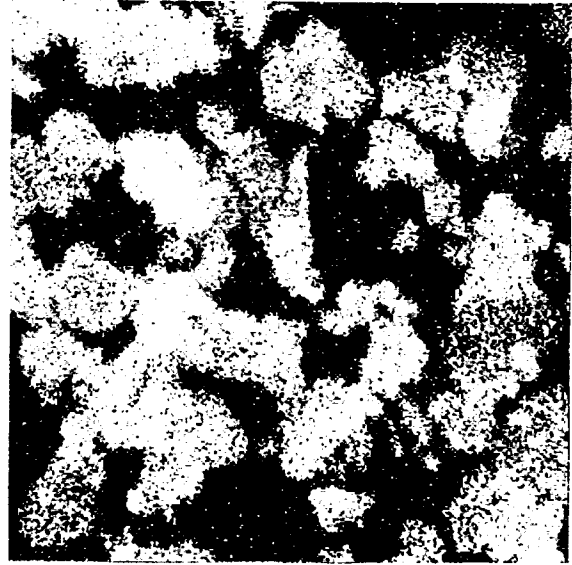


Image 2 : Résultats de la cartographie : pointage du chrome.

E. TRAVAIL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE

Les mesures de potentiel de surface (PdS) constituent une technique complémentaire de l'XPS (analyse sur 50Å et réduction superficielle de l'échantillon) car elles ne concernent que la couche superficielle et peuvent être réalisées sous atmosphère contrôlée (air, mélange gazeux réactionnel...). Quelques points expérimentaux et théoriques sont développés en annexe à propos de cette technique.

Dans cette partie, les mesures ont été réalisées sous mélange oxygène-argon et pour des températures comprises entre 85 et 405°C.

Les solides préparés par imprégnation ont été étudiés par la technique des potentiels de surface (les teneurs sont comprises entre 1 et 40 At. Cr. nm⁻²) de même que les oxydes massiques CeO₂ et Cr₂O₃.

Influence de la température

Dans un premier temps, l'évolution du travail d'extraction en fonction de la température a été mesurée. Le mélange gazeux est composé de 20 % d'oxygène dilué dans l'argon avec un débit total de 30 l/h.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure XV-6.

Sur l'ensemble de la gamme de température étudiée, les valeurs du PdS sont plus élevées pour les préparations contenant du chrome que pour celle de la cériine pure et dépendent de la quantité de phase déposée.

Pour des températures croissantes, comprises entre 85 et 200°C, les valeurs du PdS augmentent indiquant une augmentation de la charge négative de la surface. Cette augmentation peut être due :

- à la transformation des espèces oxygène chimisorbées sous forme plus négativement chargée : $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$ ou $O^- + e^- \rightleftharpoons O^{2-}$,

- à l'augmentation de la quantité d'oxygène chimisorbé avec la température.

A partir de la composition 5Cr/Ce, la croissance du PdS avec la température paraît moins prononcée et semble mieux correspondre à celle observée pour Cr₂O₃ massique. Ce

phénomène est probablement dû au recouvrement progressif des espèces oxygène du support par Cr_2O_3 lorsque la teneur en chrome est élevée.

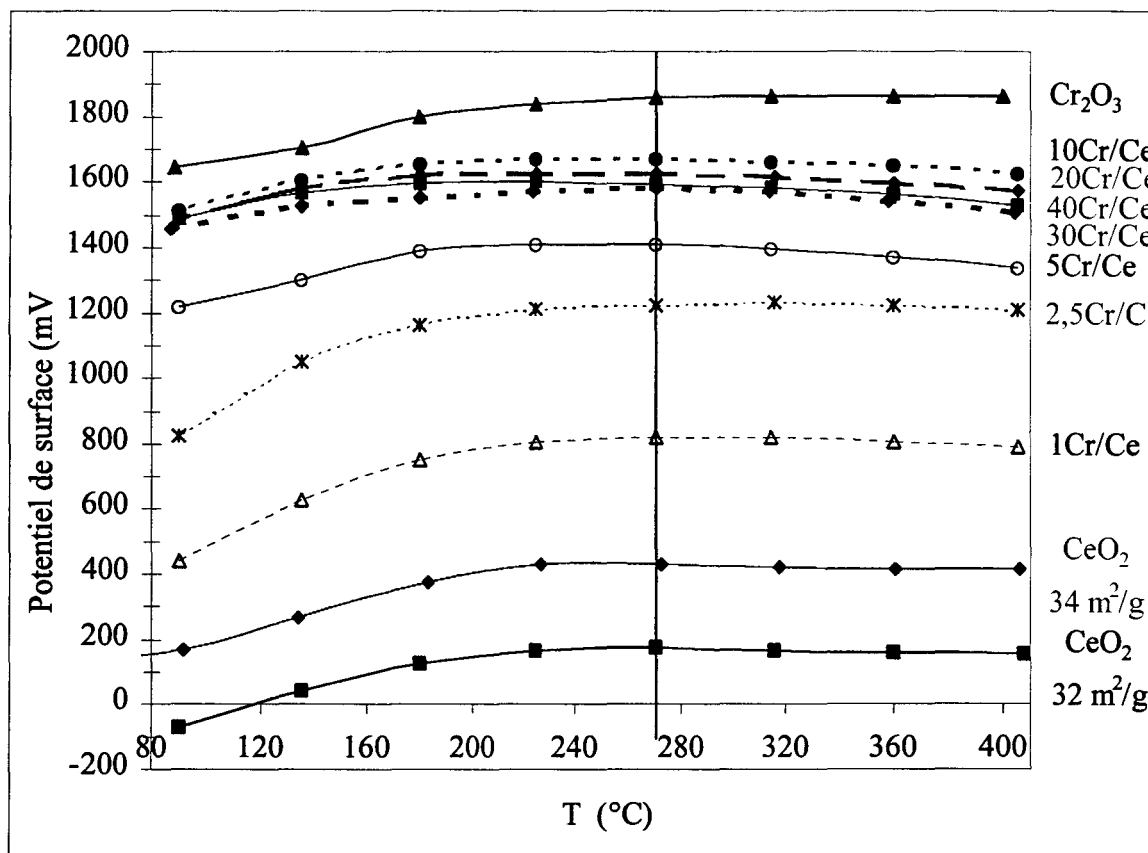


Figure XV-6 : Evolution du potentiel de surface, sous mélange oxygène-argon, en fonction de la température et pour des systèmes à base de chrome supportés sur cériine.

Pour des températures comprises entre 200 et 350°C environ, le potentiel de surface est constant, quel que soit le solide étudié. Néanmoins, une légère diminution du PdS est observée à partir de 300°C, pour des teneurs en chrome supérieures à 5 At. Cr. nm⁻². Les solides présentent toutefois une bonne stabilité dans cette gamme de température.

Quelle que soit la température, la différence de potentiel entre la cériine et l'oxyde de chrome est égale à 1600 mV environ.

Influence de la teneur en chrome

A température fixée ($T=270^{\circ}\text{C}$), l'évolution du PdS en fonction la teneur en chrome (Figure XV-7) peut être divisée en trois zones :

- de 0 à 2,5 At. Cr. nm^{-2} , le PdS croît en suivant une droite de pente a ;
- de 5 à 10 At. Cr. nm^{-2} , le PdS croît en suivant une droite de pente $b < a$;
- à partir de 10 At. Cr. nm^{-2} , teneur correspondant à la monocouche théorique, la valeur du PdS reste pratiquement constante. Cela signifie que le type d'espèces dispersées à la surface ne change pas à partir de cette teneur.

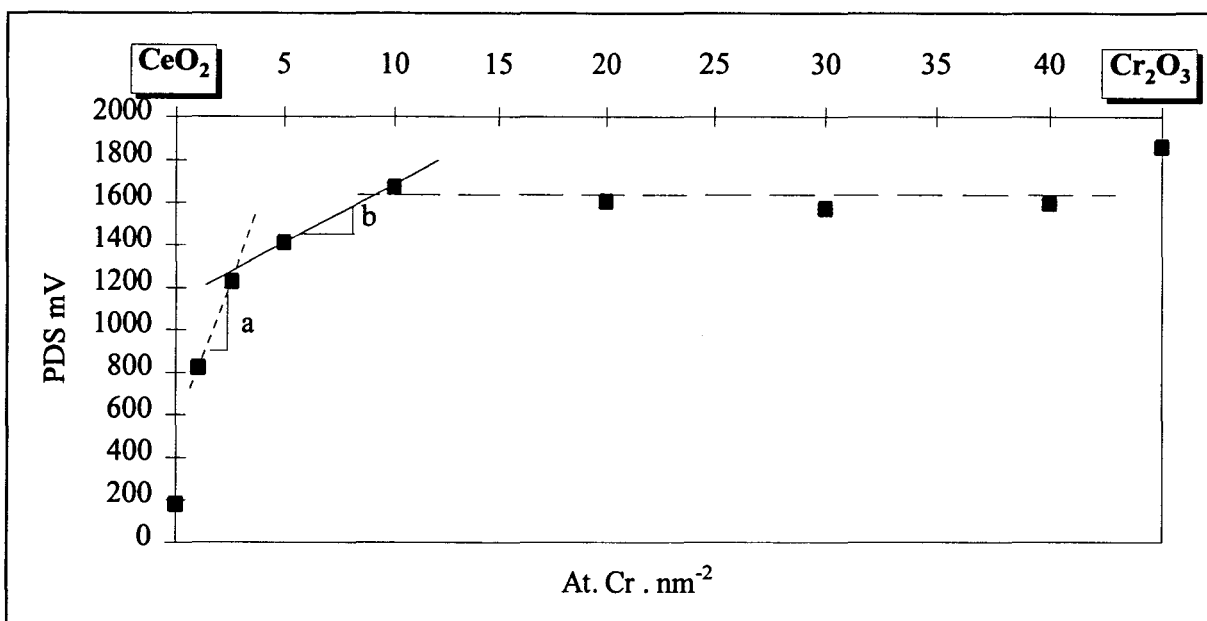


Figure XV-7 : Evolution du PdS, à 270°C , en fonction de la teneur en chrome, pour des catalyseurs de type Ce-Cr-O synthétisés par imprégnation et des oxydes massiques : Cr_2O_3 et CeO_2 .

Les évolutions observées entre 0 et 10 At. Cr. nm^{-2} suggèrent la présence d'espèces dispersées différentes. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par XPS. En effet, l'existence d'espèces Cr^{6+} (chromates ou polychromates) a été mise en évidence pour des teneurs inférieures ou égales à 2,5 At. Cr. nm^{-2} . Pour des teneurs plus élevées, il y a ensuite formation parallèle d'espèces Cr^{3+} bien dispersées (dans Cr_2O_3).

Pour des faibles teneurs, la formation d'espèces Cr^{6+} entraînent l'augmentation du PdS selon une pente a. Lorsque les espèces Cr^{3+} sont formées parallèlement aux espèces Cr^{6+} , le PdS augmente toujours de façon linéaire, mais la pente diminue car la surface devient moins négative au fur et à mesure que Cr_2O_3 est formé. En effet, dans le cas des monomères (ou des polymères) de Cr^{6+} , la surface est entièrement recouverte d'atomes d'oxygène alors que dans

le cas d'espèces Cr^{3+} bien dispersées (dans Cr_2O_3), des atomes de chrome et d'oxygène sont exposés en surface en même temps.

Enfin, l'agglomération des pavés de Cr_2O_3 ne modifie pas la couche superficielle du solide ; le potentiel de surface reste alors constant.

F. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE-RÉFLEXION DIFFUSE

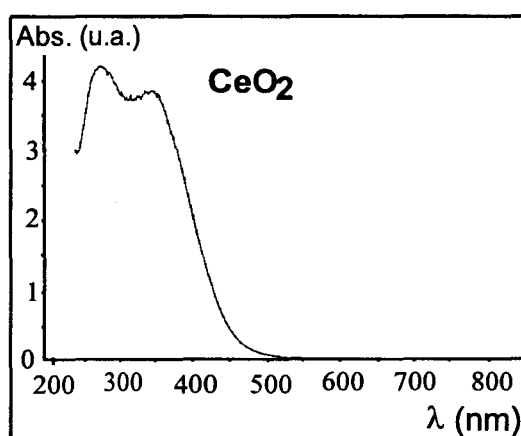
1. OXYDES MASSIQUES

Le spectre de la cérine (Spectre XV-3) est composé de deux bandes intenses : l'une à 270 nm et l'autre à 350 nm environ. Pour des longueurs d'ondes supérieures à 600 nm, la cérine n'absorbe plus (retour à la ligne de base).

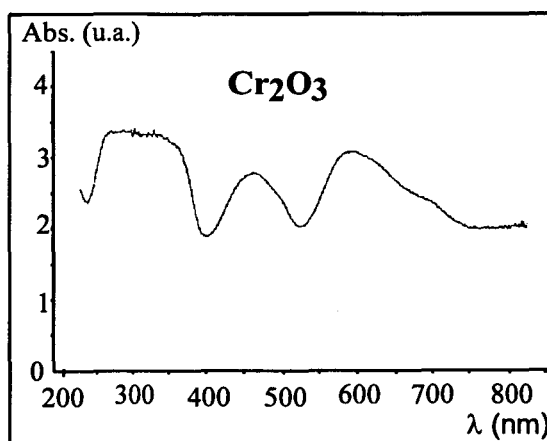
Le Spectre XV-4 obtenu avec Cr_2O_3 préparé au laboratoire est similaire à celui enregistré par Cavani et coll. [CAV95] à partir d'un oxyde de chrome commercial. Il présente une large bande entre 260 et 380 nm environ, deux bandes bien définies situées respectivement à 470 et 600 nm et une bande de faible intensité à 700 nm.

Les bandes à 260-270 et 380 nm sont attribuées dans la littérature [CAV95] à la présence de chromates ou de dichromates. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la synthèse de Cr_2O_3 est effectuée à partir de nitrates (de chrome), connus pour favoriser l'oxydation des ions

Cr^{3+} en ions Cr^{6+} (par exemple).



Spectre XV-3: Spectres UV-Visible RD de CeO_2 .



Spectre XV-4 : Spectre UV-Visible RD de l'oxyde de chrome.

La présence d'ions Cr^{3+} dans Cr_2O_3 en coordination octaédrique est marquée par les bandes à 470 et 600 nm [CIM76]-[WRO83]-[CAV95]. Une troisième bande caractéristique des ions Cr^{3+} dans Cr_2O_3 devrait être observée à 260 nm. Elle est présente dans la bande très large située entre 260 et 380 nm.

La bande de faible intensité située à 700 nm environ peut être attribuée, selon Cavani et coll. [CAV95], à des traces de Cr(V) ou Cr(IV). Les auteurs ajoutent que les ions Cr^{5+} ont déjà été rencontrés dans la littérature et peuvent, par exemple, se trouver dans le réseau de l'oxyde de chrome.

2. OXYDES MIXTES Ce-Cr-O COPRÉCIPITÉS

Les spectres des solides Ce-Cr-O synthétisés par coprécipitation dans la potasse sont représentés Spectre XV-5 ($0,2 < \text{Cr}/\text{Ce} < 2$). Les échantillons analysés contiennent peu de potassium résiduel (issu de la synthèse) et sont classés par teneurs en chrome croissantes. Afin d'améliorer la clarté, les spectres ont été décalés verticalement de façon arbitraire.

L'allure générale des spectres obtenus est proche de celle suivie par Cr_2O_3 c'est-à-dire :

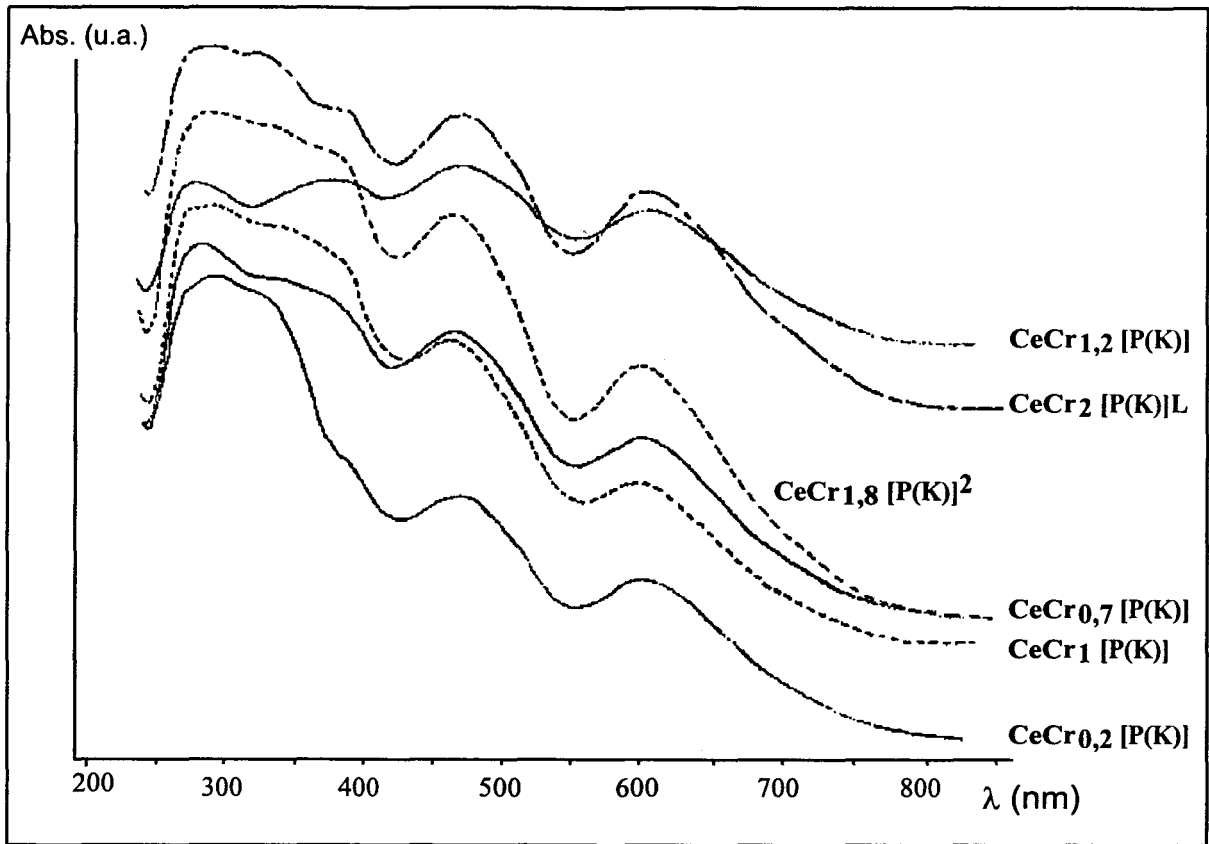
- ① une large bande entre 260 et 380 nm (sauf dans le cas du solide $\text{CeCr}_{0,2}$) dans laquelle trois pics peuvent être distingués ;
- ② une bande à 470 nm environ ;
- ③ une bande à 600 nm.

$$- 260 < \lambda < 380 \text{ nm}$$

Plusieurs espèces peuvent apporter leur contribution dans cette région. Il s'agit des ions Ce^{4+} de la cérine qui absorbent à 270 nm et 350 nm, des ions Cr^{3+} pour lesquels un pic peut être observé à 260 nm et des ions Cr^{6+} qui absorbent à 270 et 380 nm.

Leur contribution respective doit dépendre de la teneur en chrome.

Dans le cas du solide $\text{CeCr}_{0,2}$ [P(K)], le chrome est présent, en faible quantité, à l'état d'oxydation +VI (XPS). Les intensités des pics à 380 nm (pour les chromates) et à 260 (pour les chromites) sont faibles ce qui peut expliquer l'allure du spectre obtenu entre 260 et 380 nm. Ensuite, pour des solides ayant des teneurs en chrome plus élevées, la contribution de la bande à 380 nm devient de plus en plus importante.



Spectre XV-5 : Spectres UV-Visible RD obtenus avec des systèmes Ce-Cr-O, synthétisés par coprécipitation.

- $\lambda = 470$ et 600 nm

Ces bandes sont attribuées à la présence de cristaux de Cr_2O_3 . Néanmoins, certains auteurs attribuent le pic à 470 nm à la transition ${}^1T_1 \leftarrow {}^1A_1$ ($1t_1 \rightarrow 2e$) des ions Cr^{6+} . Dans la mesure où cette transition est interdite dans la symétrie T_D , l'intensité de cette bande indique selon Cavani *et al.* [CAV95], une distorsion du groupe Cr^{6+} . Cette dernière peut être obtenue après :

- polymérisation des ions chromates ce qui a pour effet de diminuer la symétrie. Dans ce cas, l'intensité du pic à 470 nm augmente avec la teneur en chrome parallèlement à un glissement à 370 nm de la bande à 380 nm. Dans notre cas, ce déplacement ne semble pas se produire ;
- ancrage des chromates à la surface du support, sous l'effet d'une déshydratation. Nos échantillons n'ayant subi aucun traitement particulier après calcination, le phénomène déshydratation semble peu envisageable.

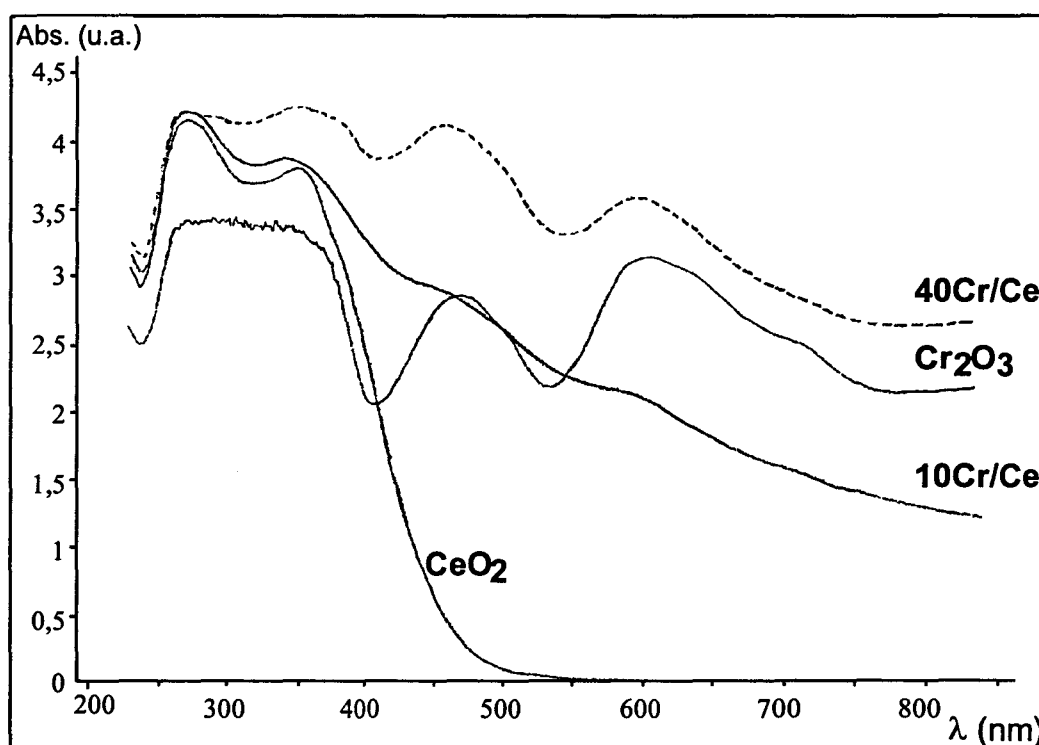
L'augmentation de l'intensité des bandes à 470 et 600 nm semble plutôt due à la présence des ions Cr^{3+} dans Cr_2O_3 (résultat en accord avec les analyses XPS et DRX).

