

Jan 2000 6465

N° d'ordre : 2275

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

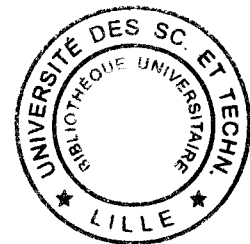
pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN

*SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE*

par

Anne PONCHEL



**"Oxydéshydrogénation du propane en propène sur catalyseurs  
oxydes mixtes :  
structure de site actif et mécanisme réactionnel"**

soutenue le 5 juin 1998

Membres du Jury :	<b>G. HECQUET</b>	<b>Président</b>
	<b>J.A. DALMON</b>	<b>Rapporteur</b>
	<b>D. DUPREZ</b>	<b>Rapporteur</b>
	<b>F. TRIFIRO</b>	<b>Rapporteur</b>
	<b>Y. BARBAUX</b>	<b>Examineur</b>
	<b>L. DUHAMEL</b>	<b>Examineur</b>

*A mes parents*

## ***Avant Propos***

*Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, Unité de Recherche Associée au C.N.R.S. N° 402. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Jean-Pierre Bonnelle et à Monsieur Gérard Hecquet, directeurs successifs, de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail. Je remercie également Monsieur Hecquet pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Madame Louise Duhamel, Chargée de Recherches au C.N.R.S. pour avoir guidé et dirigé ce travail. Remerciements pour toute l'expérience et les compétences scientifiques dont elle a su me faire bénéficier, pour ses encouragements permanents, sa grande disponibilité et son dévouement.*

*Je suis extrêmement honorée de la présence dans ce jury de Monsieur Jean-Alain Dalmon, Directeur de Recherches au C.N.R.S., de Monsieur Daniel Duprez, Directeur de Recherches au C.N.R.S. et de Monsieur Ferruccio Trifiro, Professeur à l'Université de Bologne (Italie). Je les remercie vivement d'avoir accepté de juger cette thèse et de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail de recherche.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mademoiselle Yolande Barbaux, Professeur à l'Université d'Artois, pour son aide scientifique et morale qu'elle m'a témoignée lors de ces années de thèse. Je lui suis très reconnaissante d'avoir bien voulu examiner ce travail.*

*Un très grand merci à Monsieur Alain D'Huysser, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille pour l'intérêt scientifique qu'il a toujours manifesté sur les parties de ce travail concernant la technique d'Analyse de Surface. Ses conseils scientifiques, ses critiques constructives ainsi que sa disponibilité permanente ont permis de faire avancer le sujet de recherche dans le bon sens et cette collaboration restera pour moi une étape importante dans l'aboutissement de ce travail.*

*Je remercie sincèrement Madame Carole Lamonier, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui est intervenue en toute sympathie dans ce travail sur les techniques de Microscopie Electronique et de Diffraction de Rayons X, au travers de nombreux conseils avisés et de nombreuses discussions.*

*Pour l'aide concernant la réalisation des expériences SPX, mes remerciements s'adressent à Mademoiselle Virginie Moineau, Assistante ingénieur au C.N.R.S. et à Monsieur Léon Gengembre, Ingénieur de Recherches au C.N.R.S. Les différentes expériences SPX effectuées sur le spectromètre VG ESCALAB 220 XL ont pu être réalisées grâce aux participations financières du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, du C.N.R.S., du conseil régional du Nord-Pas de Calais et du F.E.D.E.R..*

*Je tiens à remercier Madame Claudette Guelton, Assistante ingénieur à l'U.S.T.L. pour sa très grande disponibilité et gentillesse lors de la réalisation des expériences de thermogravimétrie et également messieurs Jean-Claude Marchal, Daniel Clayes et Michel Clément pour leur assistance technique en informatique, électronique et mécanique.*

*Les mesures de Diffraction de Rayons X ont été réalisées par Laurence Burylo, au Laboratoire de Cristallographie de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.*

*Mes remerciement s'adressent tout naturellement à Madame Noella Brémard et à Monsieur Ludovic Rosier pour l'aide technique à la réalisation de ce manuscrit ainsi que pour leur infinie patience dont ils ont fait preuve à l'approche de la "date fatidique"... Bien évidemment, je ne saurais oublier d'y associer Madame Mireille Chevalier qui en a assuré le tirage.*