3. CATALYSEURS SUPPORTÉS

Les solides 10Cr/Ce et 40Cr/Ce ont été analysés par spectroscopie UV-Visible Réflexion Diffuse (Spectre XV-6).

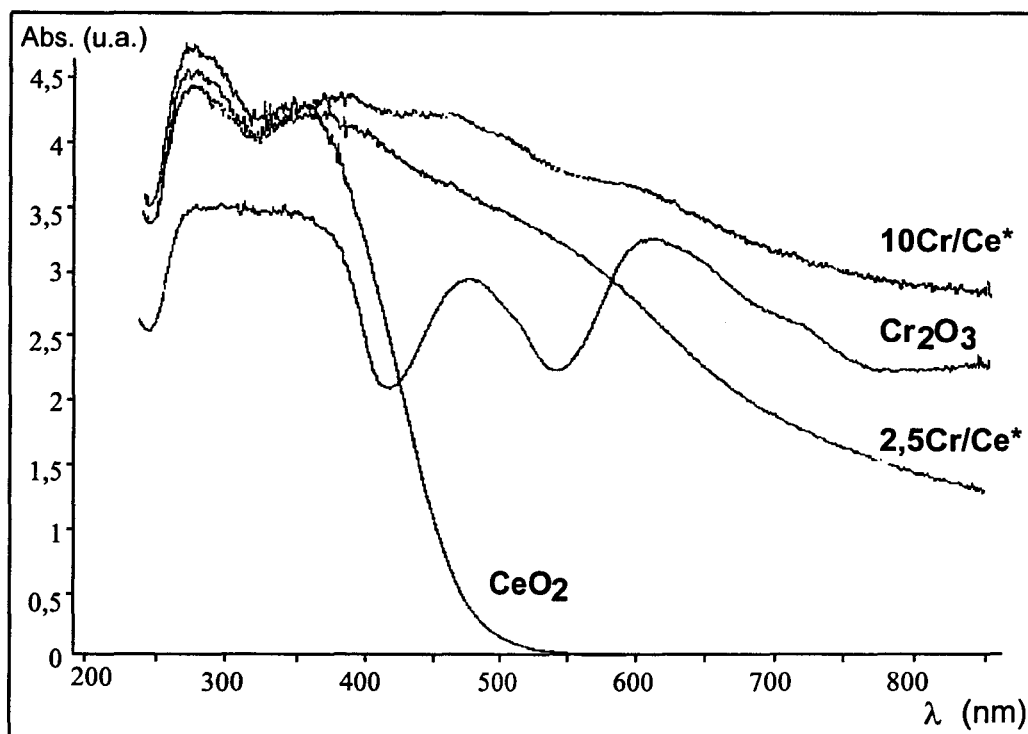
Pour le solide 10Cr/Ce, la quantité de chrome imprégné est très faible. Dans ce cas, la contribution des espèces chrome (Cr^{6+} et/ou Cr^{3+}) est faible.

Pour le solide 40Cr/Ce, les intensités des bandes sont plus élevées dans la mesure où la teneur en chrome est plus importante que dans le cas précédent. Les pics à 380, mais surtout ceux situés à 470 et 600 nm augmentent de façon nette traduisant ainsi la présence d'ions Cr^{3+} dans Cr_2O_3 . L'agglomération des cristaux d'oxyde de chrome déterminée par XPS et DRX est donc confirmée une nouvelle fois.



Spectre XV-6 : Evolution de l'allure des spectres UV-Visible RD, en fonction de la teneur en chrome pour des systèmes Ce-Cr-O supportés ($S_{\text{BET}}=20$ à $30 \text{ m}^2/\text{g}$). Comparaison avec les oxydes CeO_2 et Cr_2O_3 massiques.

Les spectres obtenus avec les solides 2,5Cr/Ce* et 10Cr/Ce* (Spectre XV-7) recourent les résultats obtenus par XPS. En effet, dans ce cas, les quantités de chrome imprégné sont importantes, mais les espèces chrome présentes à la surface de la cérine sont à l'état d'oxydation +VI (+ ϵ Cr₂O₃ pour 10Cr/Ce*).



Spectre XV-7 : Evolution de l'allure des spectres UV-Visible RD, en fonction de la teneur en chrome pour des systèmes Ce-Cr-O supportés ($S_{\text{BET}}=90 \text{ m}^2/\text{g}$). Comparaison avec les oxydes CeO₂ et Cr₂O₃ massifs.

G. SPECTROSCOPIE RAMAN

Cette technique spectroscopique a été employée afin d'identifier la nature des espèces Cr(VI) dispersées à la surface de la cérine.

Les échantillons analysés présentent des surfaces spécifiques élevées ce qui permet une meilleure visualisation des phénomènes : il s'agit de la cérine ($S_{sp}=100 \text{ m}^2/\text{g}$) et des systèmes 2,5Cr/Ce* ($89 \text{ m}^2/\text{g}$) et 10Cr/Ce* ($81 \text{ m}^2/\text{g}$).

Les analyses XPS de ces deux échantillons révèlent la présence d'espèces Cr(VI) ainsi que des traces d'espèces Cr(III) dans le cas de 10Cr/Ce*. Dans ces conditions, les limites de bonne dispersion des espèces chrome à la surface, ne sont pas dépassées.

Les spectres obtenus, à 20 mW, avec ces trois solides sont représentés sur les pages suivantes.

1. SPECTRE DE LA CÉRINE

Le spectre de la cérine est similaire à celui rencontré dans la littérature [SHY88]. Il se compose d'une bande très intense, bien définie, située à 464 cm^{-1} .

Trois autres bandes, d'intensités beaucoup plus faibles, sont observées à 837 , 595 et 260 cm^{-1} .

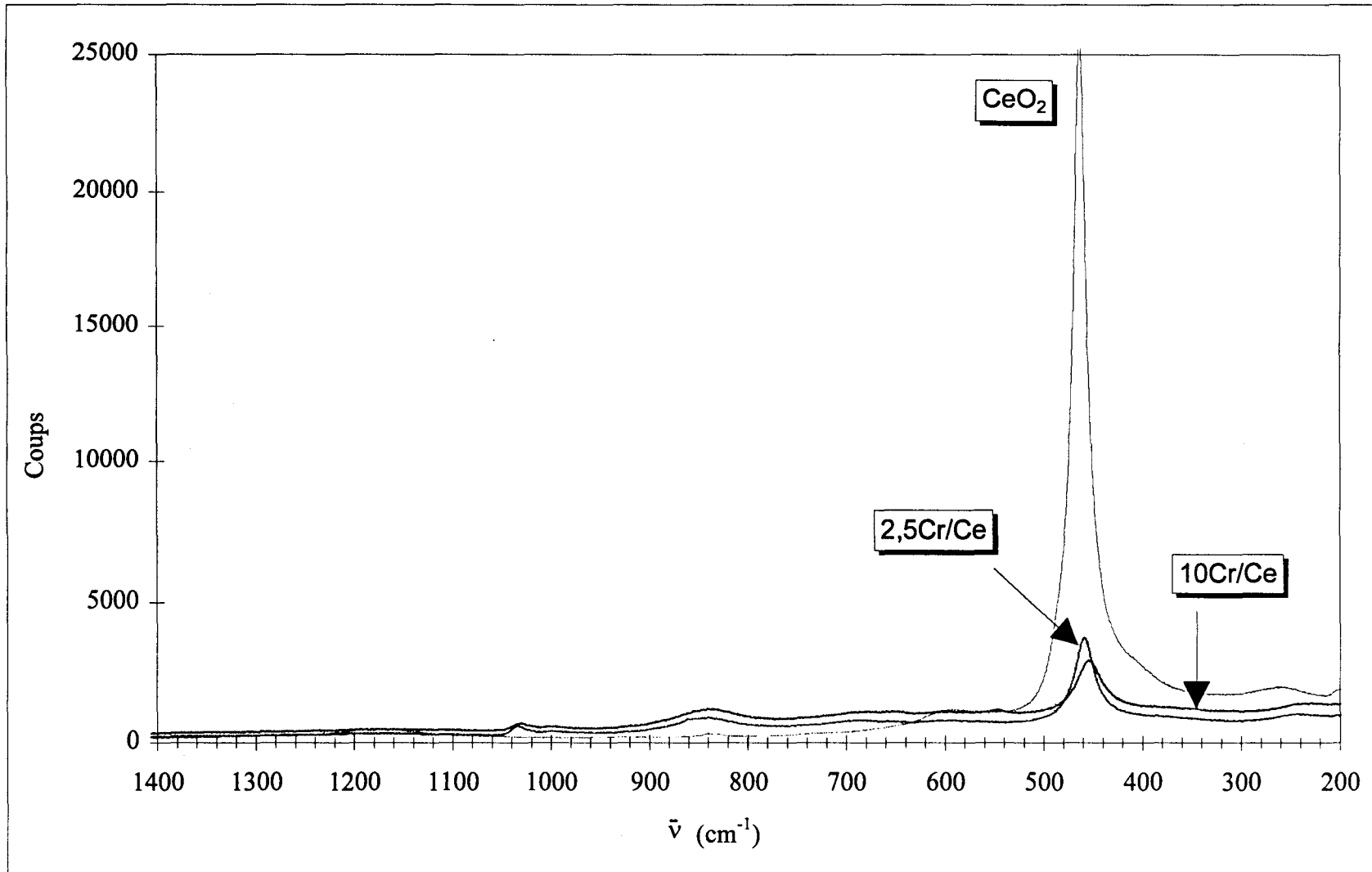
2. SPECTRES DES ÉCHANTILLONS SUPPORTÉS

Plusieurs bandes particulières apparaissent sur les spectres Raman obtenus avec les solides supportés 2,5Cr/Ce* et 10Cr/Ce*. Certaines d'entre elles coïncident avec celles observées sur le spectre de la cérine, tandis que d'autres sont uniquement dues à la présence d'espèces chrome dispersées à la surface.

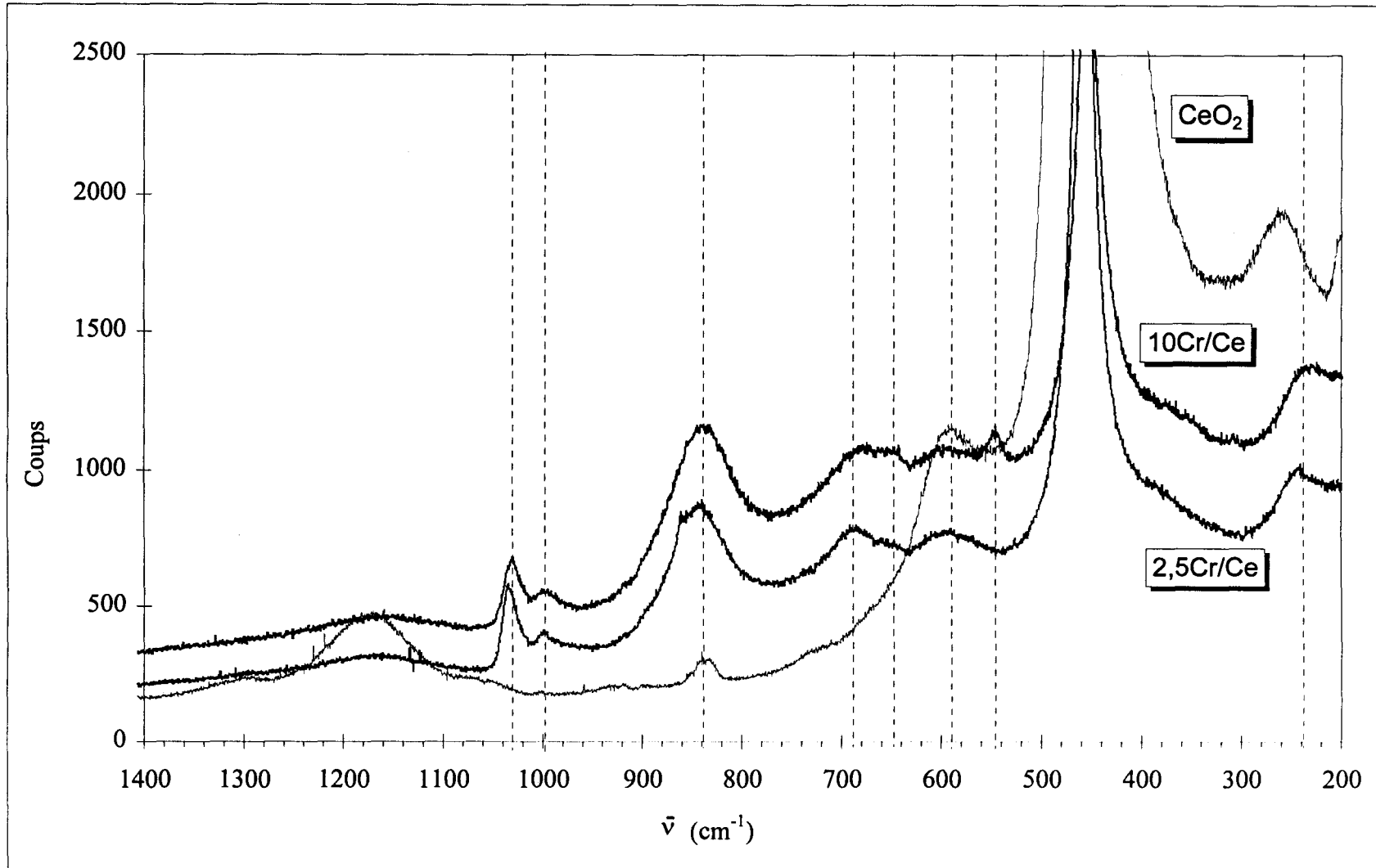
Attribution des bandes de vibration

La bande intense située à 550 cm^{-1} peut être attribuée à la présence de Cr_2O_3 , par analogie avec les spectres de cet oxyde commercial rencontrés dans la littérature ([SCH92], [HAR88]). Les bandes situées à 642 , 305 cm^{-1} peuvent aussi, malgré leurs faibles intensités, être attribuées à cet oxyde. Ces bandes sont observées uniquement sur le spectre de l'échantillon 10Cr/Ce*. Ce phénomène est en accord avec les résultats obtenus par XPS.

La formation d'oxyde de chrome s'effectue donc par agglomération au cours de la préparation.



Spectres Raman obtenus avec la cérine et les solides supportés 2,5Cr/Ce* et 10Cr/Ce* (20 mW)



Spectres Raman obtenus avec la cérine et les solides supportés 2,5Cr/Ce* et 10Cr/Ce* (20 mW)

Nature des espèces dispersées

 ● $\bar{\nu} \geq 900 \text{ cm}^{-1}$

Les raies observées à 1030 et 1000 cm^{-1} sont attribuables à des vibrations d'élongation des liaisons $\text{CrO}(t)$ et $\text{CrO}_2(t)$, présentes, en position terminale, dans une même entité polymérique. En effet, par référence au composé CrOF_4 [VUU93]¹, les bandes situées à 1031 et 1034 cm^{-1} sur les spectres de 2,5Cr/Ce* et 10Cr/Ce* respectivement, peuvent être attribuées à la vibration $\nu_{\text{Cr}=\text{O}(t)}$.

La bande à 1000 cm^{-1} , par référence à certains oxydes de chrome (VI) trouvés dans la littérature [HAR88] (Figure XV-8), peut être apparentée à la fréquence de vibration $\nu_{\text{CrO}_2(t)}$ dans une entité polymérique comme $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}(\text{aq})$ ou $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}(\text{aq})$ (ou $\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ avec $n > 3$).

Seul un effet provoqué par la déshydratation sous l'impact du faisceau laser permet d'expliquer les valeurs de $\bar{\nu}$ vers 1030 cm^{-1} (ce phénomène est bien décrit dans la littérature [VUU93]¹).

Intensités (u.a.)

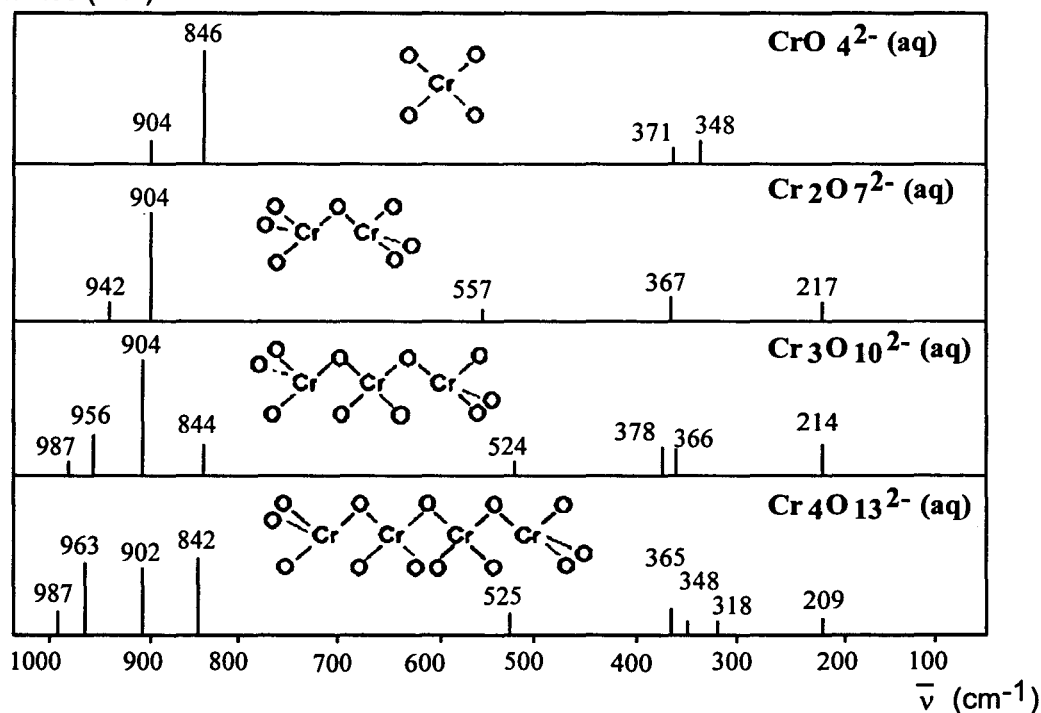


Figure XV-8 : Bandes Raman d'oxydes de chrome (VI) aqueux [HAR88].

La Figure XV-9 présente l'évolution du spectre de $10\text{Cr}/\text{Ce}^*$ en fonction de la puissance du faisceau laser (5 à 50 mW). En augmentant la puissance, on constate l'apparition et la croissance de la bande située à 1030 cm^{-1} . Ce phénomène confirme que cette bande est formée sous l'effet de la déshydratation.

Dans ce cas, les espèces Cr(VI) sont bien dispersées à la surface de la cérine.

Les espèces chrome ne sont donc pas incorporées dans le réseau de la cérine avec formation d'une solution solide de substitution car dans ce cas, le phénomène de déshydratation ne pourrait avoir lieu.

Après calcination, l'entité polymérique est donc probablement composée de groupements terminaux CrO_2 . Lors de la déshydratation, les groupements CrO_3 situés en bout de chaîne, peuvent alors conduire à la formation de groupements $\text{Cr}=\text{O}$ terminaux d'une part, et à celle de liaisons $\text{Ce}-\text{O}-\text{Cr}$ d'autre part.

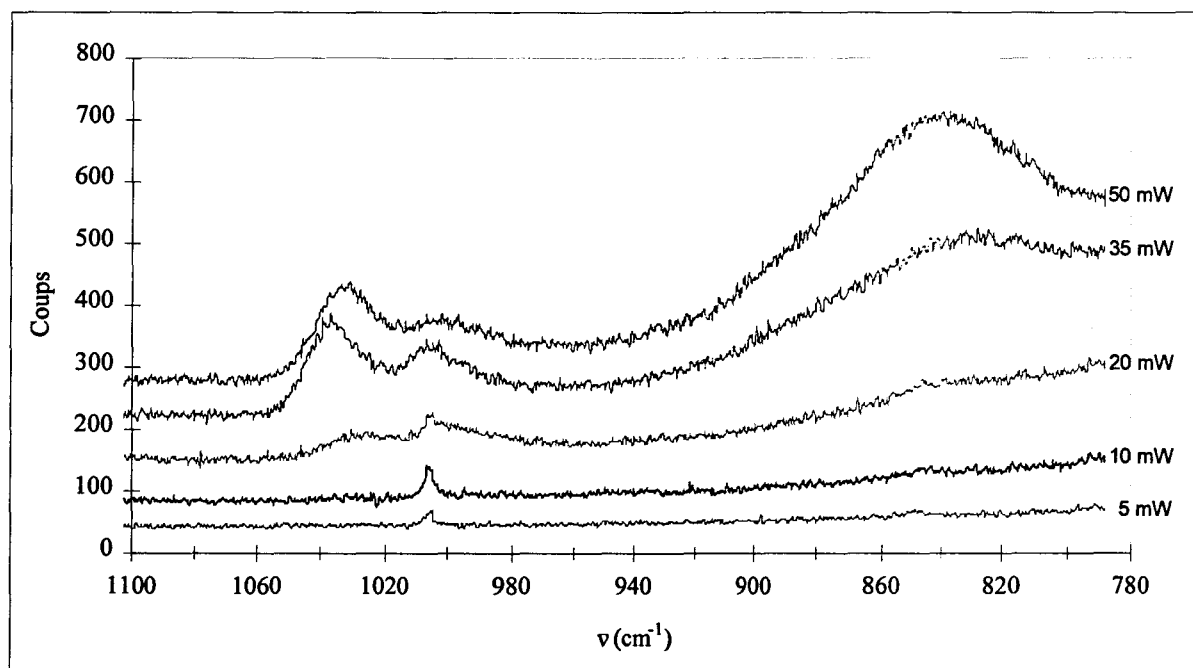


Figure XV-9 : Evolution des spectres Raman en fonction de la puissance du faisceau laser pour le solide supporté $10\text{Cr}/\text{Ce}^*$

② $\bar{\nu} \leq 900\text{ cm}^{-1}$

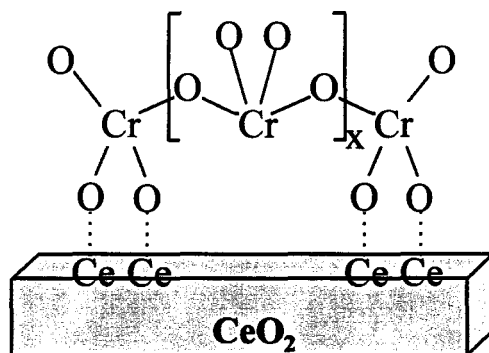
Par analogie avec le composé $\text{Cs}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ [VUU92] proposé dans la littérature, il est possible d'attribuer les bandes à 840 ou 845 cm^{-1} à des bandes de vibration $\nu_{\text{as}}(\text{CrOCr})$ et celles à 245 ou 235 cm^{-1} à la présence d'une vibration de cisaillement $\delta(\text{OCrO})$. Dans le

composé de référence, la vibration $\nu_s(\text{CrOCr})$ est obtenue à 512 cm^{-1} . Elle est masquée par la raie intense de la cérine.

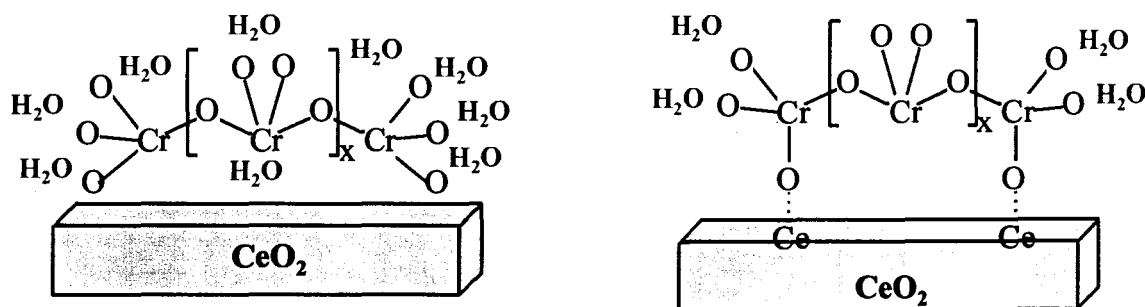
La présence de ces bandes confirme l'hypothèse d'une structure polymérique.

Il est aussi possible d'envisager la formation de liaisons Cr-O-Ce (atome de cérium du réseau). Les bandes de vibrations correspondantes se trouveront décalées vers des valeurs nettement inférieures à celles obtenues pour les liaisons Cr-O-Cr. En effet, la différence de masse et d'électronégativité du cérium et du chrome nous permettent de considérer une vibration d'élongation Cr-O et une vibration d'élongation Ce-O. La raie à 680 cm^{-1} peut donc correspondre aux liaisons Ce-O-Cr avec le support ($\nu_{\text{Ce-O}}$) qui peuvent être formées lors de la déshydratation et disparaître en présence d'eau.

De façon schématique, les formes hydratées et déshydratées peuvent être représentées de la façon suivante :



Polymère de type $\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ sous forme déshydratée



Polymères de type $\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ sous forme hydratée.

La forme déshydratée est très proche de celle proposée par Zaki et coll. [ZAK86] pour l'adsorption d'ions polychromates à la surface d'un support SiO₂. Le fait que le silicium soit au même degré d'oxydation que le cérium (Si⁴⁺, Ce⁴⁺) peut être un autre point commun entre les deux modèles. L'emplacement des hydrogènes dans les molécules hydratées reste à déterminer.

H. DISCUSSION : PROPOSITION D'UN MODÈLE DE RÉPARTITION DES ESPÈCES CHROME À LA SURFACE DE LA CÉRINE

Les informations obtenues grâce aux différentes méthodes de caractérisation utilisées (XPS, ISS, DRX, UV-Visible, Raman, MEB) permettent de proposer un modèle de répartition des espèces chrome à la surface de la cérine.

❶ Pour des faibles taux de recouvrement ($\theta < 35\%$), c'est-à-dire pour des faibles teneurs (échantillons 1Cr/Ce, 2,5Cr/Ce, CeCr_{0,2} [P(K)] et MM*), le chrome est présent sous forme d'espèces Cr(VI).

Au niveau massique, aucune solution solide (de substitution) de chrome dans la cérine n'a été mise en évidence par DRX. De plus les spectres Raman présentent des bandes de vibrations caractéristiques de groupements déshydratés qui ne peuvent pas se former dans le cas d'une solution solide.

Les renseignements apportés par la spectroscopie Raman, en accord avec ceux obtenus par spectroscopie UV-Visible, ont permis de déterminer la nature des espèces Cr(VI) dispersées à la surface de la cérine pour des solides supportés. Il s'agit de polychromates. Dans des conditions déshydratées, ils sont vraisemblablement en interaction avec la surface du support par l'intermédiaire de liaisons Ce-O-Cr. En présence d'eau, ils peuvent être adsorbés à la surface de la cérine sous forme de polymères (par exemple de type Cr₄O₁₃²⁻) ou se présenter sous forme de longues chaînes de polychromates non adsorbés.

❷ Lorsque le taux de recouvrement en chrome augmente ($35 < \theta < 60\%$ environ), des espèces Cr(III), bien dispersées, attribuables à la présence de Cr₂O₃, apparaissent parallèlement aux espèces Cr(VI). La proportion relative de ces espèces dépend de la teneur en chrome. Par exemple, à partir de 10Cr/Ce ($\theta = 60\%$), les espèces Cr(III) deviennent majoritaires.

Pour les solides préparés par coprécipitation, la proportion relative de ces deux espèces est difficile à évaluer compte tenu des effets de charge différentiels observés en XPS (forte hétérogénéité de taille des cristaux de Cr_2O_3). La présence de gros cristaux d'oxyde de chrome est confirmée par la présence, sur les spectres de DRX, d'une phase Cr_2O_3 très nette à partir de CeCr_1 [P(K)].

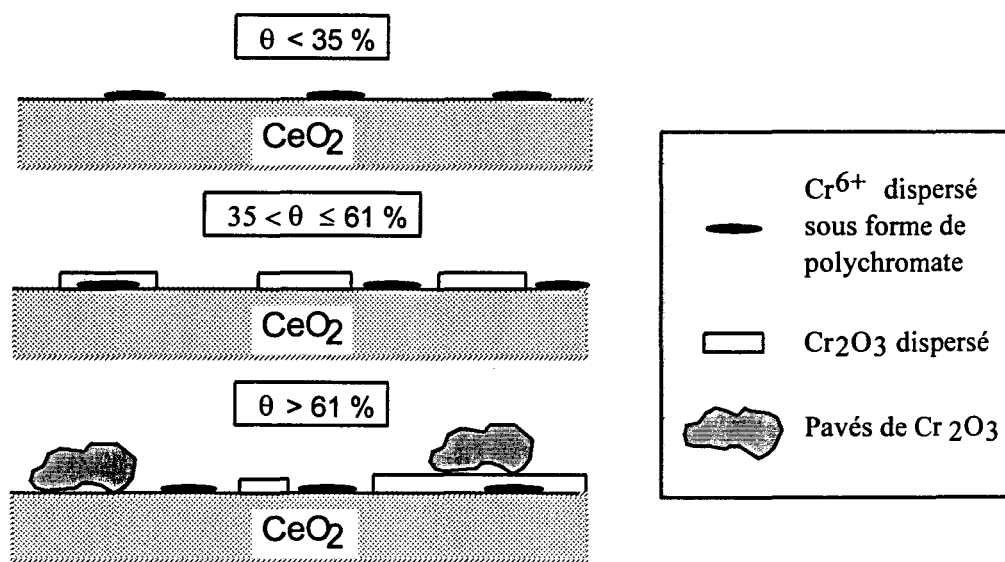
⑤ Pour des teneurs élevées (20 à 40 At. Cr. nm^{-2}), le taux de recouvrement maximum est atteint. 75% de la surface de la cérine sont alors recouverts.

Il y a alors agglomération des pavés d'oxyde de chrome. Ce phénomène a été observé par microscopie électronique, par DRX et XPS.

④ L'augmentation de l'aire spécifique du support influence la répartition des espèces chrome à la surface de la cérine en améliorant probablement la dispersion. Ainsi, la formation d'espèces Cr(VI) est favorisée. Par contre, le taux de recouvrement n'est pas influencé par l'aire spécifique du support.

⑤ Les polychromates de surface sont très stables et peuvent être formés par simple mélange mécanique de cérine et d'oxyde de chrome suivi d'une calcination.

De façon schématique, nous pouvons envisager les représentations suivantes :



L'évolution de la nature des espèces chrome présentes à la surface de la cérine peut être comparée avec celles reportées dans la littérature pour d'autres supports. Par exemple, pour des systèmes $\text{Cr}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 500°C , Vuurman et coll. [VUU93]², détectent dans un

premier temps, la présence d'ions Cr^{6+} . Lorsque la teneur en chrome atteint une certaine valeur, des ions Cr^{3+} , attribués à l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , sont formés parallèlement aux ions Cr^{6+} .

Zaki *et al.* [ZAK86], pour des systèmes $\text{Cr}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 600°C , arrivent aux mêmes conclusions que l'équipe précédente. Par contre, ils détectent deux types d'espèces chromates à la surface de l'alumine : la première, qui n'est pas en interaction avec le support, est soluble dans l'eau ; la seconde, insoluble dans l'eau, est fortement liée à la surface.

Avec d'autres systèmes $\text{Cr}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, dopés et non dopés avec du potassium (calcinés à 600°C), Cavani *et coll.* [CAV95], ont proposé les modèles de répartition suivants en fonction de la teneur en chrome :

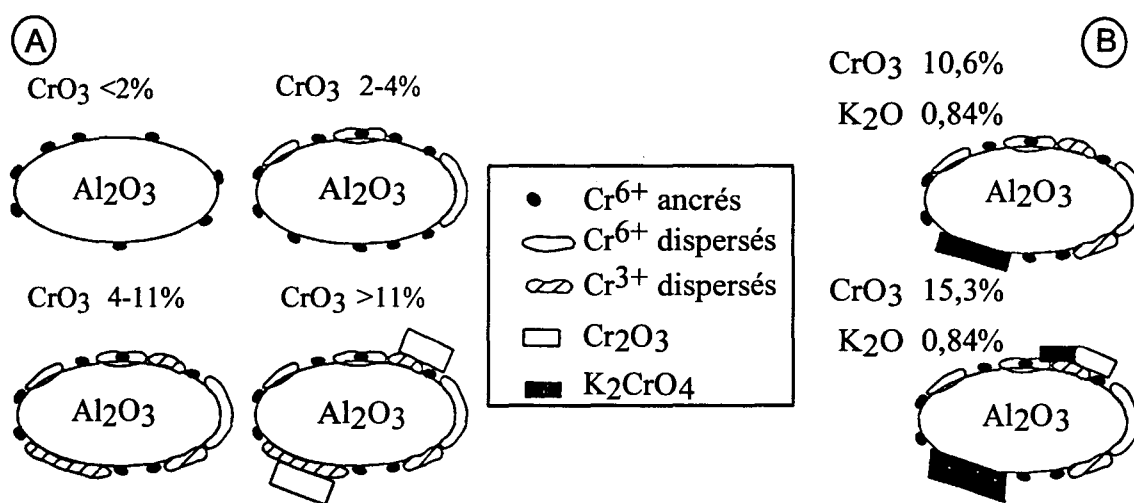


Figure XV-10 : Modèles de catalyseurs $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés, dopés (B) et non dopés (A) au potassium [CAV95]

Les auteurs suggèrent de plus, que l'augmentation de la surface spécifique du support entraîne une augmentation proportionnelle des espèces Cr^{6+} ancrées à la surface, alors que le taux de recouvrement reste comparable et indépendant des paramètres structuraux. Ils précisent que d'après Hardcastle *et coll.* [HAR88], une meilleure hydroxylation de la surface doit affecter la nature des espèces chrome formées.

Kim *et coll.* [KIM92], ont mis en évidence, la présence d'espèces chromates isolées, dans une configuration tétraédrique distordue, pour des solides Cr/SiO_2 (calcinés à 500°C).

XVI. LES SYSTÈMES Ce-Ni-O

A. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les diffractogrammes des échantillons CeNi_x [P(K)] ($x= 0,2$ et $0,5$) calcinés ont été réalisés afin de déterminer la nature des phases cristallines et la présence éventuelle d'une solution solide (Diagramme XVI-1).

En effet, une étude DRX effectuée au laboratoire [LAM94] sur un tel système a montré que pour des températures de calcination inférieures à 400°C , la phase NiO n'est pas visible et qu'elle apparaît de plus en plus nettement pour des températures de calcination supérieures à 500°C . Dans ce cas, un déplacement des valeurs de 2θ avait été observé pour des températures de calcination de l'ordre de $300\text{-}350^\circ\text{C}$. La présence, au niveau massique, d'une solution solide de substitution de nickel dans le réseau de la cérine avait alors été mise en évidence (limite de la solution solide obtenue pour $\text{Ni/Ce}=0,5$).

Dans notre cas, deux phases cristallographiques sont observées : une phase cérine et une phase oxyde de nickel. De plus, aucune modification du paramètre de maille n'a pu être décelée (température de calcination plus élevée dans notre cas). La formation d'une solution solide massique semble donc peu probable. Cependant, il est toujours possible d'envisager la présence d'une solution solide à la surface du catalyseur (indécelable par DRX).

Pour les solides supportés (Diagrammes XVI-2), les faibles quantités de nickel ajouté, rendent difficile l'exploitation des spectres. Dans tous les cas, la cérine est nettement majoritaire par rapport à l'oxyde de nickel.

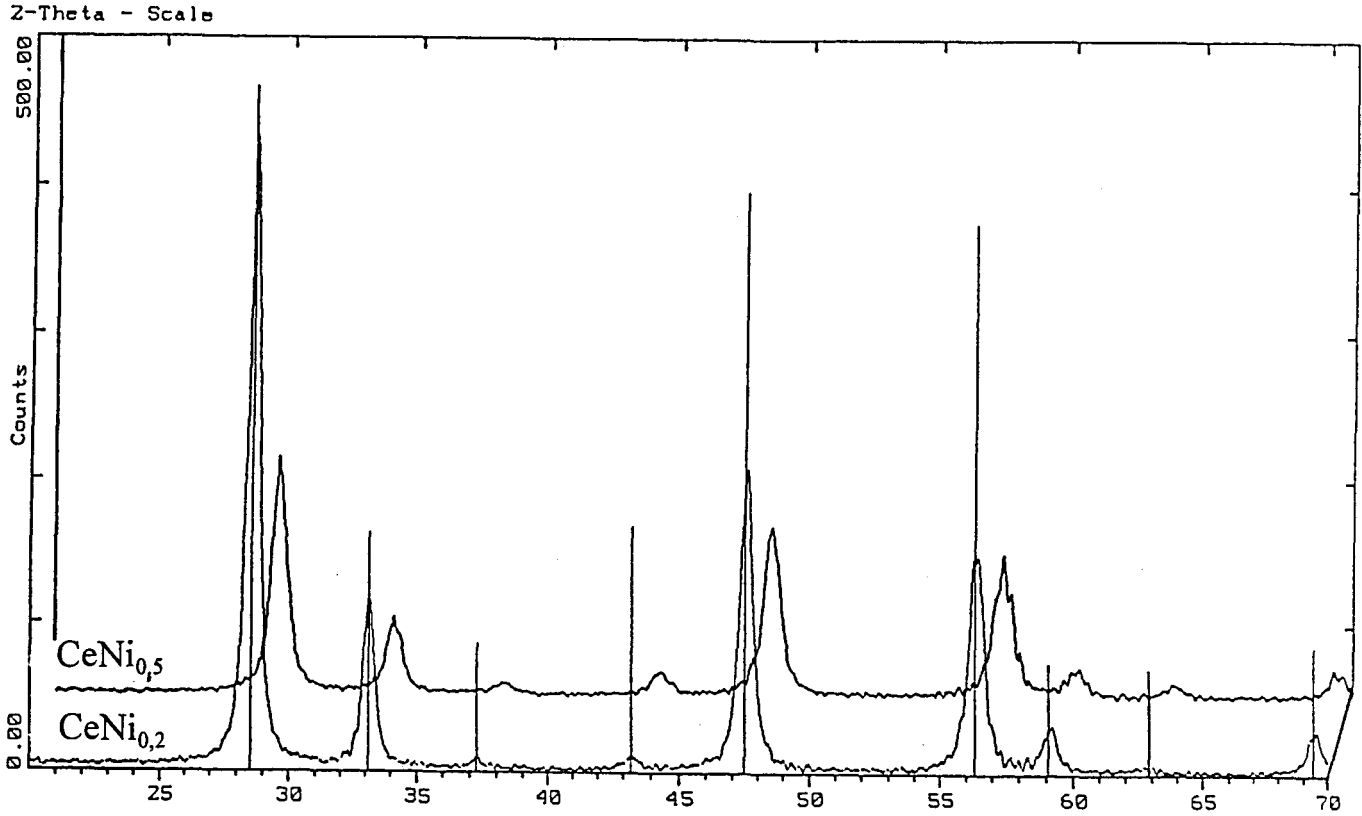
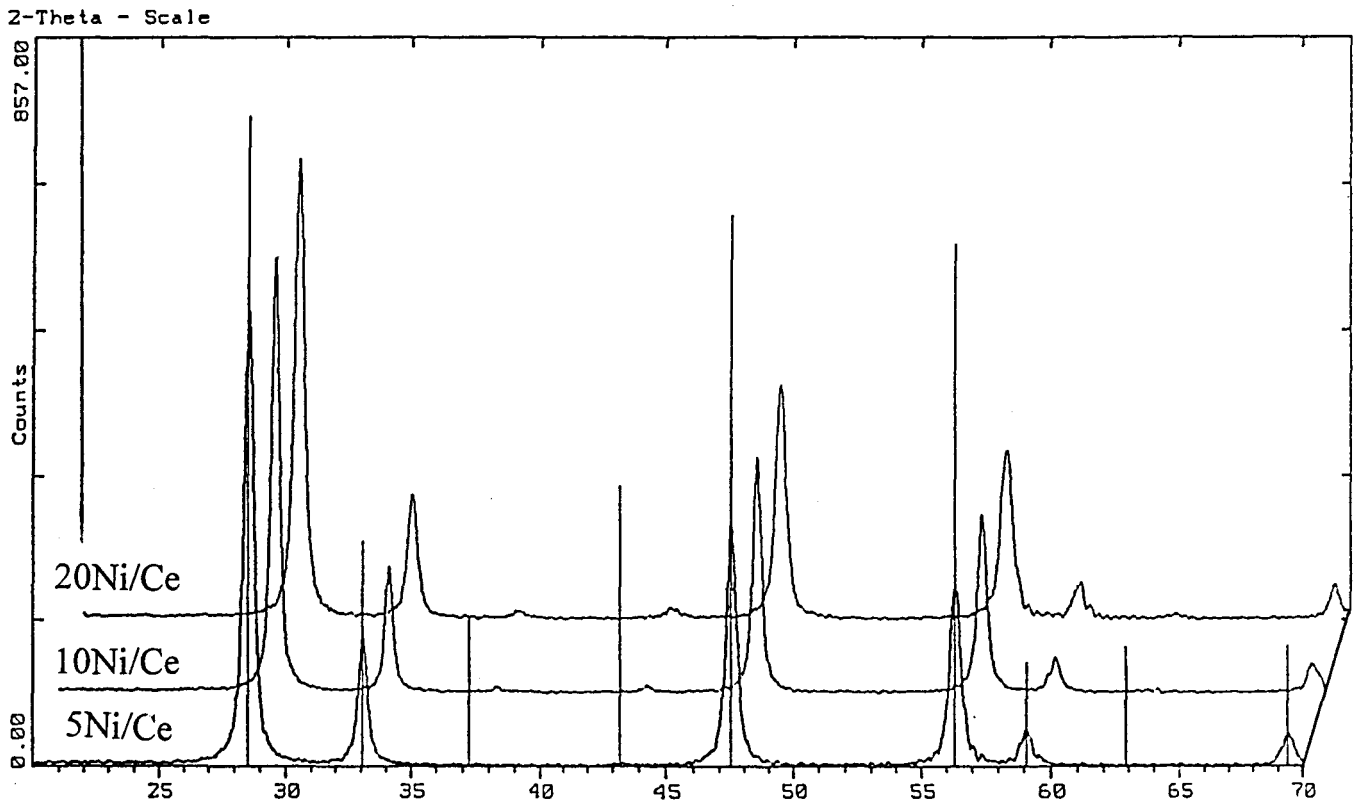


Diagramme XVI-1 : Diagrammes DRX de systèmes Ce-Ni-O, synthétisés par coprécipitation dans la potasse, ayant des teneurs variables en nickel.



Diagrammes XVI-2 : Diagrammes DRX de systèmes Ce-Ni-O, synthétisés par imprégnation, ayant des teneurs variables en nickel.

B. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) SPECTROSCOPIE DE RÉTRODIFFUSION IONIQUE (ISS)

Un solide $\text{CeNi}_{0,5}$ [P(K)] (Ni/Ce massique = 0,5), synthétisé par coprécipitation dans la potasse et calciné à 650°C pendant 15 heures ($S=37,7 \text{ m}^2/\text{g}$), a été étudié par XPS et ISS. Le niveau $\text{Ce}3d_{3/2}$ du cérium ($E_L=916.7 \text{ eV}$) a été utilisé comme référence pour les calculs des énergies de liaison du système mixte.

Les énergies de liaison du niveau $\text{Ce}3d$ du cérium sont caractéristiques des ions Ce^{4+} dans le réseau de la cérine [LAM94] (Tableau XVI-2). Les valeurs des énergies de liaison de l'oxygène $\text{O}1s$ correspondent à des oxygènes de réseau O^{2-} .

L'énergie de liaison trouvée pour le niveau $\text{Ni}2p_{3/2}$ du nickel correspond, d'après la littérature [LAM94], à celle d'un ion Ni^{2+} .

Le rapport Ni/Ce massique (0,5) est supérieur à celui calculé par XPS (0,25). Il y a donc un défaut de nickel en surface par rapport à la masse.

Pour cet échantillon, le taux de recouvrement de la surface en nickel est égal à 42%.

Niveaux (XPS)	Energies de liaison (eV)
O1s	529,1
Ni2p _{3/2}	854,8
Ce3d _{3/2}	916,7

Tableau XVI-1 : Energies de liaison des niveaux O1s, Ce3d_{3/2} et Ni2p_{3/2} obtenues en XPS pour un solide $\text{CeNi}_{0,5}$ [P(K)].

Composition surfacique	$\text{CeNi}_{0,5}$
Ni2p/Ce3d (XPS)	0,25
Ni3p/Ce4d (XPS)	0,23
θ (ISS)	0,416

Tableau XVI-2 : Composition surfacique du solide $\text{CeNi}_{0,5}$ [P(K)] obtenues par XPS et ISS.

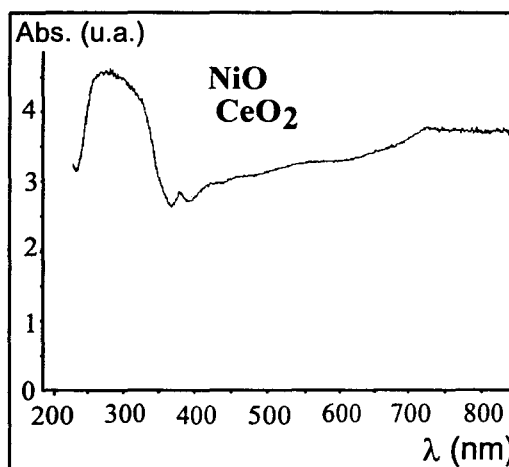
C. SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE UV-VISIBLE-RÉFLEXION-DIFFUSE

L'étude des systèmes Ce-Ni-O synthétisés par imprégnation et par coprécipitation dans la potasse, a été effectuée, afin de déterminer la coordinence des cations dans de tels solides.

1. OXYDE MASSIQUE NiO

Le spectre de NiO analysé présente une bande large entre 250 et 325 nm environ, une bande à 378 nm et une à 730 nm (Spectre XVI-3). Trois bandes d'intensités très faibles, sont observées à 425, 475 et 550 nm.

Le spectre de NiO obtenu est comparable à ceux présentés dans la littérature [BON83]-[ESP92] et le nickel correspond à celui d'un Ni(II) en coordination octaédrique.