*Enfin, un grand merci à tous mes camarades du laboratoire de Catalyse Hétérogène pour leur sympathie et leurs encouragements durant ces années de thèse (sans oublier aussi les "voisins organiciens" localisés au C4)....*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>3</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>9</b>
<b>I - A. DESHYDROGENATION DES ALCANES LEGERS .....</b>	<b>10</b>
I - A - 1. CONSIDÉRATIONS ÉCONOMIQUES.....	10
I - A - 2. CONSIDÉRATIONS THERMODYNAMIQUES .....	12
I - A - 3. PROCÉDÉ DE DESHYDROGÉNATION.....	13
<i>I - A - 3 - 1. Craquage.....</i>	<i>13</i>
<i>I - A - 3 - 2. Vapocraquage.....</i>	<i>14</i>
<i>I - A - 3 - 3. Déshydrogénation catalytique classique.....</i>	<i>14</i>
<i>I - A - 3 - 4. Déshydrogénation oxydante.....</i>	<i>15</i>
<b>I - B. DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE.....</b>	<b>16</b>
I - B - 1. ASPECTS MÉCANISTIQUES DE LA RÉACTION.....	16
<i>I - B - 1 - 1. Un point commun sur les réactions d'oxydation sélective, mécanisme de Mars et Van Krevelen .....</i>	<i>16</i>
<i>I - B - 1 - 2. Nature des espèces oxygène .....</i>	<i>17</i>
<i>I - B - 1 - 3. Participation des lacunes anioniques .....</i>	<i>18</i>
<i>I - B - 1 - 4. Influence des propriétés acido-basiques du solide.....</i>	<i>19</i>
<i>I - B - 1 - 5. Mécanisme et intermédiaires réactionnels.....</i>	<i>20</i>
I - B - 2. LES SYSTÈMES CATALYTIQUES .....	22
<i>I - B - 2 - 1. Les systèmes Vanadates .....</i>	<i>26</i>
A) Les catalyseurs V-Mg-O.....	26
B) Orthovanadates d'alcalin ou alcalino terreux (autre que l'élément magnésium) .....	27
C) Orthovanadates de terres rares.....	27
D) Recherche du site d'activation .....	28
<i>I - B - 2 - 2. Oxydes de vanadium supportés .....</i>	<i>29</i>
<i>I - B - 2 - 3. Systèmes catalytiques à base de niobium.....</i>	<i>32</i>
<i>I - B - 2 - 4. Les catalyseurs Molybdates .....</i>	<i>32</i>
A) Molybdates de nickel.....	32
B) Autres Molybdates.....	34
C) Recherche du site d'activation.....	35

<i>I - B - 2 - 5. Autres systèmes catalytiques</i> .....	36
A) Tungstates .....	36
B) Phosphates.....	36
C) Hétéropolyoxomolybdates.....	37
D) Oxydes mixtes CeO <sub>2</sub> /2CeF <sub>3</sub> .....	37
E) Oxydes mixtes B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	38

**I - C. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I..... 41**

**CHAPITRE II : RESULTATS CATALYTIQUES EN O.D.H. DU PROPANE ..... 49**

**II - A. ETUDE DE LA REACTION O.D.H. DU PROPANE DANS LE REACTEUR TUBULAIRE A LIT FIXE... 51**

**II - A - 1. PRÉSENTATION DES SYSTÈMES CATALYTIQUES..... 51**

<i>II - A - 1 - 1. Systèmes oxydes supportés</i> .....	51
A) Catalyseurs V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	51
B) Systèmes à base d'oxyde de molybdène supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	52
<i>II - A - 1 - 2. Systèmes catalytiques massiques : oxydes à base de cérium</i> .....	52
<i>II - A - 1 - 3. Aires spécifiques et analyses centésimales des catalyseurs</i> .....	53
A) Catalyseurs oxydes supportés.....	53
B) Catalyseurs oxydes massiques.....	53

**II - A - 2. RÉSULTATS CATALYTIQUES OBTENUS EN O.D.H. DU PROPANE..... 55**

<i>II - A - 2 - 1. Conditions expérimentales</i> .....	55
<i>II - A - 2 - 2. Performances catalytiques des catalyseurs supportés</i> .....	55
A) Systèmes catalytiques V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	55
B) Systèmes à base d'oxydes de molybdène supporté sur $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
C) Analyse des résultats catalytiques O.D.H. du propane sur oxydes supportés .....	58
<i>II - A - 2 - 3. Performances catalytiques des oxydes binaires à base de cérium : effet de la nature du second cation métallique</i> .....	59
A) CeNi <sub>0,5</sub> O <sub>y</sub> .....	60
B) CeCu <sub>0,5</sub> O <sub>y</sub> .....	61
C) CeZn <sub>0,5</sub> O <sub>y</sub> .....	61
D) Analyse des résultats.....	61
E) Discussion - Conclusion.....	62
<i>II - A - 2 - 4. Performances catalytiques des oxydes binaires Ce-Ni-O : influence de la teneur en nickel</i> .....	64
A) Comparaison des résultats catalytiques à conversion du propane équivalente.....	68
B) Effet sur la sélectivité en propène et sur l'activité .....	70
C) Influence sur le rendement en propène .....	71
D) Discussion.....	72