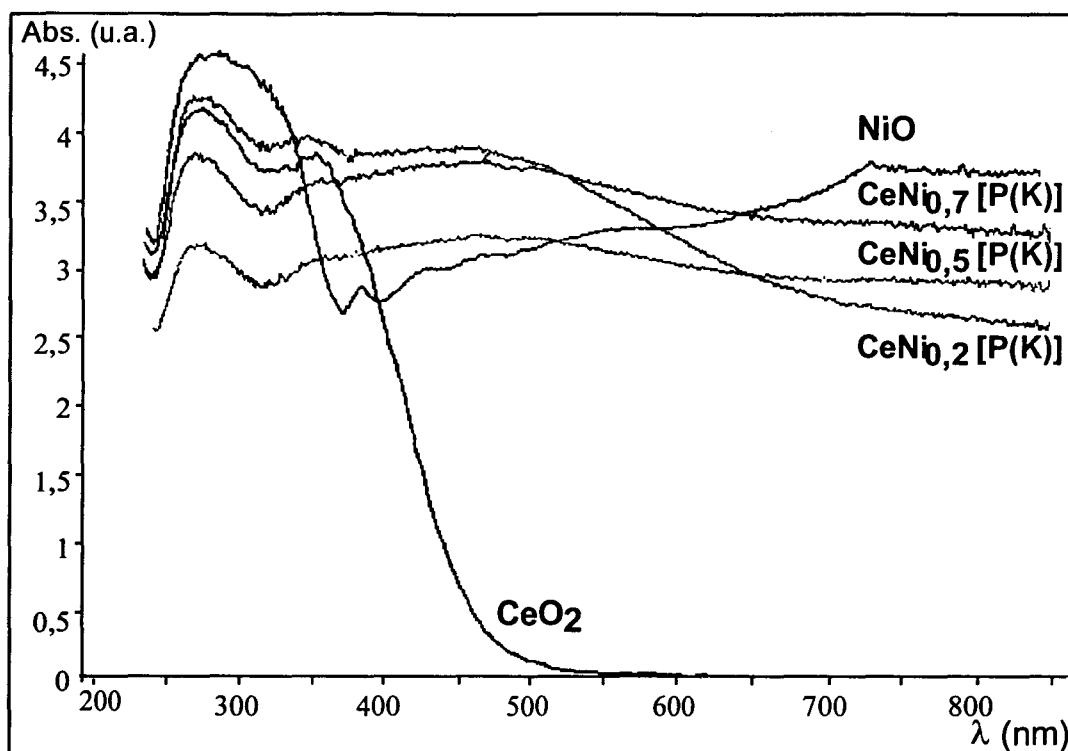
Spectre XVI-3 : Spectres UV-Visible RD de NiO.

2. OXYDES MIXTES Ce-Ni-O COPRÉCIPITÉS

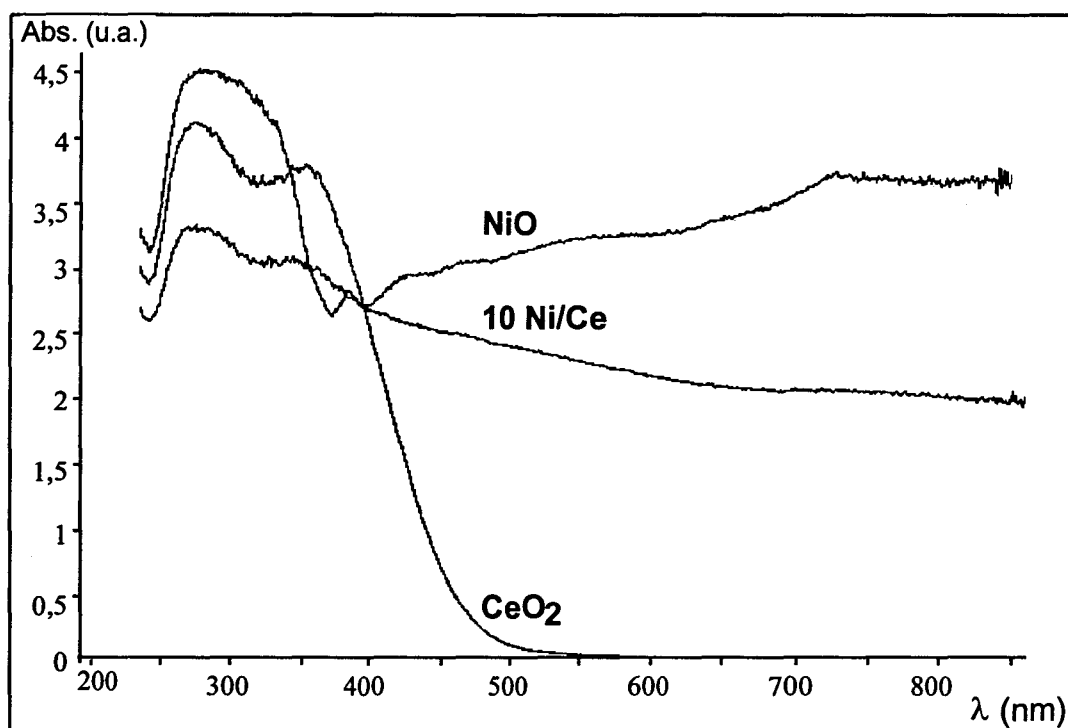
Trois oxydes mixtes de cérium et de nickel ont été étudiés en UV-Visible réflexion diffuse : $\text{CeNi}_{0,2}$, $\text{CeNi}_{0,5}$ et $\text{CeNi}_{0,7}$ [P(K)] (Spectre XVI-4) ($0,2 < \text{Ni/Ce} < 0,5$).

Sur le spectre de $\text{CeNi}_{0,2}$, les pics observés sont attribués à la présence d'une structure cérine (270 et 350 nm) et à celle d'un nickel qui se trouve dans une phase non encore identifiée (bande large entre 400 et 600 nm) qui peut correspondre à des espèces nickel dispersées dans le réseau ou à la surface de la cérine. Ces deux phases sont bien définies.

Pour $\text{CeNi}_{0,5}$ et $\text{CeNi}_{0,7}$, la phase cérine et celle correspondant à un nickel dans une phase particulière sont toujours présentes. Cependant, la transition entre les deux phases est masquée dans la mesure où la quantité d'oxyde de nickel est plus importante.



Spectre XVI-4 : Spectres UV-Visible RD de systèmes Ce-Ni-O, synthétisés par coprécipitation dans KOH, de NiO et CeO₂.



Spectre XVI-5 : Spectres UV-Visible RD de 10Ni/Ce (synthétisés par imprégnation), de NiO et CeO₂.

3. CATALYSEURS SUPPORTÉS

Pour des longueurs d'ondes comprises entre 220 et 400 nm, le spectre de 10Ni/Ce (Spectre XVI-5) est analogue à celui obtenu avec la cérine pure.

Pour des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm, aucune bande particulière n'est observée. La présence de nickel, en faible quantité, maintient l'absorption à un niveau plus élevé que celui atteint avec la cérine sans toutefois permettre la détection de la phase correspondant à l'espèce nickel particulière.

XVII.CONCLUSIONS

Pour les systèmes Ce-Cr-O, les différentes méthodes de caractérisation utilisées, ont permis de proposer un modèle de répartition des espèces à la surface de la cérine en fonction de la teneur en chrome. Ces résultats doivent être comparés à ceux obtenus en catalyse, afin de comprendre le fonctionnement de ces solides.

Dans le chapitre suivant, une première partie sera donc consacrée à l'identification des sites actifs en ODH_i et à la comparaison des méthodes de préparation (précipitation et imprégnation) ; une seconde partie permettra, par une étude mécanistique, de déterminer le fonctionnement de ces sites.

Les systèmes Ce-Ni-O, moins performants que les solides précédents, ont fait l'objet d'une étude plus restreinte. Pour les solides étudiés, aucune solution solide de substitution de nickel dans le réseau de la cérine n'a été mise en évidence au niveau massique. Néanmoins, les spectres obtenus en UV-Visible révèlent la présence d'une phase nickel, encore non identifiée.

L'étude cinétique réalisée pour le solide supporté 10Cr/Ce (voir Chapitre VI.B) sera menée en parallèle pour le solide 10Ni/Ce afin de comparer les deux familles de catalyseurs.

CHAPITRE V
IDENTIFICATION DES SITES ACTIFS

XVIII.COMPARAISON RESULTATS CATALYTIQUES-PDS-XPS-ISS

Pour des solides supportés, à température fixée ($T=270^{\circ}\text{C}$), les variations du rendement en isobutène, du potentiel de surface et des rapports $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Ce}}$, obtenus par XPS et par ISS, peuvent être comparés en fonction de la teneur en chrome (Figure XVIII-11).

Le rendement spécifique est calculé de la façon suivante :

$$Y_{\text{SP}}(\text{IB}_=) = \frac{Y_{\text{IB}_=}(\%) \times D_{\text{IB}}(\text{mol} / \text{h})}{100 \times S_{\text{SP}}(\text{cata.}) \times m_{\text{cata.}}}$$

où S_{SP} , m , D_{IB} et $Y_{\text{IB}_=}$ représentent respectivement l'aire spécifique, la masse introduite dans le réacteur, le débit d'isobutane et le rendement en isobutène.

Les évolutions suivie par le rendement et le potentiel de surface sont parallèles. En effet, un maximum est atteint, dans les deux cas, pour une teneur en chrome égale à $10 \text{ At. Cr. nm}^{-2}$. Ces deux grandeurs sont donc représentatives des mêmes phénomènes. Par contre, les rapports $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Ce}}$, obtenus par XPS et par ISS, atteignent un palier à partir d'une teneur en chrome égale à $20 \text{ At. Cr. nm}^{-2}$. Les espèces chrome présentes en surface à partir de $10 \text{ At. Cr. nm}^{-2}$ sont donc inactives en ODHi. Ces espèces ont été identifiées par XPS, DRX et Microscopie électronique pour des fortes teneurs en chrome : il s'agit de gros cristaux d'oxyde de chrome qui ne sont pas en interaction avec la cérine.

Globalement, il apparaît que les résultats catalytiques et les paramètres de surface suivent les mêmes variations en fonction de la teneur en chrome. Les sites actifs en ODHi correspondent donc aux espèces identifiées grâce aux différentes méthodes de caractérisation (développées dans le chapitre IV), c'est-à-dire aux espèces Cr^{6+} et/ou Cr^{3+} .

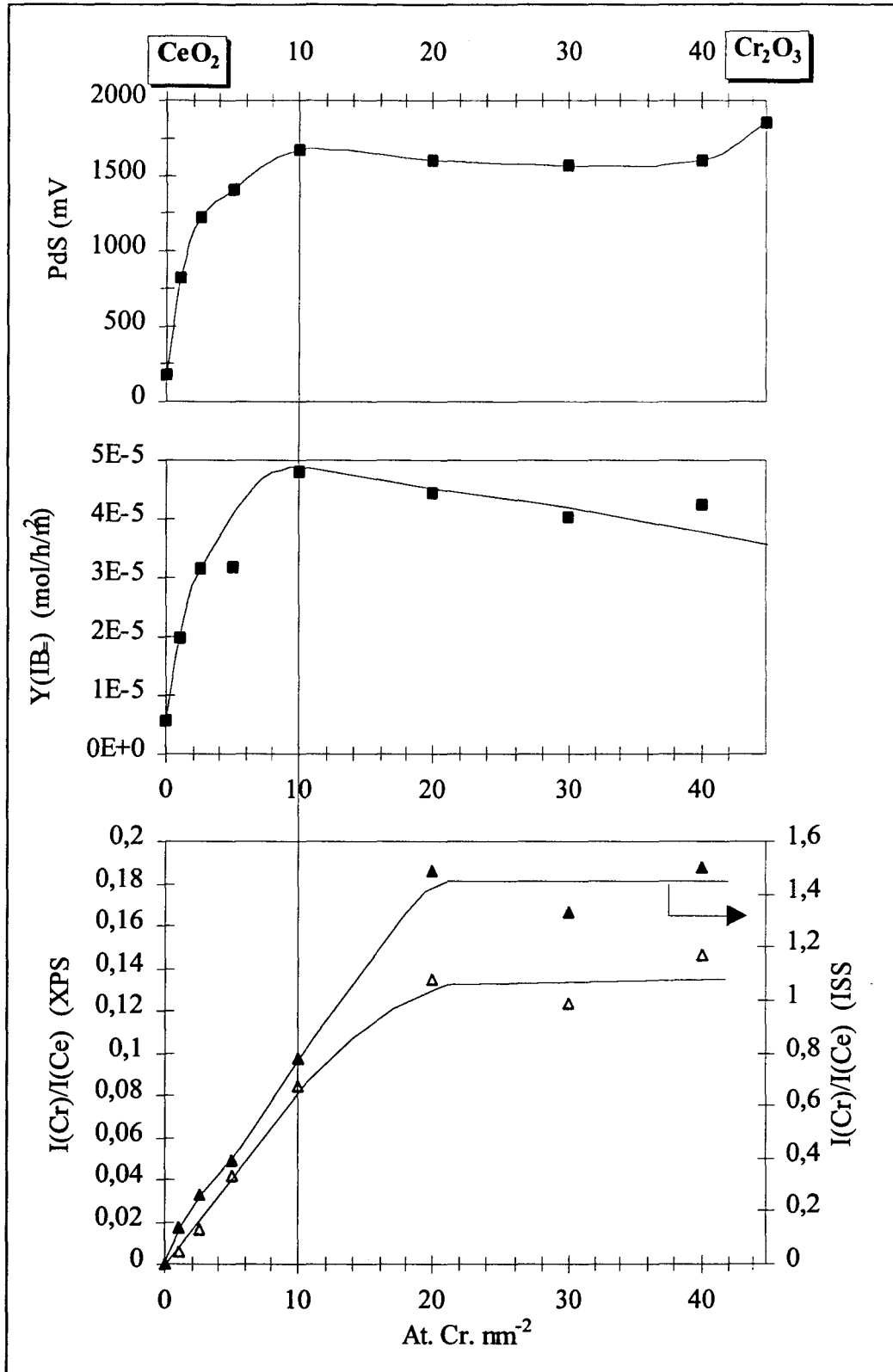


Figure XVIII-11 : Corrélation test catalytique (à 270°C), potentiel de surface sous mélange O_2/Ar (à 270°) et taux de recouvrement (ISS), en fonction de la teneur en chrome pour des solides Cr/CeO_2 , synthétisés par imprégnation.

XIX.DETERMINATION DE L'ESPÈCE ACTIVE EN ODHI

Le modèle de répartition des espèces chrome à la surface de la cérine a été établi, au chapitre IV, en fonction du taux de recouvrement, θ , de la surface. L'identification des sites actifs en ODHi peut être obtenue en suivant l'évolution du rendement en isobutène en fonction de θ (Figure XIX-12).

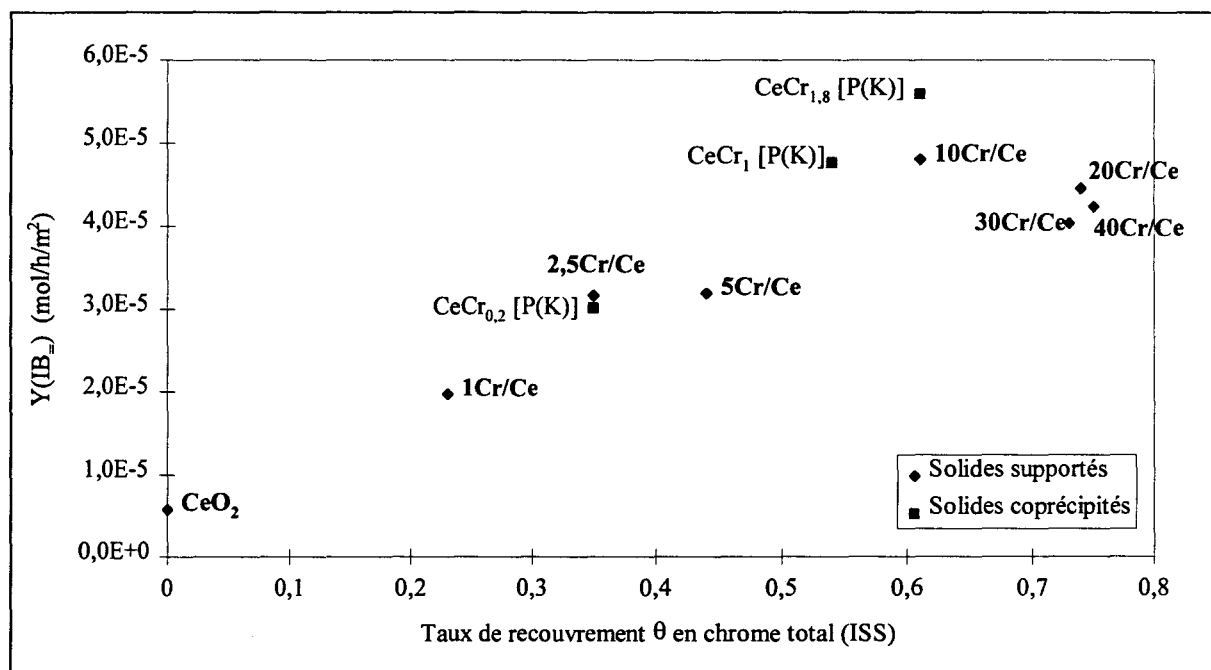


Figure XIX-12 : Evolution du rendement spécifique en isobutène en fonction du taux de recouvrement en chrome total pour des solides Ce-Cr-O, synthétisés par coprécipitation dans KOH et par imprégnation, à 270°C.

Le rendement augmente rapidement pour $\theta \leq 35\%$ environ, puis plus modérément entre 35 et 60 %. Il diminue ensuite pour des taux de recouvrement supérieurs.

Lorsque le chrome est présent sous forme d'espèces Cr^{VI}, c'est-à-dire pour des faibles teneurs en chrome ($\theta < 35\%$), les performances catalytiques augmentent de façon linéaire avec θ . Elles sont indépendantes de la méthode de préparation adoptée (imprégnation ou précipitation) pour des valeurs de θ identiques.

Lorsque le taux de recouvrement en chrome total est supérieur à 35%, la formation de Cr^{III}, parallèlement au Cr^{VI}, ralentit l'augmentation du rendement en isobutène.

La méthode de préparation des catalyseurs semble influencer le rendement. En effet, les solides CeCr_{1,0} [P(K)] et CeCr_{1,8} [P(K)] permettent d'atteindre de meilleurs rendements

spécifiques que ceux obtenus avec les solides imprégnés. Une dispersion, un mode d'adsorption et/ou une morphologie différente des espèces chrome à la surface des solides selon la méthode de synthèse choisie peuvent expliquer les différences au niveau catalytique.

Lorsque la proportion de Cr^{III} devient trop élevée, l'agglomération des cristaux de Cr_2O_3 semble être responsable de la diminution du rendement. Les espèces Cr^{3+} ne peuvent pas, par conséquent, être considérées comme les espèces actives en ODHi.

Le chrome, à l'état d'oxydation +VI, est donc probablement l'espèce active ou son précurseur. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé (à 270°C) la courbe $Y(\text{IB}__) = f(\text{Cr}^{6+})$ en prenant en compte différents résultats ou hypothèses :

- pour $\theta < 35\%$, toutes les espèces chrome sont à l'état d'oxydation +VI (étude XPS, chapitre IV) ;
- les espèces Cr^{6+} sont les espèces actives (ou leurs précurseurs) ;
- toutes les espèces présentes en surface sont accessibles et participent à la réaction.

Le graphe obtenu est une droite ce qui apporte la preuve que les espèces Cr^{6+} sont les sites ou les précurseurs des sites actifs en ODHi. La pente de la droite représente le "turn over frequency" (le "turn over frequency ou TOF" représente le nombre de fois qu'un site du catalyseur fonctionne par heure (ou par seconde), lors de la réaction catalytique).

Après calculs, le TOF est évalué à 6.1 h^{-1} (Figure XIX-13). Cette valeur est faible.

La bonne cohérence des résultats obtenus (à 270°C) avec des solides synthétisés par des méthodes différentes est remarquable. En effet, sur la figure précédente, les points correspondants aux résultats obtenus avec les solides $\text{CeCr}_{0,2}$ et $2,5\text{Cr/Ce}$ (respectivement synthétisés par coprécipitation et par imprégnation), sont confondus.

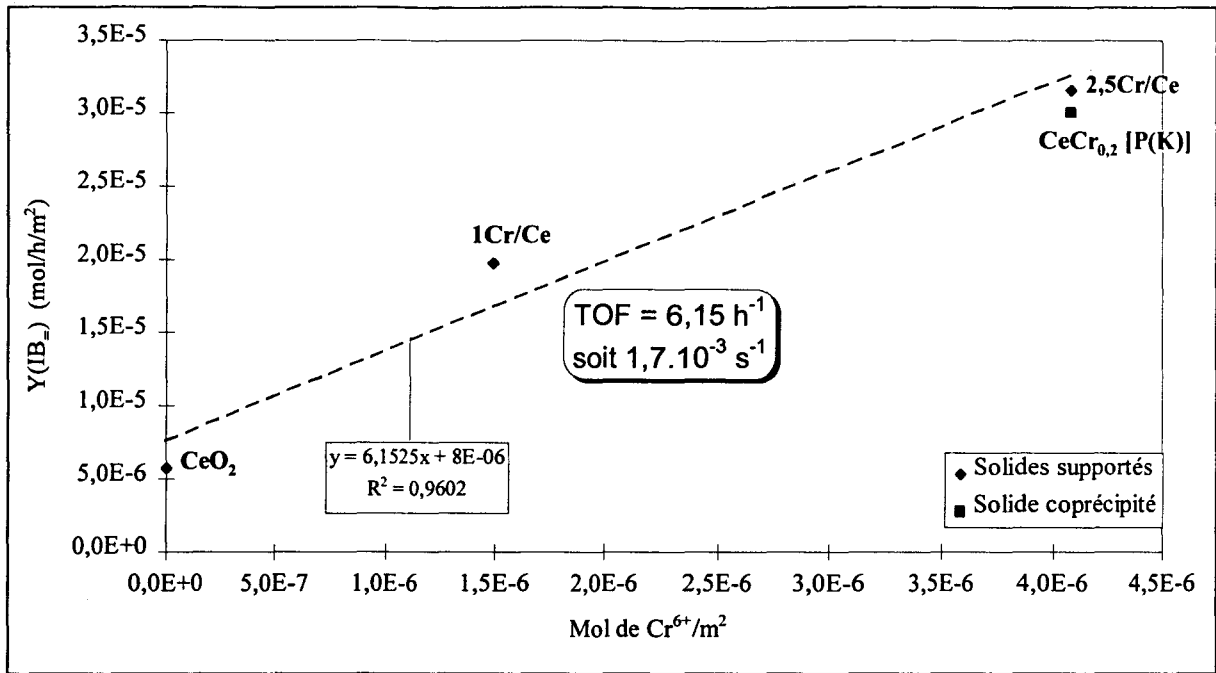


Figure XIX-13 : Turn over number calculé pour des systèmes Ce-Cr-O, synthétisés par imprégnation et par coprécipitation, ayant de faibles teneurs en chrome (rendements obtenus en ODHi, à 270°C).

XX.COMPARAISON XPS-CATALYSE

Afin de comparer les propriétés catalytiques des préparations [P] et [I], les vitesses de disparition de l'isobutane, obtenues à 270 et 300°C, sont reportées en fonction du rapport Cr/Ce (XPS) de surface (Figure XX-1).

A 270°C et pour des rapports atomiques de surface identiques, les valeurs de V_{IB} sont pratiquement les mêmes, indépendamment de la méthode de préparation. Elles augmentent avec la teneur en chrome de surface jusqu'à une valeur constante, atteinte pour un rapport Cr/Ce=0,5 environ.

A 300°C, le comportement des échantillons P et I est différent. Les valeurs de V_{IB} pour les solides supportés sont pratiquement constantes entre 0,1 et 1 mais sont inférieures à celles obtenues pour des solides coprécipités à partir d'un rapport Cr/Ce égal à 0,3-0,4. Dans ce cas, la conversion de l'isobutane est limitée par celle de l'oxygène qui est pratiquement totale.

Pour les préparations P, l'activité augmente avec l'augmentation du rapport Cr/Ce jusqu'à une valeur constante obtenue pour Cr/Ce=0,7.

Le solide synthétisé par mélange mécanique, MM, présente des activités plus faibles que celles attendues pour une telle composition surfacique.

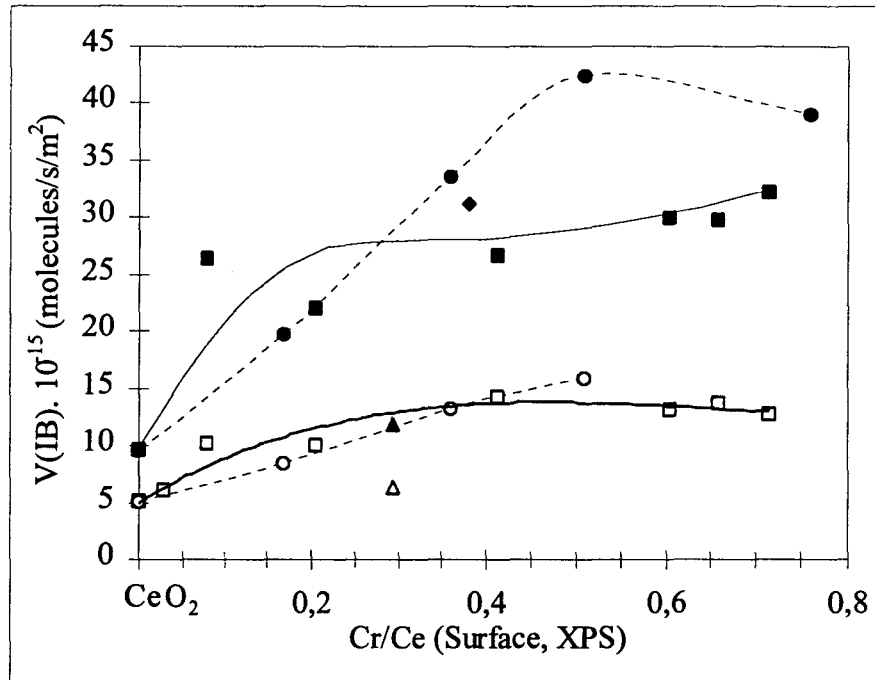


Figure XX-1 : Comparaison des vitesses de disparition de l'IB obtenues à 270 (symboles vides) et 300°C (symboles remplis), avec des solides précipités (carrés : dans KOH ; losange : dans TEA ; MM : triangles) et supportés (cercles), en fonction du rapport atomique Cr/Ce de surface (XPS).

CHAPITRE V
ETUDE MECANISTIQUE

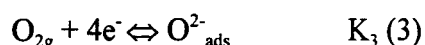
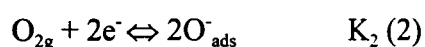
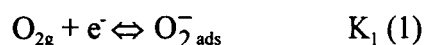
XXI. POTENTIEL DE SURFACE

A. DÉTERMINATION DE LA NATURE DES ESPÈCES OXYGÈNE ADSORBÉES À LA SURFACE

1. MÉLANGE OXYGÈNE-ARGON

La nature des espèces oxygène adsorbées à la surface est déterminée à partir des variations du potentiel de surface en fonction de la pression partielle d'oxygène à température constante.

La chimisorption ionique de l'oxygène est caractérisée par les équilibres suivants :



La loi d'action des masses appliquées à l'équilibre (1) donne : $\frac{(\text{O}_{2\text{ads}}^-)}{P_{\text{O}_2}} = K_1 \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$

où V_s est le potentiel de surface et k la constante de Boltzmann.

$$\text{On en déduit : } V_s = -\frac{kT}{e} \text{Ln}(\text{O}_{2\text{ads}}^-) + \frac{kT}{e} \text{Ln}P_{\text{O}_2} + \text{cte}$$

Or V_s est proportionnel à $(\text{O}_{2\text{ads}}^-)$. En négligeant les variations de $\text{Ln}V_s$ devant celles de V_s , (pour des valeurs de V_s élevées), on aura : $V_s = \frac{kT}{e} \text{Ln}P_{\text{O}_2} + \text{cte}$.

Dans le cas général, pour un équilibre du type $\text{O}_{2g} + ne^- \Leftrightarrow \text{O}_{2\text{ads}}^{n-}$ où n représente le nombre d'électrons échangés entre l'oxygène gazeux et les espèces oxygène, on aura $n=1$ pour $\text{O}_{2\text{ads}}^-$, $n=2$ pour O_{ads}^- et $n=4$ pour $\text{O}_{\text{ads}}^{2-}$.

En calculant le coefficient directeur de la droite représentant les variations du potentiel de surface en fonction $\text{Ln}(P_{\text{O}_2})$, il est possible d'accéder à (kT/ne) soit à n .

Les variations du potentiel de surface avec la pression d'oxygène ne sont pas toujours évidentes à mesurer. En effet, les catalyseurs ont tendance à s'oxyder très facilement ce qui a pour effet de saturer la surface. Dans ce cas, il est nécessaire de réduire la surface du catalyseur en introduisant de l'isobutane dans le mélange gazeux. Après 15 minutes environ, l'isobutane est coupé. Il suffit alors de chauffer à 400°C sous mélange O₂-Ar pendant quelques minutes puis de revenir ensuite à la température souhaitée. Après un tel traitement, il est en général possible de mesurer, de façon significative, la variation du PdS avec la pression partielle d'oxygène. Cela signifie que la variation du PdS n'est observée que lorsque la surface est partiellement réduite.

Les résultats obtenus, à 270°C, pour le solide 10Cr/Ce sont représentés Figure XXI-1. Des valeurs du même ordre de grandeur ont été obtenues pour les autres solides Ce-Cr-O supportés.

Pour les systèmes imprégnés, il apparaît, d'après les valeurs de n obtenues entre 220 et 300°C, que l'espèce oxygène adsorbée à la surface, est l'espèce O[•]. Pour des températures plus élevées, il s'agit plutôt de l'espèce O²⁻ ($n=4$).

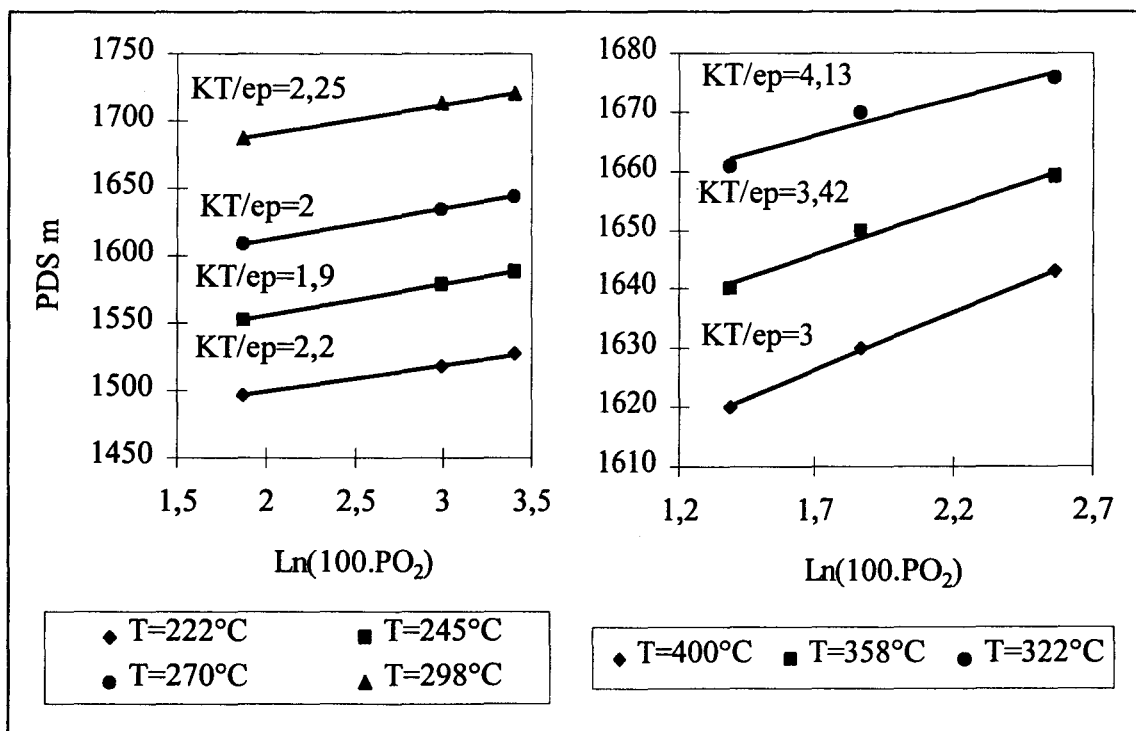


Figure XXI-1 : Nature des espèces oxygène présentes à la surface du solide 10Cr/Ce (synthétisé par imprégnation) pour différentes températures et sous mélange oxygène-argon.

Entre 200 et 300°C, l'espèce oxygène adsorbée à la surface de la cérine, est l'espèce O^{\cdot} . Pour l'oxyde de chrome, Cr_2O_3 , la nature de cette espèce n'a pas pu être déterminée car aucune variation du potentiel de surface n'a pu être mesurée expérimentalement. La surface de cet oxyde est très rapidement saturée en oxygène et le traitement réducteur (décrit précédemment) n'est pas suffisant.

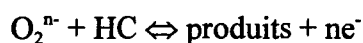
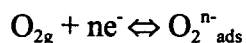
2. MÉLANGE OXYGÈNE-ARGON-HYDROCARBURE

Afin de déterminer la nature des espèces oxygène réactives en ODHi, des mesures du potentiel de surface sous mélange isobutane/oxygène/argon : 6,5/6,5/87% (même composition gazeuse que lors du test catalytique) ont été effectuées. Ces mesures sont réalisées à 245°C afin de limiter la consommation des réactifs.

A cette température, l'espèce chimisorbée à la surface des solides Cr/CeO_2 est O^{\cdot} . Ceci ne veut pas dire pour autant que l'isobutane ou l'isobutène ne puissent réagir qu'avec cette espèce. En effet, l'oxygène gazeux, avant d'être chimisorbé sous forme de O^{\cdot} , passe nécessairement par la forme O_2^- (équilibre $O_2 \leftrightarrow O_2^- \leftrightarrow O^{\cdot}$). Si, par exemple, la vitesse d'attaque de l'espèce O_2^- par l'hydrocarbure est supérieure à la vitesse de formation des O^{\cdot} , l'espèce réactive sera O_2^- car les O^{\cdot} n'auront pas le temps de se former. Il est aussi possible d'envisager un phénomène intermédiaire.

Notions fondamentales

Le mécanisme général suivant peut être envisagé :



Les vitesses d'oxydation et de réduction s'expriment de la façon suivante :

$$V_{ox} = K_1 P_{O_2} \exp\left(-\frac{neV}{kT}\right)$$

$$V_{red} = K_2 P_{HC} \{O_2^{n-}\}$$

En régime stationnaire, $V_{red} = n V_{ox}$

$$V = nV_{ox} = V_{red} = K_1 P_{O_2} \exp\left(-\frac{neV}{kT}\right) = K_2 P_{HC} \{O_2^{n-}\}$$

$$\text{soit } \frac{neV}{kT} = \text{Ln} \frac{K_1 P_{O_2}}{K_2 P_{HC}} + \text{Ln} \frac{n}{\{O_2^{n-}\}}$$

$$\text{soit } V = \frac{kT}{ne} \text{Ln} \frac{P_{O_2}}{P_{HC}} + \text{constante}$$

en négligeant les variations de $\text{Ln}\{O_2^{n-}\}$ devant celles de V .

Afin de déterminer la valeur de n , donc la nature de l'oxygène réactif, nous avons tracé, pour tous les solides imprégnés, les courbes représentatives des variations de V en fonction de $\text{Ln}P_{O_2}$ d'une part (à P_{HC} constante) et de $\text{Ln}P_{HC}$ d'autre part (à P_{O_2} constante). Les résultats sont présentés dans le Tableau XXI-1.

n = (KT/ep) p : coefficient directeur des droites				
	Isobutane/O ₂ /Ar		Isobutène/O ₂ /Ar	
	P _{O₂} variable P _{HC} = 0,065 atm	P _{HC} variable P _{O₂} =0,065 atm	P _{O₂} variable P _{HC} = 0,05 atm	P _{HC} variable P _{O₂} =0,15 atm
1Cr/Ce	2	0,8	2,06	1,2
2,5Cr/Ce	1,4	0,6	1,4	0,65
5Cr/Ce	1,4	0,56	0,94	0,6
10Cr/Ce	1,4	0,61	0,9	0,5
20Cr/Ce	1,25	0,65	1,15	0,65
30Cr/Ce	1,2	0,64	1,1	0,6
40Cr/Ce	1,2	0,64	1,3	0,66
CeO ₂	2,2	1,85	2,8	

Tableau XXI-1 : Tableau des valeurs de n obtenues à 245°C, avec des systèmes imprégnés à base de chrome, sous mélange O₂/Ar/isobutane ou isobutène.

Les valeurs de n , obtenues lorsque la pression partielle d'oxygène varie, sont dans tous les cas environ deux fois supérieures à celles obtenues lorsque P_{HC} varie. Les valeurs de n ne

dépendent pas ou presque pas de la nature de l'hydrocarbure présent dans le mélange gazeux. Jusqu'à présent, aucun modèle pouvant expliquer ces valeurs n'a pu être trouvé. En effet, les résultats donneraient $n=0,5$ et cette valeur n'est pas réaliste. Cependant, dans le cas du solide 1Cr/Ce, les valeurs obtenues permettent de conclure que l'espèce O^- est l'espèce active.

Une étude, effectuée à partir de 10Cr/Ce, a montré que les valeurs de n diminuent lorsque la température augmente.

B. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MÉLANGE GAZEUX SUR LE POTENTIEL DE SURFACE

1. MÉLANGES HYDROCARBURE-OXYGÈNE-ARGON

Dans le chapitre IV, l'étude des variations du potentiel de surface, sous mélange O_2/Ar , a montré que le travail d'extraction des systèmes Cr/CeO₂, varie peu pour des températures comprises entre 200 et 350°C (à teneur en chrome constante).

Afin de comparer ces valeurs, correspondant à un état oxydé des catalyseurs (mélange O_2/Ar), avec celles obtenues sous mélanges réactionnels, nous avons étudié l'évolution du potentiel de surface sous mélange oxygène-Argon-Hydrocarbure (HC).

Les évolutions du potentiel de surface, en fonction de la température, ont été suivies pour les deux mélanges suivants :

- isobutane/ O_2 /Argon : 6,5/6,5/87%
- isobutène/ O_2 /Argon : 6,5/15/78,5%.

L'observation des résultats obtenus (Figure XXI-2), pour différentes teneurs en chrome, montre que sur toute la gamme de température étudiée, les valeurs du potentiel de surface sous isobutène sont inférieures à celles sous isobutane, à l'exception de la cérine. Ceci indique que les catalyseurs sont légèrement plus réduits par un mélange réactionnel contenant de l'isobutène que par un mélange contenant de l'isobutane.

Pour des températures inférieures à 300-350°C, le potentiel de surface augmente avec la température, indépendamment du mélange réactionnel étudié ; l'énergie d'activation d'oxydation des sites est donc plus importante que l'énergie d'activation de réduction.

A partir de 350°C environ, le potentiel de surface diminue lorsque la température augmente.

En augmentant la pression partielle d'oxygène dans le mélange gazeux, il est possible de déplacer la position du maximum vers des températures plus élevées. Le potentiel de surface est donc, dans ce cas, probablement limité par la consommation de l'oxygène gazeux et la réduction du réseau.

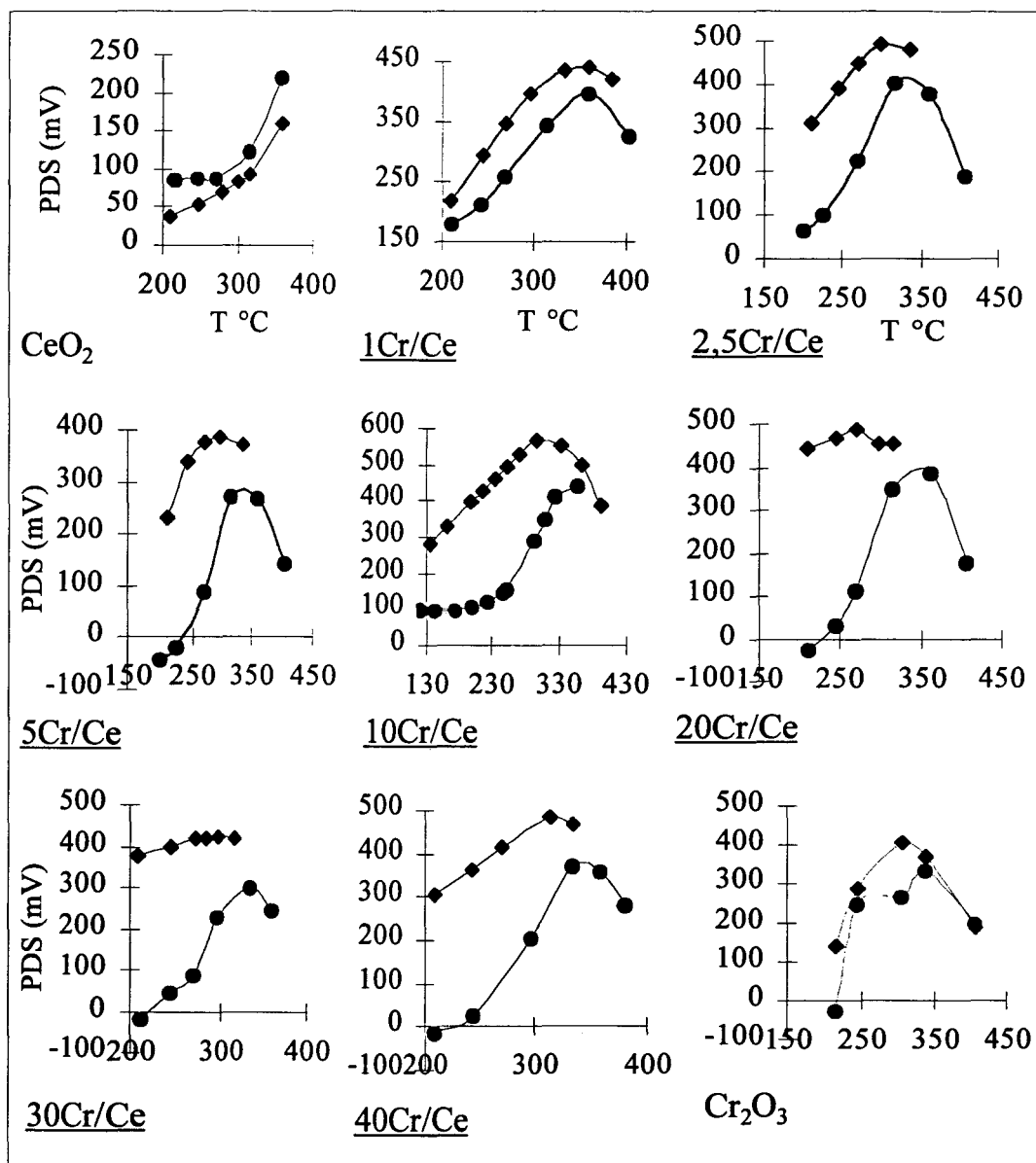


Figure XXI-2 : Comparaison des potentiels de surface obtenus sous mélanges isobutane/ O_2 /Argon (losanges) et isobutane/ O_2 /Argon (cercles) en fonction de la température et pour des solides de la série I.

2. MÉLANGES HYDROCARBURE-ARGON

Les valeurs du potentiel de surface sous mélanges HC-Argon caractérisent l'état réduit des catalyseurs.

Après traitement sous oxygène à haute température, l'échantillon est refroidi à la température souhaitée puis laissé une trentaine de minutes sous flux d'argon avant ajout de l'hydrocarbure. La diminution du potentiel de surface est observée dès l'introduction de l'hydrocarbure et la stabilisation du potentiel de surface est rapide (10-15 minutes environ), surtout sous mélange isobutène-argon.

Après stabilisation, le retour sous mélange oxygène-argon permet de retrouver, après chauffage à 450°C, la valeur du potentiel de surface obtenue avant l'introduction du flux réducteur. Ce phénomène, assure la réversibilité des étapes de réduction et d'oxydation.

L'évolution du potentiel de surface, sous mélanges IB-Ar et IB₂-Ar, à 235°C, pour des systèmes Ce-Cr-O imprégnés, Cr₂O₃ et CeO₂, est présentée dans le Tableau XXI-2.

Les valeurs du potentiel de surface sous mélange isobutène-argon sont toujours plus faibles que celles obtenues sous isobutane-argon. Ce phénomène était prévisible, dans la mesure où la surface d'un solide est plus facilement réduite par une oléfine que par un alcane.

	CeO ₂	1Cr/Ce	2,5Cr/Ce	5Cr/Ce	10Cr/Ce	20Cr/Ce	30Cr/Ce	40Cr/Ce	Cr ₂ O ₃
IB-Ar	30	224	260	198	180	206	90	188	0
IB ₂ -Ar	-90	-20	-160	-294	-240	-276	-220	-272	-176

Tableau XXI-2 : Evolution du potentiel de surface, sous mélanges IB-Ar et IB₂-Ar, à 235°C, pour des systèmes Ce-Cr-O imprégnés, Cr₂O₃ et CeO₂.

3. COMPARAISON DES NIVEAUX SOUS DIFFÉRENTES ATMOSPHÈRES

La Figure XXI-3 regroupe les résultats obtenus, en potentiel de surface, avec les systèmes Ce-Cr-O supportés, CeO_2 et Cr_2O_3 , sous les mélanges gazeux suivants :

- mélange O_2 -Ar à 270°C (Figure XV-7, chapitre IV) ;
- mélange IB- O_2 -Ar à 270°C (Figure XXI-2) ;
- mélange IB- O_2 -Ar à 270°C (Figure XXI-2) ;
- mélanges IB-Ar et IB-Ar à 235°C (Tableau XXI-2).

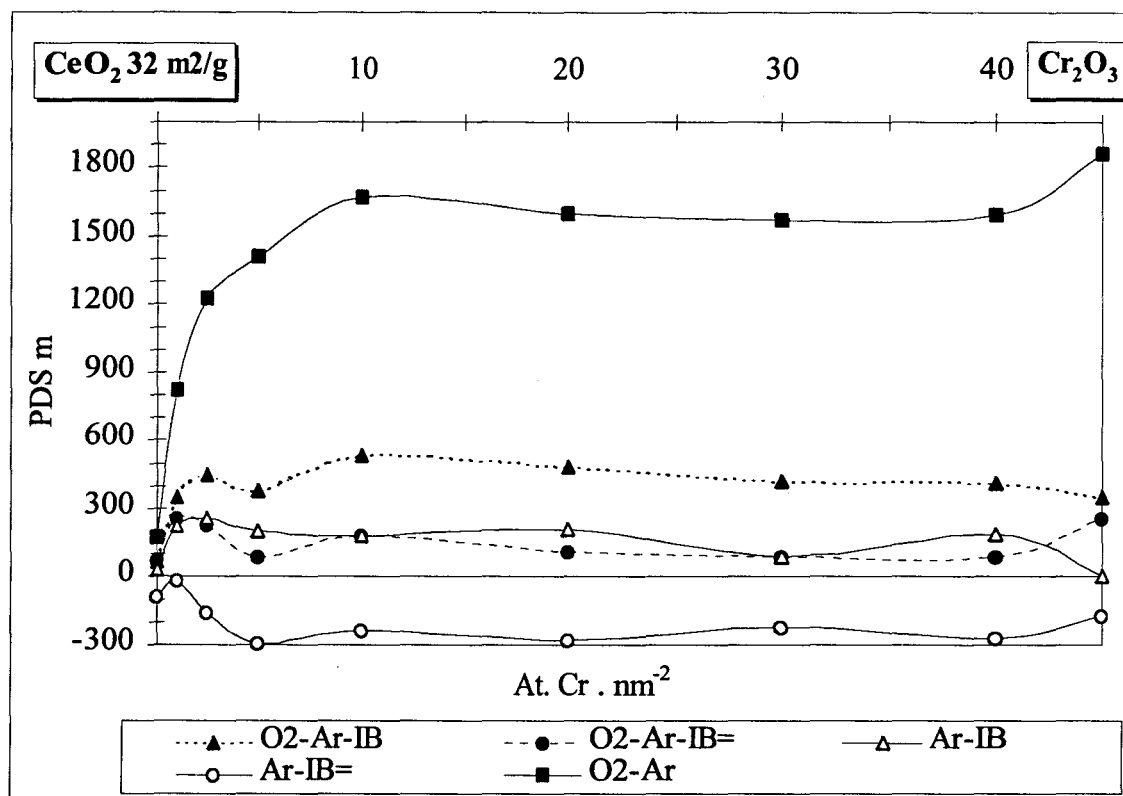


Figure XXI-3 : Evolution du potentiel de surface, sous différents mélanges gazeux, à 270°C, pour des systèmes Ce-Cr-O imprégnés, Cr_2O_3 et CeO_2 . Pour les mélanges HC-Argon, la température est égale à 235°C.