II - A - 2 - 5. Performances catalytiques des oxydes ternaires Ce-Al-Ni-O : effet de l'introduction d'aluminium..	75
A) Influence de la teneur en aluminium dans les composés Ce-Al-Ni-O.....	80
B) Influence de la teneur en nickel dans les composés Ce-Al-Ni-O.....	81
C) Discussion - Conclusion.....	84
<b>II - B. ETUDE DE LA REACTION O.D.H. DU PROPANE DANS LE REACTEUR MONOLITHIQUE.....</b>	<b>86</b>
II - B - 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	86
II - B - 1 - 1. Nature des membranes.....	87
A) Les membranes denses.....	87
B) Les membranes poreuses .....	87
II - B - 1 - 2. Les différents types de réacteurs catalytiques à membrane .....	88
II - B - 1 - 3. Applications des R.C.M. : les déplacements d'équilibre : réactions de déshydrogénation ou d'hydrogénation. ....	89
II - B - 1 - 4. Applications des R.C.M. : le contrôle diffusionnel de l'oxygène .....	91
A) Principe .....	91
B) Activation du méthane .....	91
C) Autres hydrocarbures .....	92
II - B - 2. PRÉSENTATION DU RÉACTEUR MONOLITHIQUE .....	93
II - B - 2 - 1. Description du réacteur .....	93
II - B - 2 - 2. Description du montage catalytique.....	94
II - B - 3. PRÉSENTATION DES SYSTÈMES CATALYTIQUES DÉPOSÉS SUR $\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	96
II - B - 3 - 1. Systèmes catalytiques à base de vanadium.....	96
II - B - 3 - 2. Systèmes catalytiques à base de nickel.....	96
A) Système (Al-Ni-Mo)GM.....	96
B) Oxydes mixtes de cérium et de nickel CeNi <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	97
II - B - 4. RÉSULTATS CATALYTIQUES OBTENUS EN O.D.H. DU PROPANE.....	97
II - B - 4 - 1. Etude préliminaire.....	97
II - B - 4 - 2. Performances catalytiques obtenues sur différents systèmes oxydes déposés sur céramique $\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	99
A) Test à blanc.....	99
B) Performances catalytiques obtenues sur les oxydes de vanadium supportés .....	100
C) Performances catalytiques obtenues sur le systèmes binaire CeNi <sub>0,2</sub> O <sub>y</sub> .....	101
D) Analyse des résultats .....	102
II - B - 4 - 3. Influence de la teneur en nickel des systèmes Ce-Ni-O sur les performances catalytiques.....	104
Analyse des résultats.....	108
<b>II - C. SYNTHÈSE DES RESULTATS CATALYTIQUES EN O.D.H. DU PROPANE.....</b>	<b>110</b>
<b>II - D. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II.....</b>	<b>113</b>



## CHAPITRE III : CARACTERISATION DES CATALYSEURS A L'ETAT CALCINE..... 119

<b>III - A. CARACTERISATION DES OXYDES BINAIRES Ce-Ni-O.....</b>	<b>120</b>
III - A - 1. AIRES SPÉCIFIQUES.....	120
III - A - 2. DIFFRACTION DE RAYONS X.....	120
III - A - 2 - 1. <i>Présentation de l'appareillage</i> .....	120
III - A - 2 - 2. <i>Structure cristallographique des oxydes binaires Ce-Ni-O calcinés</i> .....	121
A) Analyse des positions des raies de CeO <sub>2</sub> .....	122
B) Détermination de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer.....	124
III - A - 3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.....	125
III - A - 3 - 1. <i>Microscopie électronique à transmission (M.E.T.)</i> .....	125
A) CeNi <sub>1</sub> O <sub>y</sub> .....	125
B) CeNi <sub>0,5</sub> O <sub>y</sub> .....	125
C) CeNi <sub>0,2</sub> O <sub>y</sub> .....	129
III - A - 3 - 2. <i>Diffraction électronique</i> .....	129
A) CeNi <sub>1</sub> O <sub>y</sub> .....	129
B) CeNi <sub>0,5</sub> O <sub>y</sub> .....	133
C) CeNi <sub>0,2</sub> O <sub>y</sub> .....	133
III - A - 3 - 3. <i>Discussion</i> .....	133
III - A - 4. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X.....	134
III - A - 4 - 1. <i>Conditions expérimentales</i> .....	134
A) Préparation des échantillons.....	134
B) Conditions d'analyse des spectres.....	135
III - A - 4 - 2. <i>Résultats SPX obtenus sur les oxydes binaires Ce-Ni-O calcinés</i> .....	135
A) Etude de la raie O1s.....	135
B) Etude de la raie Ce3d.....	136
C) Etude de la raie Ni2p <sub>3/2</sub> .....	138
III - A - 4 - 3. <i>Discussion</i> .....	141
III - A - 4 - 4. <i>Application de la Spectroscopie de Photoélectrons Induits par Rayons X au décapage ionique de surface</i> .....	143
A) Principe expérimental.....	143
B) Résultats du décapage ionique effectué sur les oxydes mixtes CeNi <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	144
C) Présentation du modèle.....	146
D) Interprétation des courbes de décapage ionique.....	148
III - A - 4 - 5. <i>Modélisation des oxydes CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> et CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub></i> .....	150
A) hypothèse ● : support cérique partiellement recouvert par des agrégats de NiO cubiques de taille d.....	151
B) hypothèse ⊕ : support solution solide à base de cérium et de nickel partiellement recouvert par des agrégats de NiO cubiques de taille d.....	154
III - A - 5. CONCLUSION.....	155

<b>III - B. CARACTERISATION DES OXYDES TERNAIRES Ce-Al-Ni-O.....</b>	<b>157</b>
III - B - 1. AIRES SPÉCIFIQUES .....	157
III - B - 2. DIFFRACTION DE RAYONS X .....	158
<i>III - B - 2 - 1. Structure cristallographique des oxydes CeAl<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, calcinés à 500°C.....</i>	<i>158</i>
A) Influence de la teneur en aluminium.....	158
B) Influence de la teneur en nickel.....	160
C) Comparaison avec des données bibliographiques.....	163
<i>III - B - 2 - 2. Conclusions.....</i>	<i>165</i>
III - B - 3. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X .....	165
<i>III - B - 3 - 1. Résultats obtenus sur les oxydes ternaires Ce-Al-Ni-O.....</i>	<i>166</i>
<i>III - B - 3 - 2. Discussion.....</i>	<i>170</i>
<i>III - B - 3 - 3. Analyse de la surface après décapage ionique.....</i>	<i>171</i>
III - B - 4. CONCLUSION .....	174
<b>III - C. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III.....</b>	<b>177</b>

**CHAPITRE IV : MECANISME REACTIONNEL ET STRUCTURE DE SITES ACTIFS EN O.D.H. DU PROPANE..... 181**

<b>IV - A. CREATION DE LACUNES ANIONIQUES DANS LES OXYDES A BASE DE CERIUM.....</b>	<b>183</b>
IV - A - 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	183
IV - A - 2. THERMOGRAVIMÉTRIE SOUS H <sub>2</sub> (ATG) DES SYSTÈMES BINAIRES Ce-Ni-O .....	186
<i>IV - A - 2 - 1. Oxyde de cérium (CeO<sub>2</sub>) .....</i>	<i>187</i>
<i>IV - A - 2 - 2. Oxyde de nickel (NiO) .....</i>	<i>188</i>
<i>IV - A - 2 - 3. Oxydes mixtes CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> et CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>.....</i>	<i>188</i>
<i>IV - A - 2 - 4. Oxyde mixte CeCu<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>.....</i>	<i>190</i>
<i>IV - A - 2 - 5. Bilan des thermogravimétries sous H<sub>2</sub>.....</i>	<i>191</i>
<b>IV - B. STOCKAGE DE L'HYDROGENE DANS LES COMPOSES A BASE DE CERIUM.....</b>	<b>192</b>
IV - B - 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	192
IV - B - 2. CRÉATION DE RÉSERVOIRS D'HYDROGÈNE DANS LES SOLIDES Ce-M-O (M =Ni OU Cu).....	195
<i>IV - B - 2 - 1. Principe du dosage.....</i>	<i>195</i>
<i>IV - B - 2 - 2. Capacité de stockage de l'hydrogène H* mesurée sur différents systèmes catalytiques.....</i>	<i>196</i>

IV - B - 3. EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE TRAITEMENT SOUS H <sub>2</sub> SUR LA CAPACITÉ DE STOCKAGE H* DES CATALYSEURS TESTÉS EN O.D.H. DU PROPANE .....	198
<i>IV - B - 3 - 1. Les systèmes catalytiques supportés.....</i>	199
<i>IV - B - 3 - 2. Systèmes catalytiques massiques à base de cérium.....</i>	200
A) Catalyseurs CeNi <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	200
B) Catalyseurs CeCu <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	201
<i>IV - B - 3 - 3. Discussion.....</i>	202
IV - B - 4. EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DES PRODUITS HYDROGÉNÉS DANS LES SOLIDES CeM <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (M = Ni OU Cu).....	204
<i>IV - B - 4 - 1. Analyse des sélectivités obtenues sur le composé CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>.....</i>	207
<i>IV - B - 4 - 2. Analyse des sélectivités obtenues sur le composé CeCu<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>.....</i>	207
<i>IV - B - 4 - 3. Discussion sur la distribution des produits hydrogénés en fonction de la consommation des espèces hydrogène H*.....</i>	207
<b>IV - C. PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES DES SYSTÈMES BINAIRES Ce-Ni-O.....</b>	<b>210</b>
IV - C - 1. GÉNÉRALITÉS SUR LES CATALYSEURS OXYDES.....	210
IV - C - 2. DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES COMPOSÉS À BASE D'OXYDE DE CÉRIUM .....	212
IV - C - 3. CONVERSION DE L'ISOPROPANOL SUR LES SYSTÈMES BINAIRES Ce-Ni-O .....	213
<i>IV - C - 3 - 1. Détermination de l'état quasi-stationnaire.....</i>	214
<i>IV - C - 3 - 2. Résultats de tests catalytiques de transformation de l'isopropanol .....</i>	215
A) Effet sur la conversion .....	215
B) Effet sur la sélectivité .....	216
C) Discussion des propriétés acido-basiques dans les systèmes CeNi <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	218
IV - C - 4. CONVERSION DE L'ISOPROPANOL SUR LES SYSTÈMES BINAIRES Ce-Ni-O TRAITÉS PRÉALABLEMENT SOUS H <sub>2</sub> .....	220
<i>IV - C - 4 - 1. Résultats obtenus sur le catalyseur CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> (test à 200°C).....</i>	220
<i>IV - C - 4 - 2. Résultats obtenus sur le catalyseur CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> (test à 300°C).....</i>	221
<i>IV - C - 4 - 3. Discussion de l'influence d'un prétraitement sous H<sub>2</sub> sur les propriétés acido-basiques des systèmes binaires Ce-Ni-O.....</i>	222
<b>IV - D. ANALYSE DE SURFACE DES SYSTÈMES BINAIRES Ce-Ni-O TRAITÉS IN SITU SOUS DIFFÉRENTS MELANGES GAZEUX.....</b>	<b>224</b>
IV - D - 1. ANALYSE DE SURFACE APRÈS TRAITEMENT IN-SITU SOUS H <sub>2</sub> .....	224
<i>IV - D - 1 - 1. Conditions expérimentales .....</i>	224
<i>IV - D - 1 - 2. Résultats SPX obtenus sur le solide CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> traité sous H<sub>2</sub> .....</i>	225