Les valeurs du potentiel de surface sous mélange O_2 +Ar et HC+Ar correspondent respectivement aux états oxydés et réduits des catalyseurs. Les valeurs sous mélanges réactionnels (O_2 +Ar+HC) sont beaucoup plus proches de l'état réduit que de l'état oxydé. Cela signifie que la surface des catalyseurs est fortement réduite au cours de la réaction catalytique et que le nombre de sites oxydés disponibles pour la réaction est assez faible contrairement à ce qui a été obtenu sur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ en ODH du propane en propène [BOI95].

XXII. ETUDE CINÉTIQUE

Afin de proposer un modèle cinétique pour l'ODH de l'isobutane, les évolutions des sélectivités en isobutène en fonction des conversions de l'isobutane ont été mesurées à partir du système 10Cr/Ce. Pour comparaison, une étude similaire a été effectuée à partir du système 10Ni/Ce.

Pour le solide 10Cr/Ce, l'expression de la vitesse de disparition de l'isobutane a, de plus été établie.

Les énergies d'activation de l'isobutane pour la réaction d'ODHi, ont été déterminées pour les systèmes 10Cr/Ce et 10Ni/Ce.

Les solides 10Cr/Ce $[I]^2$ et 10Ni/Ce $[I]^2$ ont été utilisés pour ces études.

1. DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION

Cette étude a été effectuée en faisant varier la température de réaction, à partir d'une charge catalytique égale à 0,2 cm³ de catalyseur dilué dans 0,4 cm³ de SiC.

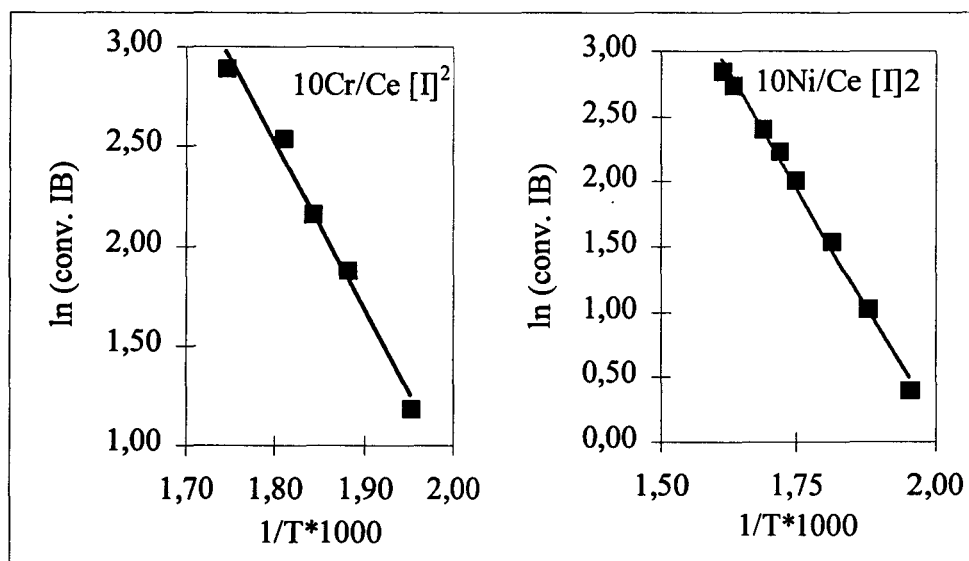


Figure XXII-1 : Energies d'activation obtenues avec des systèmes supportés 10Ni/Ce et 10Cr/Ce lors de l'ODH de l'isobutane en isobutène

La pente de la droite d'Arrhénius permet d'accéder à l'énergie d'activation de l'isobutane, pour ce système (Figure XXII-1). Les valeurs obtenues pour 10Ni/Ce et 10Cr/Ce sont respectivement égales à 14 et 16,8 kcal/mol. Elles sont très proches de celle obtenue pour

l'ODH du propane en propène sur V_2O_5/TiO_2 (14,7 kcal/mol, [BOI95]).

2. PROPOSITION D'UN MODÈLE CINÉTIQUE POUR L'ODHI

Pour chaque solide (10Ni/Ce et 10Cr/Ce), la courbe sélectivité-conversion a été établie :

- en faisant varier la quantité de catalyseur introduit dans le réacteur ($0,2 \text{ cm}^3$; $0,5 \text{ cm}^3$; $0,75 \text{ cm}^3$ et 1 cm^3 dilué respectivement avec $0,4 \text{ cm}^3$; 1 cm^3 ; $1,5 \text{ cm}^3$ et 2 cm^3 de SiC) ;
- en modifiant le débit total des gaz à l'entrée (3 IN/h ; 5 IN/h et 6 IN/h) ;
- en maintenant la température au sein du lit catalytique à 290°C pour 10Ni/Ce et à 260°C pour 10Cr/Ce.

Dans ces conditions, le temps de contact varie de 0,12 s à 1,2 s.

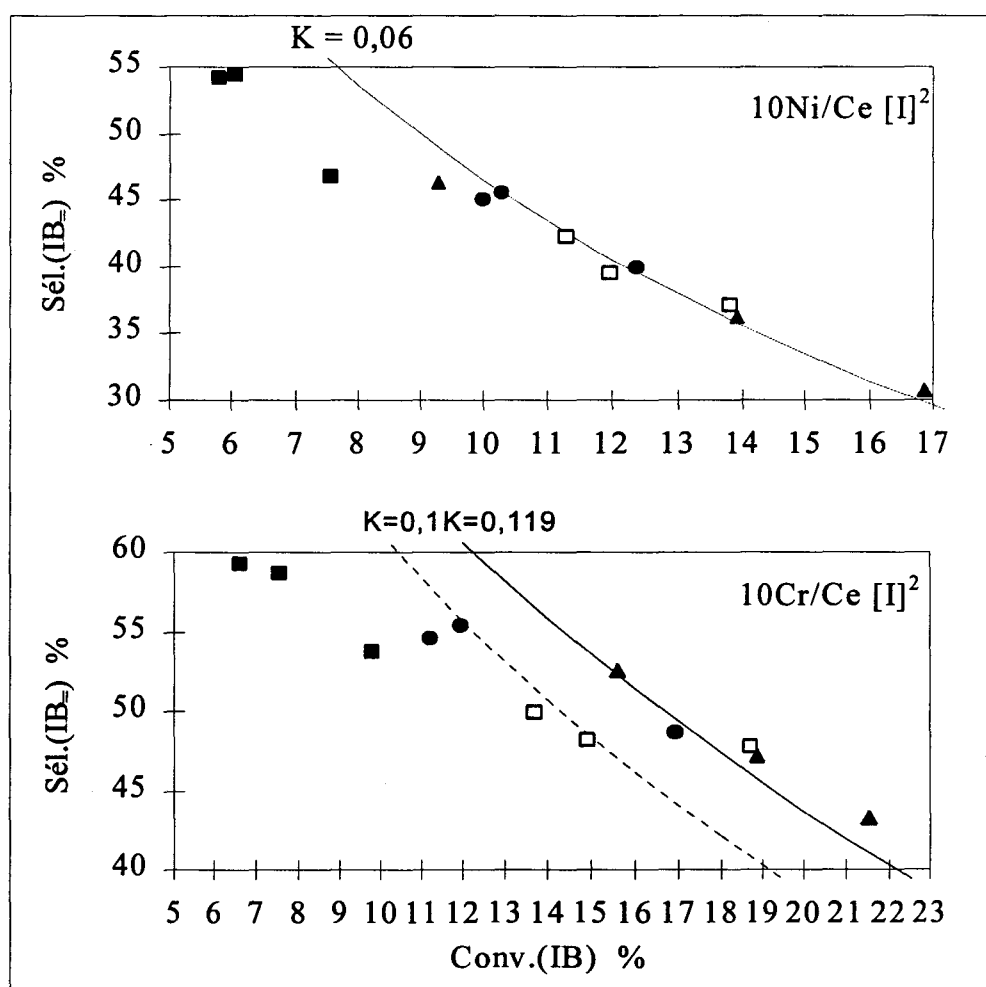
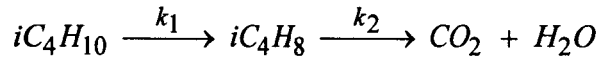


Figure XXII-2 : Courbes sélectivité-conversion obtenues, en ODH de l'isobutane, avec des systèmes supportés 10Ni/Ce ($T=290^\circ\text{C}$) et 10Cr/Ce ($T=260^\circ\text{C}$) ; carrés remplis = $0,2 \text{ cm}^3$ de catalyseur, cercles = $0,5 \text{ cm}^3$, carrés vides = $0,75 \text{ cm}^3$, triangles = 1 cm^3 .

a) *Mécanisme consécutif*

D'après la Figure XXII-2, il apparaît que la sélectivité diminue lorsque la conversion augmente quel que soit l'échantillon testé. Cela suggère un mécanisme d'oxydation consécutif dont le schéma réactionnel est le suivant :



Pour des catalyseurs non poreux et en considérant que les étapes élémentaires sont du 1^{er} ordre, le rendement en produit intermédiaire (isobutène dans notre cas) peut être déterminé par les équations suivantes :

$$-\frac{dP_{iC_4H_{10}}}{dt} = k_1 P_{iC_4H_{10}} \quad \text{a)}$$

$$\frac{dP_{iC_4H_8}}{dt} = k_1 P_{iC_4H_{10}} - k_2 P_{iC_4H_8} \quad \text{b)}$$

En divisant b) par a), on obtient :

$$\frac{-dP_{iC_4H_8}}{dP_{iC_4H_{10}}} = 1 - \frac{1}{K} * \frac{P_{iC_4H_8}}{P_{iC_4H_{10}}} \quad \text{où } K = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{c)}$$

L'intégration de c) donne la sélectivité en isobutène (S) en fonction de la conversion en isobutane (C) à débit total constant :

$$S = \frac{K}{K-1} * \frac{(1-C)}{C} * \left[(1-C)^{-(1-1/K)} - 1 \right]$$

Les points expérimentaux sont comparés avec les courbes théoriques $S=f(C)$ établies pour $K=0,06$ dans le cas du solide à base de nickel et pour $K=0,1$ et $0,119$ pour celui à base de chrome (Figure XXII-2).

Pour des conversions en isobutane supérieures à 10 %, le modèle proposé est assez proche des résultats expérimentaux obtenus avec 10Ni/Ce. Dans le cas du solide 10Cr/Ce, la corrélation modèle-expérience est moins satisfaisante.

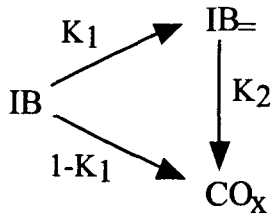
Dans les deux cas, le modèle consécutif ne s'adapte pas pour des faibles conversions.

Deux hypothèses sont envisageables :

- modification du mécanisme quand la conversion de l'isobutane augmente,
- intervention supplémentaire d'une voie directe de transformation de l'isobutane en CO₂.

b) Mécanisme consécutif lié à un mécanisme parallèle

Le schéma réactionnel formel envisagé est le suivant :



avec K₁ et K₂, constantes cinétiques relatives à la constante globale de transformation de l'isobutane.

Les équations cinétiques, en accord avec le schéma précédent, sont les suivantes :

$$\frac{-dA}{dt} = K_1 A + (1 - K_1) A = A \quad (a)$$

$$\frac{dB}{dt} = K_1 A - K_2 B \quad (b)$$

où A et B représentent les concentrations respectives en isobutane et en isobutène.

En divisant (b) par (a), l'équation (c) est obtenue :

$$\frac{-dB}{dA} = \frac{K_1 A - K_2 B}{A} = K_1 - K_2 \frac{Y_B}{1 - X} \quad (c)$$

dans laquelle Y_B représente le rendement en isobutène (= B/A₀ avec A₀ la concentration initiale de l'isobutane) et X la conversion de l'isobutane (= (A₀-A)/A₀).

L'intégration de (c), permet d'aboutir à la relation suivante :

$$Y_B = \frac{K_1}{K_2 - 1} \left[(1 - X) - (1 - X)^{K_2} \right] \quad (d)$$

Le calcul des valeurs de K_1 et K_2 est effectué en minimisant l'écart moyen entre les points expérimentaux et le modèle théorique proposé. Pour les systèmes 10Ni/Ce et 10Cr/Ce, les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

	10Ni/Ce	10Cr/Ce
K_1	0,79	0,69
$1-K_1$	0,21	0,31
K_2	11,8	3,9
$K=K_1/K_2$	0,07	0,18
Ecart moyen	0,0045	0,0077

La comparaison des résultats obtenus en fonction du métal déposé sur la cérine (Ni ou Cr), fait apparaître une différence importante au niveau des valeurs de K_2 . En effet, la vitesse de formation des CO_x , c'est-à-dire la vitesse de dégradation de l'oléfine, est trois fois plus élevée dans le cas du solide 10Ni/Ce que pour 10Cr/Ce. Ce phénomène explique en partie les différences de rendement obtenues avec les deux solides précédents.

La valeur de K_1 est légèrement plus élevée dans le cas de 10Ni/Ce mais ne suffit pas à compenser la dégradation rapide de l'oléfine formée en produit d'oxydation totale.

Les valeurs de K_1 et de K_2 sont purement indicatives mais elles permettent de dégager les tendances d'un système à former tel ou tel produit et de comparer plusieurs solides.

La Figure XXII-3, montre le bon accord entre les grandeurs théoriques et expérimentales. Le schéma réactionnel proposé, semble bien adapté au comportement catalytique des systèmes 10Ni/Ce et 10Cr/Ce. La voie directe de dégradation de l'isobutane en CO_x est donc à prendre en compte avec les systèmes utilisés.

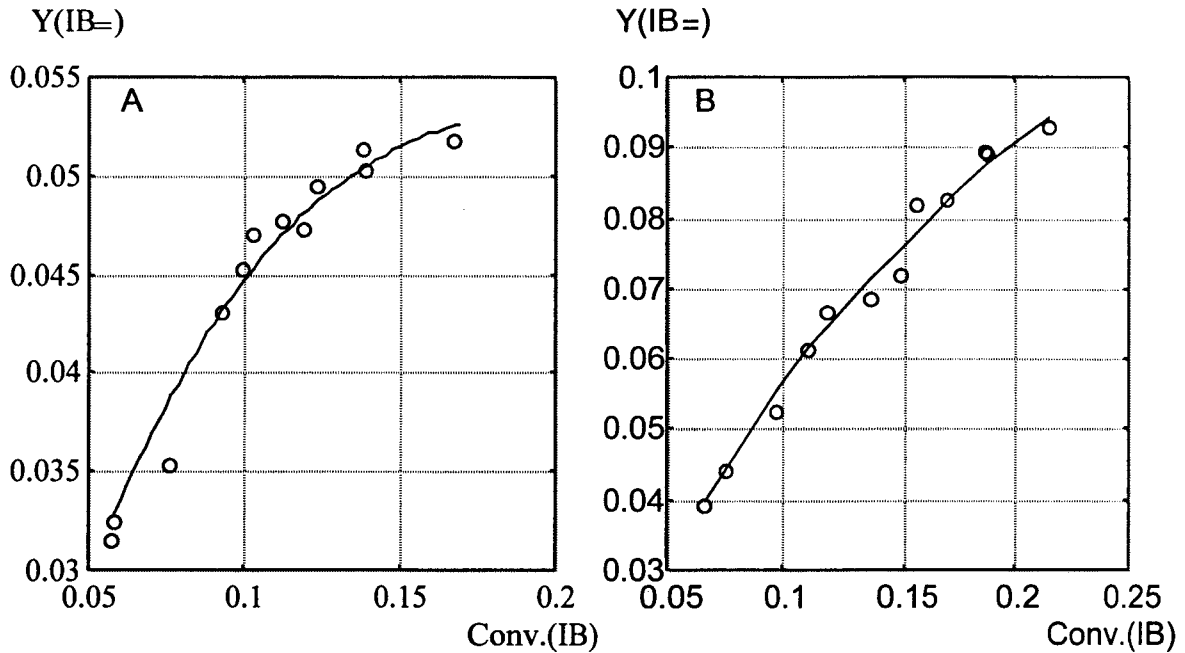


Figure XXII-3 : Comparaison modèle-expérience : rendement en isobutène en fonction de la conversion d'isobutane ; A: système 10Ni/Ce (290°C), B : système 10Cr/Ce (260°C) ; légende : cercles → points expérimentaux, lignes → modèles théoriques.

3. VITESSE DE DISPARITION DE L'ISOBUTANE : DÉTERMINATION DES ORDRES PARTIELS PAR RAPPORT AUX RÉACTIFS

L'ensemble des manipulations a été mené comme pour les catalyseurs de type Ce-Cr-O : 0,2 cm³ de 10Cr/Ce [I]² (S=20,85 m²/g) dilué dans 0,4 cm³ de carborundum puis placé dans notre réacteur (temps de contact =0,12 s). La température du lit catalytique a été fixée à 241°C afin de rester dans les conditions initiales (faibles conversions).

a) *Ordre partiel apparent par rapport à l'isobutane*

Une série d'expériences réalisées à pression partielle en oxygène (P_{O₂}) constante (0,065 atm) et à pression partielle en isobutane (P_{IB}) variable (0,04 à 0,16 atm), a été utilisée pour cette détermination.

La vitesse de disparition de l'isobutane est calculée en, supposant le réacteur différentiel.

Elle peut être calculée de la façon suivante : $r = \frac{D \times C}{m}$ où D représente le débit molaire en isobutane (mol/h) ; C la conversion de l'isobutane ; m la masse du catalyseur (g) et r la vitesse de disparition de l'isobutane (mol/h/g).

La Figure XXII-4a) représente l'évolution de r en fonction de P_{IB} (variations logarithmiques). L'ordre partiel par rapport à l'isobutane est alors estimé à 0,45.

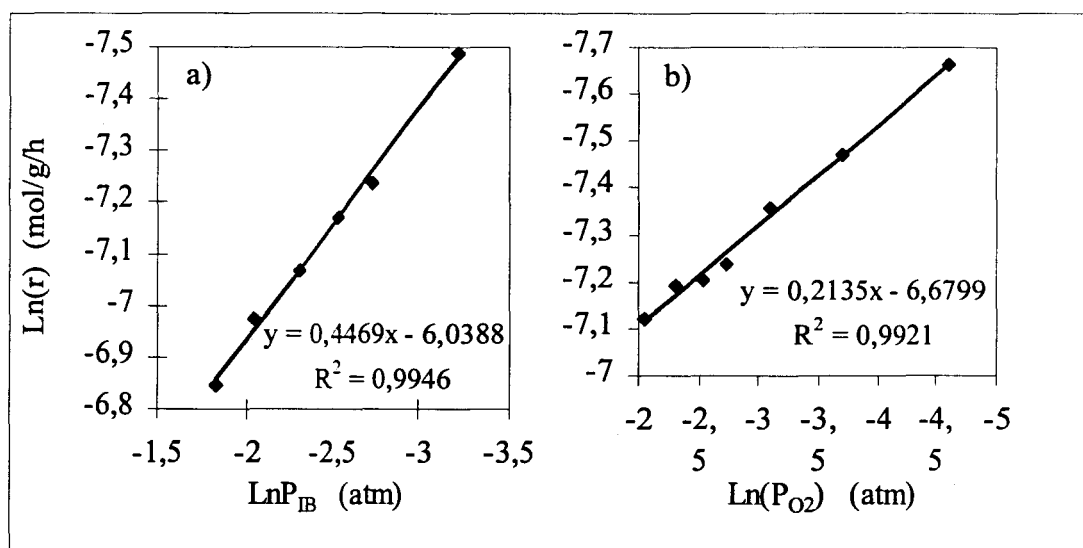


Figure XXII-4 : Evolution de la vitesse de disparition de l'isobutane obtenue avec le système 10Cr/Ce [1]² a) en fonction de la pression partielle d'isobutane, $P_{O_2}=0,065$ atm ; b) en fonction de la pression partielle d'oxygène, $P_{IB}=0,065$ atm ($T=240^\circ\text{C}$).

b) Ordre partiel apparent par rapport à l'oxygène

Dans ce cas, P_{O_2} varie entre 0,01 et 0,13 atm. P_{IB} est maintenue constante, égale à 0,065 atm.

La Figure XXII-4b) représente l'évolution de r en fonction de P_{O_2} (variations logarithmiques). L'ordre par rapport à l'oxygène est égal à 0,21.

En supposant que l'expression de la vitesse est du type $r = k P_{O_2}^\alpha P_{IB}^\beta$, les valeurs numériques suivantes sont obtenues par régression linéaire :

$$\alpha = 0,21$$

$$\beta = 0,45$$

$$k = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0,66}$$

Ces ordres partiels correspondent à un état d'oxydo-réduction intermédiaire du catalyseur. Ils sont cohérents avec les valeurs de n obtenues à partir des mesures de PdS (sous mélange réactionnel). La valeur du potentiel stationnaire sous mélange réactionnel est intermédiaire entre les valeurs sous mélange O_2 -Ar, d'une part, et hydrocarbure-Ar, d'autre part. Cela n'est pas le cas pour l'ODH du propane en propène, sur systèmes V_2O_5/TiO_2 [BOI95] pour lesquels

le potentiel stationnaire est proche du niveau sous O_2 ce qui indique que la surface est oxydée. Les ordres trouvés expérimentalement dans ce cas sont 1 par rapport au propane et 0 par rapport à l'oxygène.

CONCLUSION GENERALE

La déshydrogénation oxydante de l'isobutane en isobutène a été étudiée dans le cadre de cette thèse. Les objectifs de ce travail étaient d'obtenir une bonne sélectivité en oléfine tout en maintenant une conversion correcte de l'isobutane.

Parmi les solides testés en ODH_i, les systèmes à base de chrome et de cérium (Ce-Cr-O) se sont révélés les plus performants dès les faibles températures.

Les catalyseurs obtenus par imprégnation d'un support cérine par une solution de nitrate de chrome ont conduit à de meilleurs résultats que ceux préparés par coprécipitation. Cette méthode permet, de plus, de travailler à plus faible température et de contrôler la teneur en potassium qui, en forte quantité, est nuisible à l'activité.