IV - D - 2. TEST CATALYTIQUE O.D.H DU PROPANE IN-SITU DANS LE SPECTROMÈTRE LEYBOLD.....	230
IV - D - 2 - 1. Conditions expérimentales .....	230
IV - D - 2 - 2. Résultats SPX des solides après catalyse contrôlée. ....	231
IV - D - 2 - 3. Discussion.....	233
<b>IV - E. ANALYSE DES SYSTEMES Ce-Ni-O PAR DIFFRACTION DE RAYONS X APRES TRAITEMENT SOUS MELANGE REDUCTEUR ET OXYDO-REDUCTEUR.....</b>	<b>234</b>
IV - E - 1. IN-SITU SOUS H <sub>2</sub> EN TEMPÉRATURE.....	234
IV - E - 2. APRÈS TRAITEMENT EN TEMPÉRATURE SOUS MÉLANGE RÉACTIONNEL C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , O <sub>2</sub> ET N <sub>2</sub> .....	239
<b>IV - F. DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE SUR LES SYSTEMES Ce-Ni-O RESERVOIRS D'HYDROGENE.....</b>	<b>241</b>
IV - F - 1. RÉSULTATS CATALYTIQUES OBTENUS DANS LE RÉACTEUR TUBULAIRE À LIT FIXE.....	241
IV - F - 2. RÉSULTATS SPX.....	243
<b>IV - G. MECANISME D'ACTIVATION DU PROPANE.....</b>	<b>246</b>
IV - G - 1. DÉSHYDROGÉNATION DE L'ALCANE PAR RUPTURE HÉTÉROLYTIQUE DES LIAISONS C-H.	246
IV - G - 2. MODÉLISATION DE LA STRUCTURE DU SITE D'ACTIVATION.....	249
<b>IV - H. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV .....</b>	<b>257</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	 <b>265</b>
 <b>ANNEXES.....</b>	 <b>269</b>
ANNEXE I : Préparation des systèmes catalytiques testés en O.D.H. du propane .....	269
ANNEXE II : Test catalytique d'oxydeshydrogénation du propane .....	275
ANNEXE III : Spectroscopie de Photoélectrons Induits par Rayons X (S.P.X.).....	281
ANNEXE IV : Réservoir d'hydrogène et test d'acido-basicité par transformation d'isopropanol .....	285
ANNEXE V : Structures cristallographiques de CeO <sub>2</sub> et de NiO .....	289

*INTRODUCTION GENERALE*

L'utilisation des composés hydrocarbonés provenant des réserves en pétrole ou en gaz naturel a particulièrement été développée depuis l'essor de l'industrie automobile et de l'industrie pétrochimique. Ainsi, l'activation et la fonctionnalisation des hydrocarbures légers sont à l'origine de l'obtention de carburants et de grands intermédiaires essentiels pour l'industrie chimique. Dans ce cadre, nombreuses sont les applications industrielles mettant en jeu des réactifs oléfiniques. A titre d'exemple, le propène est employé pour la synthèse de polypropylène, d'acide acrylique, d'acrylonitrile et d'acétone. L'isobutène, quant à lui, est utilisé lors de la synthèse de l'acide méthacrylique, monomère servant dans la fabrication de polymères commerciaux particulièrement connus sous le nom de Plexiglas® ou d'Altuglas®. Le méthyltertiobutyléther (MTBE) est également obtenu à partir de l'isobutène et son ajout dans les carburants sans plomb permet d'améliorer l'indice d'octane. La consommation mondiale de MTBE est actuellement en pleine croissance depuis la mise en application en 1992 des nouvelles réglementations anti-pollution.

Ainsi depuis quelques années, les besoins en propène et en isobutène mais également en produits issus de ces oléfines sont de plus en plus importants et ce développement est tel que la capacité de productivité des oléfines pourrait s'avérer être insuffisante pour satisfaire cette demande [1]. Actuellement, le propène et l'isobutène sont obtenus essentiellement par déshydrogénation catalytique ou par craquage [2]. Malheureusement compte tenu de la forte réactivité des oléfines vis à vis des alcanes, ces procédés engendrent des coûts élevés de production : température élevée, rendements limités, et cokage des catalyseurs.