Pour les systèmes Ce-X-O coprécipités (X=Ni ou Cr), le rôle de l'agent précipitant (TEA ou KOH) utilisé pour la synthèse n'a pas été établi de façon précise. Il semble toutefois que les solides préparés avec la potasse soient plus performants.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour une teneur en chrome égale à 10 At. Cr. nm⁻². A 270°C et dans nos conditions expérimentales, la sélectivité en isobutène atteint 56,4% à 10,5% de conversion.

A cette température, ces performances catalytiques sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par une équipe polonaise avec des systèmes CrO_x/TiO₂ [GRA96]¹.

Par contre, à températures plus élevées, d'autres solides restent plus avantageux. C'est le cas par exemple des pyrophosphates de nickel (83% de sélectivité en isobutène à 11% de conversion, T=550°C) [TAK93]¹.

Le rendement maximum atteint pour les solides à base de chrome est de 7,5% alors qu'il n'est que de 4,5% pour les solides à base de nickel. Ces derniers sont plus difficiles à activer.

Dans le cas des systèmes Ce-Cr-O, un modèle de répartition des espèces chrome à la surface a pu être proposé. De plus, les sites actifs (ou leurs précurseurs) ont été identifiés en corrélant ce modèle (établi en fonction de la teneur en chrome) avec les résultats catalytiques.

Les conclusions auxquelles nous avons abouti sont les suivantes :

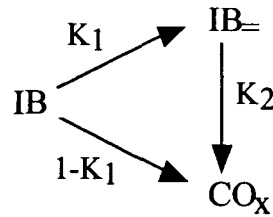
- ☛ pour des faibles taux de recouvrement en chrome ($\theta < 35\%$ environ), l'espèce présente à la surface est à l'état d'oxydation +VI. Il peut s'agir de polychromates qui, sous forme déshydratée, sont ancrés à la surface de la cérine par l'intermédiaire de liaisons Ce-O-Cr. Dans des conditions hydratées, ils peuvent se présenter sous forme de polymères entourés de molécules d'eau, sans liaison directe avec la surface. Ces polymères ont été identifiés comme étant l'espèce active (ou son précurseur) ;
- ☛ pour des valeurs de θ comprises entre 35 et 60% environ, des ions Cr^{3+} , attribués à la présence de Cr_2O_3 , sont formés parallèlement aux chromates. Les cristaux de Cr_2O_3 formés pour de telles quantités de chrome semblent assez petits et bien dispersés. Dans ces conditions, l'activité catalytique continue à croître avec l'augmentation de la teneur en chrome ajoutée, mais de façon moins rapide ;
- ☛ pour des teneurs en chrome plus élevées, le taux de recouvrement maximum est atteint (75%). Il y a alors agglomération des cristaux de Cr_2O_3 au fur et à mesure que la quantité de chrome augmente. ce phénomène est probablement responsable de la diminution de l'activité catalytique.

Des mesures de potentiel de surface, sous mélange oxygène-argon, ont permis de déterminer la nature des espèces oxygène adsorbées à la surface des solides Ce-Cr-O supportés. Entre 200 et 300°C, il s'agit de l'espèce O^- .

Sous mélange réactionnel, aucun modèle permettant d'expliquer les résultats obtenus, n'a pu être proposé. Par contre, les études réalisées ont montré que la surface des solides supportés est fortement réduite lors de la réaction catalytique, c'est-à-dire, que le nombre de sites oxydés disponibles pour la réaction est assez faible. Néanmoins, les processus de réduction et d'oxydation sont réversibles.

Enfin, une étude cinétique a été réalisée à partir de deux solides supportés : l'un à base de nickel (10Ni/Ce), l'autre à base de chrome (10Cr/Ce). Les énergies d'activation obtenues sont du même ordre de grandeur pour les deux systèmes à savoir 14 kcal/mol pour 10Ni/Ce et 16,8 kcal/mol pour 10Cr/Ce.

Le mécanisme suivant a été proposé et semble s'adapter correctement aux valeurs expérimentales obtenues :



Pour les deux solides, il apparaît que la voie de dégradation directe de l'hydrocarbure en CO_x n'est pas négligeable ($1-K_1 = 0,2-0,3$). La comparaison des valeurs de K_2 obtenues montre que, dans le cas de 10Ni/Ce, l'isobutène est dégradé en CO_x trois fois plus rapidement que pour le solide 10Cr/Ce. Ceci explique les différences de sélectivité observées. Les valeurs élevées de K_2 mettent en évidence une particularité des réactions d'ODH à savoir la grande réactivité des oléfines formées par rapport à celle des alcanes de départ. En minimisant la vitesse de dégradation de l'oléfine en CO_x , la sélectivité en alcène pourra être augmentée. Il faut donc optimiser les catalyseurs de façon à accélérer l'étape de formation des oléfines tout en limitant leur dégradation en produits d'oxydation totale. Cette amélioration pourra être obtenue en modifiant, par exemple, les propriétés acido-basiques des catalyseurs. L'amélioration des rendements en oléfine pourra aussi être obtenue en modifiant la méthode de préparation des catalyseurs Ce-Cr-O. Par exemple, l'utilisation d'acide chromique à la place de nitrate de chrome lors de la synthèse ou l'ajout de promoteurs peut être envisagée. De même, un traitement entraînant l'élimination ou l'oxydation des espèces Cr^{III} , nuisibles aux performances catalytiques, pourra permettre d'améliorer les résultats.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [AI76] M. Ai, Bull. Chem. Soc. Jap., 49 (1976) 1328
- [AI86] M. Ai, J. Catal. 101 (1986), 389
- [ARS79] J. Arsene, J. Lopitiaux, M. Drifford, M. Lenglet, Phys. Stat. Sol., 52, (1979) 111
- [ASA86] Asahi Chemical JP Patent 063145249-A (1986)
- [ASA89] Asahi Kasei Kogyo US Patent 5191116-A (1989)
- [ASA89]² Asahi Chemical JP Patent 02042033-A (1989)
- [ASS72] S. Van Assche : Thèse n° 334, Lille 1972
- [AU96] C.T. Au, W.D. Zhang, and H.L. Wan, Catal. Lett. 37 (1996) 241
- [BAE95] Baerns DE Patent 19530454-A1 (1995)
- [BAR78] Y. Barbaux : Thèse n° 425, Lille 1978
- [BAR79] Y. Barbaux, L.R. Le Coustumer, A. Carette, J.P. Bonnelle, J. Chem. Research (S), (1979) 48
- [BAR92] P. Barthe, G. Blanchard (Rhône Poulenc Chimie), EP 479692, 1992
- [BEL92] G. Bellussi, G. Centi, S. Perathoner, and F. Trifiro, Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., 37-4 (1992) 1242
- [BLU92] P.R. Blum, M. A. Pepera (Standard Oil Co.), EP 518548, 1992
- [BOI95] N. Boisdron, A. Monnier, L. Jalowiecki-Duhamel, and Y. Barbaux, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91, (1995) 2899
- [BON83] J.P. Bonnelle, B. Delmon and E. Derouane, « *Surface Properties and Catalysis by Non-Metals* », D. Reidel Publishing compagny, Serie C. Mathematical and Physical Sciences No. 105 (1983) 237
- [BRA88] J.F. Brazdil, A.T. Guttman, and R.K. Grasselli, EP 337028 (1988, to Standard Oil)
- [BRE92] W.H. Brendley, S. Petrosius, J. Krzysztow, G. Grunewald, R.S. Drago, EP Patent 0520779-A2 (1992, Röhm & Haas Co.)
- [CAI85] J.H. Mc Cain, US Patent 4524236 (1985)
- [CAI88] J.H. Mc Cain, S. W. Kaiser, G.L. O'Connor (Union Carbide Corp.), EP 294845, 1988

- [CAL63] J.L. Callahan and R.K. Grasselli, *Catal. Lett.*, 23 (1963) 755
- [CAR78] A. Carette : Thèse n° 673, Lille 1978
- [CAT93] *Catal. Today*, Special issue (G. Centi Ed.) 16 (1993) 1
- [CAV94] F. Cavani and F. Trifiro, *Catalysis : Selective Oxidations of C₄ Paraffins*, Specialist Period. Report (The Royal Society of Chemistry Eds.) 11 (1994) 246
- [CAV95] F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifiro, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Iezzi, A. Santucci, and G. Del Piero, *J. Catal.*, 158 (1995) 236
- [CAV96] F. Cavani, C. Comuzzi, G. Dolcetti, E. Etienne, R.G. Finke, G. Sella, F. Trifiro, and A. Trovarelli, *J. Catal.*, 160 (1996) 317
- [CEN88]¹ G. Centi, F. Trifiro, J.R. Ebner, and V.M. Franchetti, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 55
- [CEN88]² G. Centi and F. Trifiro, *Catal. Today* 3 (1988) 151
- [CEN90] G. Centi and F. Trifiro, *Cat. Sci. Techn.*, Tokyo (1990) 225
- [CHA87] M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung and H.H. Kung, *J. Catal.* 105 (1987) 483
- [CHA88] M.A. Chaar, D. Patel, and H.H. Kung, *J. Catal.* 109 (1988) 463
- [CHE82] M. Che, and A.J. Tench, *Adv. Catal.*, 31 (1982) 77
- [CIM76] A. Cimino, B. A. De Angelis, A. Luchetti, and G. Minelli, *J. Catal.* 45 (1976) 316
- [COM96] C. Comuzzi, G. Dolcetti, A. Trovarelli, F. Cavani, F. Trifiro, J. Llorca, and R.G. Finke, *Catal. Lett.*, 36 (1996) 75
- [CON93] P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto and J. Pérez-Pariente, *Catal. Lett.*, 19 (1993) 333
- [CON96] P. Concepcion, A. Corma, J.M. Lopez Nieto and J. Pérez-Pariente, *Appl. Catal. A*. 143 (1996) 17
- [COR93] A. Corma, J.M. Lopez Nieto, N. Parades and M. Pérez, *Appl. Catal. A*, 97 (1993) 159
- [DAH91] I.M. Dahl, K. Grande, K-J. Jens, E. Rytter, and A. Slagtem, *Appl. Catal.*, 77 (1991) 163
- [EAS84] A.D. Eastman and J.B. Kimble, US Patent 4450313 (1984)
- [EAS85] A.D. Eastman, J.P. Guillory, C.F. Cook, and J.B. Kimble, US Patent 4497971 (1985)
- [ELF96]¹ Elf Atochem (1996)

- [ELF96]² Elf Atochem FR Patent 9614813 (1996)
- [ELF96]³ Elf Atochem FR Patent 9605260 (1996)
- [EON94]¹ J.G. Eon, R. Olier and J.C. Volta, *J. Catal.*, 145 (1994) 318
- [EON94]² J.G. Eon, P.G. Pries de Oliveira, F. Lefebvre and J.C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82 (1994) 83
- [ESP92] J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Caballero, J Garcia, and G. Munuera, *J. Catal.*, 136 (1992) 415
- [FLI66] D.L. Flint, W.D. Schaeffer (Union Oil Comp. Of California), US Patent 3293290, 19966
- [FRE33] F.E. Frey, and W.F. Huppke, *Ind. Eng. Chem.* 25 (1933) 54
- [GAO94] X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo, and B. Delmon, *J. Catal.* 148 (1994) 56
- [GAO94]² X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, and X. Guo, *Appl. Catal.*, 114 (1994) 197
- [GRA95] R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Sloczynski, J. Stoch, and K. Wcislo, *Appl. Catal. A*, 125 (1995) 129
- [GRA96]¹ R. Grabowski, B. Grzybowska, J. Sloczynski and K. Wcislo, *Appl. Catal. A* 144 (1996) 335.
- [GRA96]² R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Sloczynski and K. Wcislo, *Catal. Lett.*, vol. 57, n°1 (1996) 127
- [GRI82] J. Grimblot, E. Payen and J. P. Bonnelle, « J. B. Good-enough-Proceedings of Climax fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum (H. F. Barry and P. C. H. Mitchell eds.) Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan, (1982) 123
- [GRZ79]¹ B. Grzybowska, and A. Masurkiewicz, *Bull. Acad. Polonaise des Sc.*24, 2 (1979) 149
- [GRZ79]² B. Grzybowska, and A. Masurkiewicz, *Bull. Acad. Sci. Ser. Sci. Chim.* 27 (1979) 141
- [GRZ85] B. Grzybowska, A. Masurkiewicz, and J. Sloczynski, *Appl. Catal.* 13 (1985) 223
- [GRZ94] B. Grzybowska, P. Mekss, R. Grabowski, K. Wcislo, Y. Barbaux, and L. Gengembre, *Stu. Surf. Sci. Catal.* 82 (1994) 151
- [GRZ95] B. Grzybowska-Swierkosz and J. Haber, *Catalysis*, Annual Reports on the Progress in Chemistry, Section C Physical Chem., Royal Soc. Chem. Cambridge Eds., 91 (1995) 395

- [GRZ97] B. Grzybowska-Swierkosz, F. Trifiro and J.C. Vedrine, Special issue, Appl. Catal. 157, n°1-2 (1997)
- [GUT88] A.T. Guttman, R.K. Grasselli, and J.F. Brazdil, US Patent 4746641, 4788317 (1988, to Standard Oil) ; J.P. Bartek and A.T. Guttman, US Patent 4797381 (1989, to standard Oil) ; D.D. Suresh, US Patent 5049692, (1991, to Mistubishi Kasei Co.)
- [HAN92] Y. Han, Z. Zou, H. Lu, and C. HUI, Chem. Abstr. 115 (1992) 256685
- [HAR70] N. Harris, D. Naden, and W.L. Wood, GB Patent 1340891 to Power-Gaz Corp. Ltd. and Imperial Chemical Industries Ltd. (1970)
- [HAR78] H.F. Hardman, US Patent 4131631 (1978, Standard Oil)
- [HAR86] P.G. Harreson, and A. Argent, EP Patent 0189282-A1 to BP Chemical Ltd. (1986)
- [HAR88] F.D. Hardcastle and I.E. Wachs, J. Mol. Cat., 46 (1998) 173
- [HIR86]¹ T. Hirano, Appl. Catal., 26 (1986) 65
- [HIR86]² T. Hirano, Appl. Catal., 26 (1986) 81
- [HOD85] B.K. Hodnett, Catal. Rev. -Sci. Eng., 27 (1985) 373
- [HUA89] Z. Huang, J. Yang, and G. Zhang, Chem. Abstr. 110 (1989) 154918
- [HUF93] M. Huff and L.D. Schmidt, J. Phys. Chem., 97 (1993) 11815
- [HUF94] M. Huff and L.D. Schmidt, J. Catal., 149 (1994) 127
- [HUF95] M. Huff and D. Schmidt, J. Catal., 155 (1995) 82
- [HUT91] G.J. Hutchings, Appl. Catal., 71 (1991) 1
- [IAN84] A. Iannibello, S. Marengo, P. Tittarelli, G. Morelli, and A. Zecchina, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 80 (1984) 2209
- [IME88] B. Imelik and J.C. Védrine, *Les techniques physiques d'étude des catalyseurs* (Technip. Ed.) 1988
- [JAL95] L. Jalowiecki-Duhamel, A. Monnier, Y. Barbaux and G. Hecquet, Vth European Workshop Meeting on Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Berlin (nov. 1995)
- [JI94] L. Ji, J. Liu, C. Liu, X. Chen, Appl. Catal. A. 114 (1994) 207
- [KEA55] K.K. Kearby, Catalysis (P.H. Emmett, ED.), Reinhold, New York, 3 (1955) 453
- [KHO86] S. Khoobiar and A.J. Shapiro, US Patent 4609502 (1986, Halcon SD Group)

- [KIM89] Y.C. Kim, W. Ueda, Y. Moro-Oka, Chem. Lett. (1989) 2173
- [KIM91] Y.C. Kim, W. Ueda, Y. Moro-Oka, Appl. Catal. 70 (1991) 175
- [KIM92] D.S. Kim, J. M. Tatibouet, and I. E. Wachs, J. Catal., 136, (1992) 209
- [KIT91] M. Kitson (BP Chemicals Ltd), EP 407901, 1991
- [KNO74] W.R. Knox, K.M. Taylor, and G.M. Tullman, US Patent 3833638 (1974) (Monsanto)
- [KOM88] T. Komatsu, Y. Uragami, and K. Otsuka, Chem. Lett., 6 (1988) 1903
- [KRI81] H. Krieger, L.S. Kirch (Roehm et Haas Co.), US Patent 4260822, 1978
- [KRY93] O.V. Krylov, « Catalytic reactions of partial methane oxidation », Catalysis Today, Vol. 18, No. 3 (1993)
- [KUN94] H.H. Kung, *Oxydative Dehydrogenation of Light (C₂ to C₄) Alkanes*, Advances in Catal. 40 (1994)
- [LAM94] C. Lamonier-Dulongpont : Thèse n° 1304, Lille 1994
- [LEC75] L.R. Le Coustumer, J. P. Bonnelle, J. P. Beaufile ; J. Chimie Physique, 6 (1975) 756
- [LEC77] L.C. Le Coustumer, J. P. Bonnelle, J. Loriers et F. Clerc, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 285- C (1977) 49
- [LEE74] E.H. Lee, Catal. Rev. 8 (1974) 285 plus les références à l'intérieur
- [LIN94] T. Lindblad, B. Rebenstorf, Z.G. Yan and S.L.T. Andersson, Appl. Catal. A, 112 (1994) 187
- [LUN90] J.H. Lunsford, Catal. Today, 6 (1990) 235
- [LYS92] N.N. Lysosa, D.N. Tmenov, and V.P. Luk'yanenko, J. Appl. Chem., 68-8 (1992) 1848
- [MAG92] A.J. Magistro, US Patent 5087791 (1992)
- [MAM92] E.A. Mamedov, V.P. Vislovskii, R.M. Talyshinskii, and R.G. Rizayev, Stud. Stu. Surf. Sci. Catal., 72 (1992) 379
- [MAM95] E.A. Mamedov and V. Cortés Corberan, *Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks*, Appl. Catal., A 127 (1995) 1
- [MAT89] J. Matsui, T. Sodesawa, and F. Nozaki, Appl. Catal., 51 (1989) 203

- [MAT94] I. Mastuura and N. Kimura, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82 (1994) 271
- [MAZ91] C. Mazzochia, C. Aboumrad, C. Diagne, E. Tempesti, J. M. Herrmann and G. Thomas, *Catalysis Letters*, 10 (1991) 181
- [MAZ93] C. Mazzocchia, R. Anouchinski, A. Kaddouri, M. Sautel, and G. Thomas, *J. Therm. Analysis*, 40 (1993) 1253
- [MER91] M. Merzoucki, Thèse UTC, 1991
- [MIC93] P.M. Michalakos, M.C. Kung, I. Jahan, and H.H. Kung, *J. Catal.*, 140 (1993) 226
- [MIH88] A. Mihajlova, A. Andreev, D. Shopov, and R. Dimitrova, *Appl. Catal.*, 40 (1988) 247
- [MIR92] S.R. Mirzabekova, A.K. Mamedov, O.V. Krylov, *Izv. Akad. NauK. Ser. Kim.*, 5 (1992) 1230
- [MIT89] Mitsubishi Rayon JP Patent 03020237-A (1989)
- [MIT90] Mitsubishi Rayon JP Patent 04059739-A (1990)
- [MIT92]¹ Mitsubishi Kasei JP Patent 06172250 (1992)
- [MIT92]² Mitsui Toatsu JP Patent 05213799-A (1992)
- [MIT93] Mitsubishi Kasei, EP 0608838 A2, 1993
- [MIZ95] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *Appl. Catal. A* 128 (1995) 165
- [MIZ96] N. Mizuno, D-J. Suh, *Appl. Catal. A*, 146 (1996) 249
- [MON95] A. Monnier, Thèse n°1551, Lille 1995
- [MOR89] E. Morales, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 118 (1989) 255
- [MOR94] Y. Moro-Oka et W. Ueda, *Catalysis : Partial Oxidation and Ammoxidation of Propane : Catalysts and Processes*, Specialist Period. Report (The Royal Society of Chemistry Eds.) 11 (1994) 223
- [MUR90] Y. Murakami, K. Ostuska, Y. Wada and A. Morikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 340
- [NIP71] Nippon Shokubai, Fr 2093773 (1971), et 2222349 (1974)
- [NIP92] Nippon Shokubai JP Patent 05331085 (1992)
- [NIP94] Nippon Shokubai US Patent 5329043 (1994)
- [NOR88] Northwestern University US Patent 4777319 (1988)

- [OGO75] I. Ogonowski, J. Hanuza, Jezowska-Trzebratowska, and J. Wrzyszc, J. Catal. 39 (1975) 161
- [OLI94] P. Olivera-Pastor, J. Maza-Rodriguez, A. Jimenez-Lopez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, and J. L. G. Fierro, Stud. Stu. Surf. Sci. Catal.,82 (1994) 103
- [PAU96] S. Paul, Thèse UTC (1996)
- [PEP85] M.A. Pepera, J.L. Callahan, M.J. Desmond, E.C. Milberger, P.R. Blum, and J. Bremer, J.A.C.S., 107 (1985) 4883
- [PER95] N. Perrin, H. Pernot, M. Gubelmann and J-C. Volta, IInd European Congress : Europacat II, Maastricht (sept. 1995)
- [PRE96] M. Prevost, Y. Barbaux, L. Gengembre and B. Grzybowska, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92 (24) (1996) 5103
- [PRI92] P.G. Pries de Oliveira, J.G. Eon and J.C. Volta, J. Catal., 137 (1992) 257
- [RAH95] A. Rahman, M. H. Mohamed, M. Ahmed, A. M. Aitani, Appl. Catal., A 121, (1995) 203
- [RAM89] R. Ramachandran, V.A. Malik, D.L. Mac Lean, and D.P. Satchell, Jr., US Patent 4870201 (1989, BOC)
- [RAM90] R. Ramachandran, M.J. Andrecovich, D.L. Mac Lean, and D.P. Satchell, Jr., US Patent 4943650 (1990, BOC)
- [RES94] D.E. Resasco, B.K. Marcus, C.S. Huang, and V.A. Durante, J. Catal., 146 (1994) 40
- [RIC88] M. Richter, P. Reich, and G. Öhlmann, J. Mol. Cat. 46 (1988) 79
- [ROH81] Rohm & Haas US Patent 4260822 (1981)
- [ROH92] Rohm & Haas EP Patent 600333-A1 (1992)
- [ROM93] M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand and L. Hilaire, Surf. and Interface Analysis, vol. 20, (1993) 508
- [ROY96] M. Roy, M. Gubelmann-Bonneau, H. Ponceblanc and J-C. Volta, Catal. Letters 42, (1996) 93
- [RUE94] F. Rueda, J. Mendialdua, A. Rodriguez, R. Casanova, Y. Barbaux, L. Gengembre, L. Jalowiecki and D. Bouqueniaux, Surf. and Interface Analysis, 21, (1994) 659
- [SAM90] D.S.H. Sam, V. Soenen, and J.C. Volta, J. Catal.123 (1990) 417