Par conséquent, la nécessité de produire une quantité plus importante d'oléfines à moindre coût représente un enjeu économique et stratégique essentiel. Une des solutions est d'améliorer et d'optimiser les processus catalytiques déshydrogénants. Dans ce cadre, la déshydrogénation oxydante (O.D.H.) s'avère être une alternative intéressante pour la valorisation des hydrocarbures légers. En effet, elle permet de s'affranchir des limitations thermodynamiques, de travailler à des températures plus modérées et d'éviter la régénération fréquente du catalyseur, contrairement à la déshydrogénation catalytique classique. En outre, l'essor de nouvelles technologies devrait également permettre d'obtenir de meilleurs rendements en oléfines. Ainsi, le développement de réacteurs catalytiques de type membranaires appliqué à la déshydrogénation ou la déshydrogénation oxydante

d'hydrocarbures se révèle très encourageant. En effet dans le cas de réactions thermodynamiquement limitées, l'association d'une membrane et d'un système catalytique au sein d'une même unité réactionnelle permet le retrait d'un ou des produits de la réaction à travers la membrane et favorise donc le déplacement de l'équilibre réactionnel dans le sens de la formation de produits. De plus, les procédés catalytiques membranaires permettent également de minimiser la formation de produits non désirables en limitant, de part et d'autre de la membrane, les contacts directs et néfastes entre certains réactifs et/ou produits de la réaction.

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier la réaction de déshydrogénation oxydante du propane en propène sur divers systèmes catalytiques oxydes :  $C_3H_8 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$

Dans un premier temps, il était évidemment essentiel de faire le point sur les différentes recherches menées sur cette réaction catalytique en nous attachant d'abord aux aspects mécanistiques qui régissent cette réaction puis ensuite aux systèmes catalytiques les plus performants proposés dans la littérature. Cette étude bibliographique fait l'objet du premier chapitre de ce travail.

Le deuxième chapitre est consacré aux résultats catalytiques obtenus dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane sur différents systèmes catalytiques oxydes. L'objectif principal de la première partie de cette étude est la recherche de catalyseurs actifs en O.D.H. du propane, susceptibles ensuite d'être appliqués dans un réacteur catalytique à membrane (ou monolithique). Dans ce but, divers systèmes catalytiques sous forme de poudres ou extrudés ont été testés dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Un intérêt particulier a été accordé aux systèmes mixtes à base de cérium et de nickel, ces derniers ayant permis d'obtenir les meilleurs résultats. Ainsi, l'effet de la teneur en nickel et l'influence de l'ajout d'aluminium dans ces systèmes ont été étudiés. La deuxième partie de ce chapitre concerne les performances catalytiques oxydéshydrogénantes obtenues avec le réacteur catalytique à membrane (ou monolithique), faisant intervenir divers systèmes oxydes choisis. Enfin, les différents résultats d'oxydéshydrogénation de la présente étude sont comparés à ceux de la littérature.

Afin de mieux comprendre et analyser les résultats catalytiques obtenus sur les systèmes mixtes à base de cérium et de nickel en O.D.H. du propane, la caractérisation physico-chimique des catalyseurs est nécessaire. En effet, la nature, la structure des sites actifs et leur répartition à la surface du solide jouent probablement un rôle déterminant dans l'orientation des performances catalytiques en O.D.H. du propane. Ainsi, les techniques de caractérisation, qui ont été choisies pour l'étude physico-chimique des systèmes Ce-Ni-O et Ce-Al-Ni-O à l'état calciné, sont la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique, l'analyse de surface (SPX) et le décapage ionique associé à l'analyse SPX. L'ensemble des résultats expérimentaux permet d'accéder à la structure des catalyseurs, à la nature de la phase active et aux différents types d'interaction mis en jeu dans ces composés. Une modélisation structurale des catalyseurs Ce-Ni-O est également proposée.

L'objectif du dernier chapitre vise à mieux comprendre le mécanisme de déshydrogénation oxydante du propane, qui est encore sujet à controverses dans la littérature. Comme la réaction de déshydrogénation oxydante du propane nécessite l'abstraction de deux atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure, l'aptitude des catalyseurs d'oxydéshydrogénation à accepter l'hydrogène a été mesurée par la méthode du réservoir d'hydrogène. De plus, l'influence de la température de traitement sous  $H_2$  sur la capacité de stockage a également été étudiée. Ensuite l'analyse des propriétés acido-basiques des catalyseurs par la réaction test de transformation de l'isopropanol et les études physico-chimiques SPX et DRX des solides soumis à des traitement réducteurs et oxydo-réducteurs complètent ce travail. Finalement, la synthèse des résultats expérimentaux obtenus permet d'envisager un modèle d'activation de l'alcane en O.D.H. du propane, lié à une structure de site actif.

---

[1] - S. Chaumette, B. Tork; *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 6, 639, (1994).

[2] - B. Tork, *Pétroles et Techniques*, 386, 61,(1994).



Chapitre I :

*ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

## INTRODUCTION

Dans les années soixante, des procédés variés d'oxydations sélectives des hydrocarbures se sont développés et ont ainsi permis d'obtenir des intermédiaires chimiques à fortes valeurs ajoutées. Actuellement, de nombreux monomères (acrylonitrile, chlorure de vinyle, anhydride phtalique et maléique) sont produits par oxydation sélective d'hydrocarbures. Ils constituent des matières de bases essentielles à l'industrie chimique ou plastique.

L'abondance d'alcanes légers dans le gaz naturel ou le pétrole font de ces composés des sources potentielles attractives pour l'obtention d'alcènes ou de leurs dérivés. La fonctionnalisation d'alcanes légers en présence d'oxygène est un procédé prometteur pour l'obtention de produits chimiques commerciaux intéressants, celle-ci inclut l'oxydation, la déshydrogénation oxydante, l'ammoxydation, l'oxychlorination ou encore la dimérisation oxydante.

La production d'anhydride maléique à partir du n-butane sur des catalyseurs oxydes du type V-P-O est l'exemple le plus significatif d'un succès industriel dans le domaine de la catalyse d'oxydation sélective d'alcanes légers [1,2]. Néanmoins, ce procédé reste à ce jour l'unique cas d'industrialisation d'oxydation sélective.

L'utilisation potentielle de ces réserves d'hydrocarbures saturés nécessite évidemment la découverte de catalyseurs sélectifs pour ces réactions. Malheureusement, l'oxydation sélective des hydrocarbures saturés s'accompagne de nombreuses difficultés dues principalement à la faible réactivité de l'alcane par rapport aux produits et intermédiaires.

## I - A. DESHYDROGENATION DES ALCANES LEGERS

### I - A - 1. Considérations économiques

Récemment, un très grand intérêt commercial vis à vis de la déshydrogénation catalytique est apparu afin de produire de l'isobutène à partir de l'isobutane et du propène à partir du propane. En 1992, la mise en application des dispositions antipollution, avec en particulier l'obligation d'ajouter des composés oxygénés dans les carburants, a eu comme conséquence d'augmenter de façon importante la demande en méthyltertiobutylether (MTBE). Vers la fin du siècle, la consommation mondiale de ce produit devrait atteindre 30 millions de tonnes par an contre 18,5 millions de tonnes en 1994, ce qui correspond à un taux de croissance par an supérieur à 15 % [3].

Le méthyltertiobutyléther (MTBE) provient de la réaction entre l'isobutène et le méthanol. Sa production dépend donc de la disponibilité du marché en isobutène. Or la quantité d'isobutène obtenu par craquage n'apparaît pas suffisante pour subvenir à cette nouvelle demande. Il faut donc nécessairement se tourner vers d'autres sources telles que l'alcool tertio-butylique ou l'isobutane. En 1994, 30 % du MTBE étaient produits à partir des butanes. Cette part pourrait atteindre 70 % en l'an 2000 comme le montre la Figure I- 1 [3].

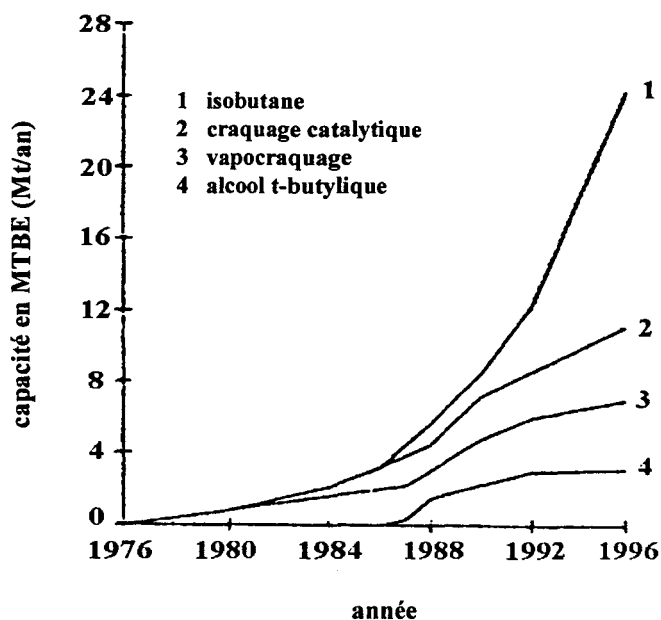


Figure I- 1 : Capacités mondiales de production du MTBE (1976-1996) [3]

En ce qui concerne le propène, l'accroissement de la consommation mondiale depuis les années 1980 est dirigé principalement par la demande en polypropylène (cf Figure I- 2). L'étude de S. Chaumette et B. Tork prévoyait une augmentation de 6 % par an de la demande mondiale en propylène pour atteindre une consommation de 40 millions de tonnes en 1997 [3].

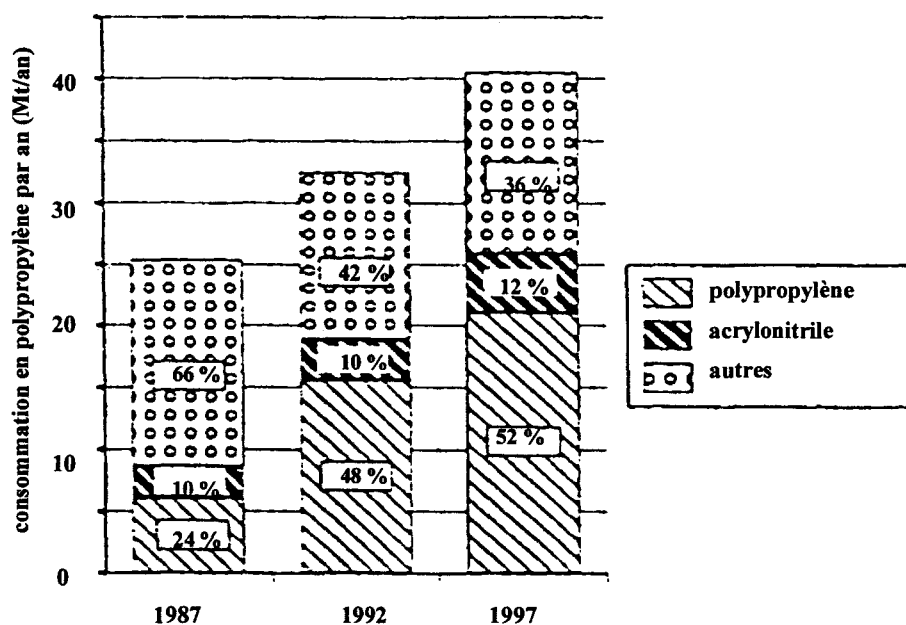


Figure I- 2 : Consommation mondiale de propène dans l'industrie chimique [3]