- [SCH92] M. Schraml-Marth, A. Wokaum, H.E. Curry-Hiyde, and A. Baiker, *J. Catal.* 133 (1992) 415
- [SCO76] J.H. Scofield, *J. of Electr. Spectro.* 8 (1976) 129
- [SES90] K. Seshan, H.M. Swaan, R.H.H. Smits, J.G. Van Ommen, and J.R.H. Ross, in « New Developments in Selective oxidation » (G. Centi and F. Trifiro, Eds.), Elsevier, Amsterdam (1990) 505
- [SHY88] J.Z. Shyu, W.H. Weber and H.S. Gandhi, *J. Phys. Chem.* 92 (17), (1988) 4964
- [SOH89] M.P. Sohier, Thèse Lille 1989
- [SOH92] M.P. Sohier, G. Wrobel, J. P. Bonnelle and J. P. Marcq, *Appl. Catal., A* 84 (1992) 169
- [STA92] Standard Oil US Patent 5306858-A (1992)
- [SMI91] R.H.H. Smits, K. Seshan, J.R.H. Ross, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991) 558
- [SUM89] Sumitomo Chemicals EP Patent 418657-A (1989)
- [SUM92] Sumitomo Chemicals EP Patent 557790-A2 (1992)
- [SUM93] Sumitomo Chemicals JP Patent 07010782-A (1993)
- [SUM95] Sumitomo Chemicals JP Patent 09020700-A (1995)
- [SWA92] H. Swaan, A. Toedes, K. Seshan, J.G. Van Ommen, and J.R.H. Ross, *Catal. Today* 13 (1992) 629
- [TAK93]¹ Y. Takita, K. Kurosaki, Y. Mizuhara, and T. Ishihara, *Chem. Lett.* (1993) 335
- [TAK93]² Y. Takita, U. Toshiaki, K. Okusako, N. Miura, and K. Nagai, EP Patent 0557790-A2 (1993, Sumitomo Chemical Co. Ltd.)
- [TES93] L. Tessier, Thèse UTC, 1993
- [THO78] E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, and P.H. Kasai, *J. Catal.* 52 (1978) 116
- [TOM75] E. Tomezsko, US Patent 3784485 (1975)
- [UED95] W. Ueda and Y. Suzuki, *Chem. Lett.* (1995) 541
- [USH88] S.B. Ushkov, Z.G. Osipova, V.D. Sokolovskii, and S.V. Ketchik, *Kinet. Catal.*, (1988) 195
- [VEL90] O.J. Velle, A. Andersen, and K.J. Jens, *Catal. Today* 6 (1990) 567

- [VUU90] M.A. Vuurman, D.J. Stufkens, A. Oskam, J.A. Moulijn, and F. Kapteijn, *J. Mol. Cat.*, 60 (1990) 83
- [VUU92] M.A. Vuurman and I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5008
- [VUU93]¹ M.A. Vuurman, I.E. Wachs, D.J. Stufkens, and A. Oskam, *J. Mol. Cat.* 80 (1993) 209
- [VUU93]² M.A. Vuurman, F.D. Hardcastle, and I.E. Wachs, *J. Mol. Cat.*, 84 (1993) 193
- [WAN95] D. Wang, M. P. Rosynek, and J. H. Lunsford, *J. Catal.* 151 (1995) 155
- [WRO83] G. Wrobel-Caillieret, Thèse n° 570, Lille 1983
- [WRO92] G. Wrobel, M. P. Sohier, A. D'Huysser, J. P. Bonnelle and J. P. Marcq, *Appl. Catal.*, A 101 (1992) 741
- [YOO94] Y.S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, and Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* (1994) 1635
- [YOO95] Y.S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro-Oka, and K.W. Lee, *Catal. Today*, 24 (1995) 327
- [ZAK86] M.I. Zaky, N. E. Fouad, J. Leyrer and H. Knözinger, *Appl. Catal.*, 21 (1986) 359
- [ZAZ96] V.A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch, I.V. Bacherikova, G.A. Komashko, and A.I. Pyatnitskaya, *Appl. Catal. A*, 134 (1996) 225
- [ZHA94]¹ W-D. Zhang, X-P. Zhou, D-L. Tang, H-L. Wan, and K.R. Tsai, *Catal. Lett.* 23 (1994) 103
- [ZHA94]² W-D. Zhang, D-L. Tang, X-P. Zhou, H-L. Wan, and K.R. Tsai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994)

ANNEXES

Annexe 1 : Techniques de caractérisation utilisées

Composition massique

Les pourcentages massiques des différents éléments composant les catalyseurs ont été effectués au service central d'analyses du C.N.R.S. à Vernaison (Rhône), par technique I.C.P.A.E.S. (Inductive coupling plasma atomic emission spectroscopy).

Mesure de la surface spécifique (méthode BET)

La mesure de la quantité d'un gaz inerte physisorbé par la surface d'un solide permet de calculer son aire spécifique (m^2/g). La méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz correspondant à la monocouche. Les surfaces spécifiques des solides calcinés sont déterminées à l'aide d'un appareil Quantasorb Junior (Ankersmit). L'échantillon disposé dans une cellule de verre en U est tout d'abord dégazé à 120°C pendant 30 minutes environ sous flux d'azote de pureté N45 (99,995%).

Après refroidissement, on procède à la physisorption par un mélange gazeux composé de gaz adsorbant (30% d'azote) et de gaz porteur inerte (70% d'hélium).

L'adsorption et la désorption se produisent respectivement lorsque la cellule contenant l'échantillon est immergée, puis retirée d'un dewar rempli d'azote liquide. Ces deux processus sont suivis en mesurant la conductivité thermique du flux gazeux résultant des changements de concentration d'adsorbat.

L'aire des pics obtenus est proportionnelle à la quantité d'azote retenue à la surface, puis désorbée lors de la remontée en température de l'échantillon. Sachant que dans le cas de la physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide (-196°C), la surface occupée par une molécule d'azote est estimée à $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, le nombre de molécule adsorbée peut être évalué pour déterminer l'aire spécifique.

Diffraction des rayons X (DRX)

L'appareillage utilisé est un diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur secondaire, dont la tension est ajustée à 50kV (35 mA).

Les mesures ont toutes été effectuées sous air, à température ambiante.

L'échantillon est déposé sur la partie dépolie d'une plaque de verre placée sur un porte échantillon tournant afin d'éviter d'éventuelles orientations préférentielles.

Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le faisceau diffracté est détecté par un compteur à scintillations. A un angle θ de diffraction, correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre.

Les enregistrements sont effectués avec un pas de mesure de $0,02^\circ$, un domaine de 2θ allant de 20 à 70° et un temps d'intégration généralement égal à 10 secondes, ces conditions permettent d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été utilisée pour déterminer les compositions atomiques ou massiques de surface.

Les atomes, soumis à une irradiation de photons dans le domaine des rayons X, ont une certaine probabilité d'absorber un photon et d'émettre un électron. La spectroscopie électronique repose sur ce phénomène. La matière à analyser est bombardée par une source de photons monoénergétiques ($h\nu$). Les électrons émis sont alors recueillis et leurs énergies cinétiques mesurées.

Le spectromètre utilisé est un modèle Leybold Hereaus LHS10 dont la source de rayons X est la raie K_{α} de l'aluminium à 1486,6 eV. Les échantillons sont broyés et pressés sur un support en cuivre recouvert par de l'indium.

Le calcul des énergies de liaison des éléments présents dans l'échantillon passe par l'énergie de liaison d'un élément R de référence. Dans notre cas, c'est l'énergie du photopic

Ce3d_{3/2} du cérium à 916,7 eV qui sert d'étalon interne pour tous les systèmes à base de cérium.

Les stoechiométries sont calculées à partir des mesures de l'intensité I des pics grâce à la formule ci-dessous établie pour un mode E₀=50 : $\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \times \left(\frac{E_{CB}}{E_{CA}} \right)^{-0,23} \times \frac{\sigma_B}{\sigma_A}$, où σ représente la section efficace (déterminée d'après les tables de Scofield [SCO76]) et E_c l'énergie cinétique.

Ces stoechiométries sont relatives. Nous avons choisi de les référencer au cérium (Ce3d_{3/2}).

Les différentes sections efficaces utilisées sont reportées dans le tableau suivant :

i	Cr2p	Ce3d	Ni2p
σ _i	11,67	51,62	21,18

Spectroscopie de rétrodiffusion ionique (ISS)

Cette technique consiste à bombarder la surface d'un solide à l'aide d'un faisceau d'ions monoénergétiques (en général des ions de gaz rares) et à effectuer l'analyse en énergie de ces ions rétrodiffusés dans une direction donnée. Cette technique est appelée ISS (ion scattering spectroscopy) ou encore LEIS (low energy ion scattering) car l'énergie des ions primaires est relativement faible (200-2000eV).

La caractéristique principale de l'ISS réside dans son extrême sensibilité à la toute première couche du solide.

Le taux de recouvrement, θ , de la surface en chrome ou en nickel peut être obtenu à partir des résultats d'ISS. Pour le chrome, il est calculé selon la formule suivante :

$$\theta = \frac{I_{Cr}/\sigma_{Cr}}{I_{Cr}/\sigma_{Cr} + I_{Ce}/\sigma_{Ce} + I_K/\sigma_K}, \text{ où } \sigma_{Cr}, \sigma_{Ce}, \text{ et } \sigma_K \text{ représentent les sections de diffusion}$$

et sont respectivement égales à 5,405, 11,05 et 4.314 barns et où les intensités sont déterminées par ISS. Pour calculer θ pour le nickel, il suffit de remplacer les données

concernant le chrome par celles du nickel avec $\sigma_{Ni}=6,191$ barns.

Les analyses ISS et SPX sont effectuées sur le même appareil (Leybold Hereaus LHS10).

Reactivité : Potentiel de surface

La technique du potentiel de surface (PdS) a été mise au point au laboratoire par Yolande Barbaux lors de sa thèse en 1978 [BAR78].

Définitions

Travail d'extraction

Le travail d'extraction W représente la différence de potentiel électrochimique entre l'intérieur d'une phase et un point extérieur situé près de la surface.

Il peut s'exprimer de la façon suivante : $W = -eV_e - \bar{\mu}$ (1)

avec V_e le potentiel électrostatique au voisinage de la surface, à l'extérieur de la phase et $\bar{\mu}$, le potentiel électrochimique des électrons à l'intérieur de la phase.

Potentiel de surface

Le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$, défini précédemment est égal à $\mu - eV_i$ avec :

μ : potentiel chimique interne des électrons ;

V_i : potentiel électrique interne.

D'après l'équation (1), on a donc : $W = -e(V_e - V_i) - \mu$. Dans cette relation, $V_e - V_i$ représente le potentiel de surface, c'est-à-dire, la barrière de potentiel des phases.

Potentiel de Volta

Prenons un condensateur dans lequel chaque armature est constituée d'un solide différent. Le travail d'extraction de chaque armature sera le suivant :

$$W_1 = -(eV_{e1} + \bar{\mu}_1)$$

$$W_2 = -(eV_{e2} + \bar{\mu}_2).$$

A l'équilibre thermodynamique, l'égalité $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$ est vérifiée. Cette condition impose la

relation suivante : $W_1 - W_2 = -e(V_{e1} - V_{e2})$. La différence de potentiel ($V_{e1} - V_{e2}$) est appelée potentiel de Volta. Lors des phénomènes d'adsorption ou de désorption sur l'un des solides constituant une des « électrodes », la variation du potentiel de surface (PdS) est égale à la variation du potentiel de Volta dans le cas où le travail d'extraction de l'autre « électrode » reste constant.

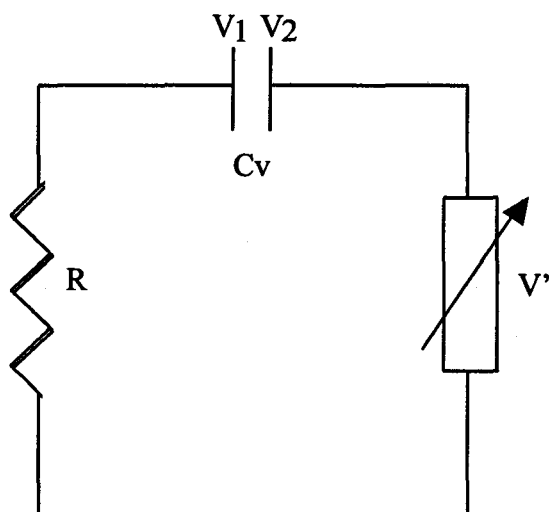
Sources de variation du potentiel de Volta

Toute modification des potentiels à l'intérieur et à l'extérieur de la phase provoquera une variation du potentiel de Volta. En catalyse, lorsque des molécules s'adsorbent, se désorbent ou se transforment, elles peuvent modifier la répartition électronique entre le réseau et la surface du catalyseur ; elles influent également sur la structure dipolaire inhérente à la surface. Il y aura donc généralement variation du potentiel de Volta.

Mesures du potentiel de Volta

Pour la mesure du potentiel de Volta, la méthode du condensateur vibrant a été utilisée.

Le principe est le suivant : on intercale entre les deux solides (l'un étant le matériau à étudier, l'autre un matériau dont le travail d'extraction reste constant dans les conditions opératoires utilisées) dont on veut mesurer la différence de potentiel de Volta, une force électromotrice V' selon le schéma suivant :



Cv : Condensateur vibrant
V1 : Armature vibrante (référence)
V2 : Armature fixe (échantillon)
V' : Tension continue ajustable
R : Résistance

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

$$Q = C[(V_1 - V_2) + V'].$$

Lorsque l'électrode de référence vibre, la capacité et la charge varient périodiquement, produisant ainsi un courant alternatif détecté aux bornes de la résistance. V' est une force électromotrice 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 $V' = V_1 - V_2$.

Ce système permet la mesure en continu de la différence de potentiel de Volta.

Le signe du potentiel expérimental sera pris comme la différence de potentiel entre l'électrode de référence et celui de l'électrode de mesure. Les variations de ce potentiel expérimental sont donc égales, au signe près, à celles du potentiel de surface.

Montage

Le montage expérimental est le même que celui utilisé par Y. Barbaux [BAR78].

Les électrodes étant en position verticale, il est nécessaire de fixer les échantillons sur l'électrode de mesure recouverte d'une feuille d'or. Cette opération est réalisée en étalant sur la feuille d'or, chauffée à 80°C, une émulsion solide - alcool isoamylique tertiaire (2-méthyl-2-butanol). Ce dernier se vaporise très rapidement et maintient le solide sur l'électrode.

La température de l'électrode de mesure est mesurée par l'intermédiaire d'un thermocouple relié à un régulateur.

L'autre électrode est l'électrode de référence. Elle est en graphite et vibre sous l'action d'un haut-parleur.

Les deux armatures ainsi constituées, sont parallèles et distantes de 1 mm environ.

Après avoir déposé l'échantillon à analyser, une cloche en acier inoxydable permet d'isoler les électrodes de l'extérieur. Un mélange gazeux, dont le débit et la composition peuvent être modifiés facilement, est alors envoyé sous cette cloche.

Les mesures sont déterminées à ± 10 mV près (en moyenne).

Chaque échantillon est préalablement balayé pendant une nuit à 450°C par un mélange oxygène-argon, afin de purifier la surface avant le début des analyses.

Spectroscopie électronique UV-Visible-Reflectance-Diffuse

La spectroscopie électronique concerne les sauts des électrons de valence des ions entre orbitales moléculaires.

Dans la mesure où nos catalyseurs sont des poudres opaques, peu transparentes, nous avons opéré par réflexion. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent : la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux constituant le lit agissent comme un miroir, et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement, l'intensité diffusée I sera plus faible que l'intensité incidente I_0 . De plus, le détecteur ne reçoit qu'une faible partie du rayonnement diffusé I . La mesure de I devient alors délicate et une sphère d'intégration doit être employée. Cette sphère recouverte intérieurement d'un matériau hautement diffusant et peu absorbant réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de I arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui d'un composé standard (blanc dans un grand domaine de longueur d'onde), l'intensité I_0 étant envoyé alternativement sur l'échantillon et sur la référence.

Les mesures ont été effectuées au laboratoire de Chimie Industrielle de Bologne du Pr. F. Trifiro.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 19 équipé d'une sphère d'intégration de 60mm. Les échantillons sont contenus dans une cellule en quartz Suprasil. Le pourcentage de réflexion est comparé à celui d'un composé standard (kodak). Les analyses ont été réalisées à température ambiante. La fiabilité des mesures est assuré par le constructeur pour des longueurs d'ondes supérieures à 230 nm environ.

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman comme la spectroscopie infrarouge donne accès aux niveaux rotationnels et vibrationnels de la molécule. Elle est complémentaire de la spectroscopie infrarouge puisque les règles de sélection sont différentes et permet de détecter les vibrations de l'adsorbat dans des domaines où l'adsorbant n'est pas transparent au rayonnement infrarouge.

Considérons une molécule soumise à une radiation électromagnétique de fréquence ν_0 , que l'on appelle radiation excitatrice et que l'on peut choisir dans un domaine s'étendant du proche UV au proche IR. Les photons constituant cette radiation peuvent être adsorbés si leur énergie $E_0 = h\nu_0$ correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité de la molécule. Les photons peuvent être diffusés sans changement de fréquence (effet Rayleigh) ou diffusés avec changement de fréquence (effet Raman).

Un spectromètre Raman se compose, de façon schématique, d'une source laser, d'un compartiment porte-échantillon, d'un triple monochromateur utilisés pour séparer les fréquences diffusées (proches de ν_0) et d'un détecteur CCD [IME88].

Les analyses en Raman ont été effectuées à l'Université d'Artois sur un appareil Dylor XY 800 ($\nu_0 = 514,50 \text{ nm}$; puissance du laser = 20 mW ; puissance arrivant sur l'échantillon = 1-2 mW, résolution : 2 cm^{-1}). Le volume analysé est $1 \mu\text{m}^3$ environ.

Annexe 2 : Caractérisation des solides après test catalytique

A. Systèmes Ce-Cr-O

Un oxyde mixte de cérium et de chrome CeCr_1 ($\text{Cr/Ce}=1$), synthétisé par coprécipitation dans la potasse, est introduit sans dilution dans le réacteur ($0,6 \text{ cm}^3$ de catalyseur pur) afin de permettre la récupération du catalyseur après test. Après refroidissement sous flux d'inerte (azote), le réacteur est déchargé rapidement pour éviter l'oxydation à l'air du catalyseur.

La surface spécifique du catalyseur est mesurée et reste identique à celle trouvée avant test, c'est-à-dire $20 \text{ m}^2/\text{g}$ environ.

Les analyses XPS de cet échantillon n'ont révélées aucune réduction de la cériine après test. Cependant, un léger déplacement des pics est observé. Ce dernier s'accroît avec le temps d'analyse XPS. Le profil est toutefois conservé avec le temps.

La réduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} est observée, après test, sur le niveau $\text{Cr}_{2p3/2}$ du chrome. Il est raisonnable de penser qu'un refroidissement sous mélange oxygène-azote (avant récupération du solide après réaction) aurait permis la réoxydation du catalyseur et la détection d'espèces Cr^{6+} . En effet, la réversibilité des phénomènes d'oxydation et de réduction a été observée lors des mesures de potentiel de surface .

Du point de vue quantitatif, aucune modification de la concentration superficielle n'a été observée après réaction. En effet, le rapport Cr/Ce de surface (XPS) est conservé après test.

	Cata. avant test	Cata. après test
Cr/Ce (XPS)	0,36	0,37
Espèces	$1/3 \text{ Cr}^{6+} ; 2/3 \text{ Cr}^{3+}$	Cr^{3+}

Aucune différence n'est apparue entre les spectres obtenus, par DRX, avant et après test catalytique.

B. Systèmes Ce-Ni-O

Les conditions expérimentales du test catalytique utilisé dans ce travail ne permettent pas l'analyse du solide après réaction catalytique dans la mesure où :

- les quantités de catalyseur introduit dans le réacteur sont faibles : $0,2 \text{ cm}^3$;
- le catalyseur est dilué avec $0,4 \text{ cm}^3$ de carborundum de granulométrie proche de celle du catalyseur de sorte qu'il est impossible de les séparer après test.

Une expérience particulière a été réalisée : un oxyde mixte de cérium et de nickel $\text{CeNi}_{0,5}$ ($\text{Ni/Ce}=0,5$; aire spécifique égale à $37,7 \text{ m}^2/\text{g}$, calciné à 650°C sous air pendant 15 heures), synthétisé par coprécipitation [P(K)], a été introduit sans dilution dans le réacteur ($0,6 \text{ cm}^3$ de catalyseur pur) pour permettre sa récupération après test.

Après réaction catalytique en ODHi, le réacteur a été refroidi sous flux d'azote uniquement (l'isobutane et l'oxygène coupés en même temps).

Après tamisage, le catalyseur pur a été récupéré très rapidement afin de minimiser les contacts à l'air.

L'aire spécifique du catalyseur testé a été mesurée. La valeur obtenue est du même ordre de grandeur que celle mesurée avant catalyse ($37,7 \text{ m}^2/\text{g}$ avant test et $33,3 \text{ m}^2/\text{g}$ après test).

Le rapport atomique massique Ni/Ce n'est pas affecté ($\text{Ni/Ce}=0,53$ avant et après réaction).

Les spectres DRX, obtenus avec les solides frais et testé ne diffèrent que par la présence de carborundum résiduel dans le catalyseur testé.

Dans le tableau suivant sont regroupés les résultats obtenus, par XPS et ISS, pour les solides frais et testé. Le niveau $\text{Ce}3d_{3/2}$ du cérium a été utilisé comme référence pour les solides mixtes comme cela l'a déjà été pratiqué dans la littérature [LAM94].

La comparaison des résultats obtenus avec le catalyseur frais et le catalyseur testé, montre qu'il y a conservation des rapports atomiques Ni/Ce de surface. La composition globale de la surface n'a donc pas été modifiée lors de la réaction catalytique.

Après réaction, le rapport $I_{\text{Ni}}/I_{\text{Ce}}$ (ISS) diminue. Ce phénomène peut être dû à l'agglomération

des cristallites de NiO lors de la réaction.

La diminution du rapport $I_{\text{sat.Ce3d}}/I_{\text{cetotal}}$ (XPS) après test va dans le sens d'une réduction partielle du Ce^{4+} en Ce^{3+} . Cette réduction est visible sur les spectres Ce3d du cérium (certaines vallées visiblement sont prononcées) mais est difficile à évaluer quantitativement.

Après catalyse, la présence d'un pic à 531,4 eV sur le spectre O1s de l'oxygène est caractéristique de la présence de groupements hydroxyles à la surface du catalyseur. Ce résultat indique que l'eau, formée lors de la réaction, n'est probablement pas complètement désorbée.

Quantités surfaciques relatives	CeNi _{0,5} frais	CeNi _{0,5} testé
$n_{\text{Ni2p}}/n_{\text{Ce3d}}$ (XPS)	0,25	0,25
$n_{\text{Ni3p}}/n_{\text{Ce4d}}$ (XPS)	0,23	0,247
$n_{\text{O1s}}/n_{\text{Ce3d}}$ (XPS)	1,79	1,87
$I_{\text{sat.Ce3d}}/I_{\text{cetotal}}$ (XPS)	0,081	0,079
θ (ISS)	0,416	0,27

Niveaux (XPS)	Energies de liaison (eV)	
	Avant test	Après test
O1s	529,1	529,1 531,4
Ni2p _{3/2}	854,8	855
Ce3d _{3/2}	916,7	916,7

La réduction des espèces Cr^{6+} ou Ce^{4+} est la seule modification que subissent les catalyseurs après réaction catalytique. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par PdS, pour les solides Ce-Cr-O supportés, puisque sous mélange réactionnel ($\text{IB}/\text{O}_2/\text{N}_2$), les valeurs du potentiel de surface sont très faibles par rapport à celles mesurées sous mélange O_2 -Ar.

Annexe 3 : Densités des principaux systèmes testés**Oxydes massiques :**

	CeO ₂	NiO	Cr ₂ O ₃
Densité (g/cm ³)	5	0,8	2,3

	ThO ₂	MgO	SiO ₂
Densité (g/cm ³)	2,7	0,23	1,9

Systèmes Ce-Ni-O:

	Solides coprécipités	Solides supportés
Densité (g/cm ³)	3,6-4	4,5

Systèmes Ce-Cr-O:

	Solides coprécipités	Solides supportés
Densité (g/cm ³)	3	4,15-4,5