Un constat s'impose : le marché mondial de la catalyse d'oxydation est en pleine expansion. En 1993, son budget était estimé à environ 200-250 millions dollars US, sachant que la moitié de cette somme est destinée à l'Europe [4]. Dans cette conjoncture économique, il devient nécessaire d'optimiser les processus d'oxydation sélective. Cet objectif passe par :

- la découverte de catalyseurs plus sélectifs.
- l'essor de nouvelles technologies.
- une meilleure compréhension des mécanismes qui régissent les réactions catalytiques.

La différence de prix entre alcanes et alcènes est un des principaux arguments qui motive ces recherches. Mais d'autres aspects se révèlent également attractifs. A titre d'exemple, l'oxydation du butane en remplacement du benzène pour l'obtention de l'anhydride maléique est favorable à la protection de l'environnement. De plus, un meilleur rendement en poids est obtenu car ce procédé offre l'avantage de ne pas perdre deux atomes de carbone [4].

### I - A - 2. Considérations thermodynamiques

La transformation des paraffines présente des degrés de difficultés, différents selon que les produits de la réaction sont insaturés ou non. En effet, ce n'est qu'à très haute température que les hydrocarbures insaturés deviennent plus stables que les saturés. La Figure I- 3 illustre la stabilité thermodynamique de quelques hydrocarbures [5].

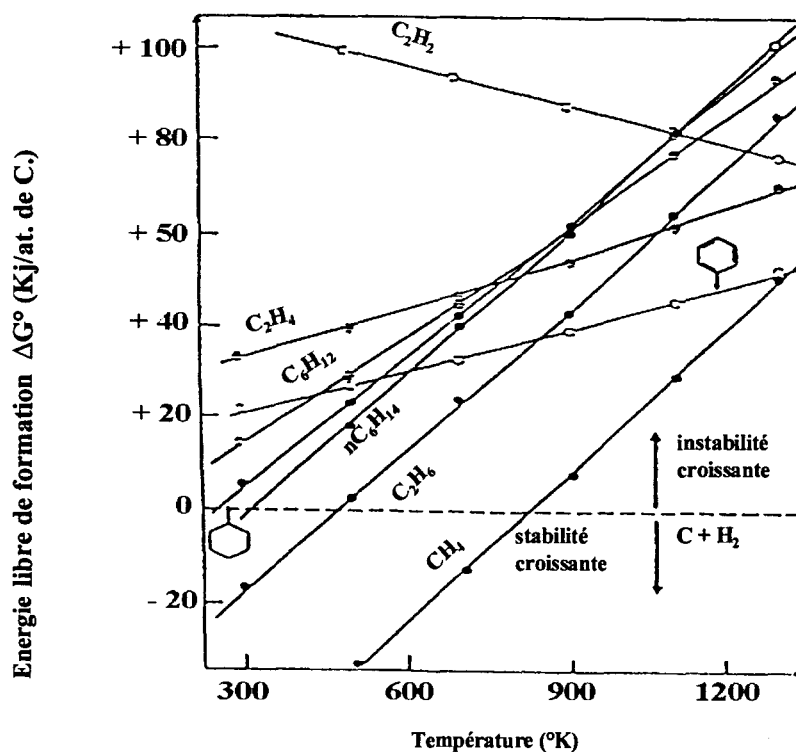


Figure I- 3 : Variation d'enthalpie libre de formation d'hydrocarbures en fonction de la température [5].

Ces considérations thermodynamiques sont incontournables. Les réactions de déshydrogénation sont fortement endothermiques et la conversion est limitée par l'équilibre thermodynamique des réactions. Economiquement, le processus de déshydrogénation ne devient viable qu'à haute température. Des conversions acceptables des paraffines légères (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) ne sont atteintes que dans une gamme de températures comprises entre 600°C et 800°C. L'utilisation d'un catalyseur ne fait qu'accélérer la vitesse pour atteindre un équilibre, qui dépend uniquement de la température.

### **I - A - 3. Procédé de déshydrogénation**

Actuellement, les oléfines sont obtenues principalement par craquage, vapocraquage ou déshydrogénation catalytique classique. Cependant, la déshydrogénation oxydante, semble être une voie attractive, permettant de s'affranchir des contraintes thermodynamiques liées aux processus classiques [6].

#### ***I - A - 3 - 1. Craquage***

Thermique ou catalytique, le craquage permet d'accroître la part de fractions légères (notamment en coupes oléfiniques) aux dépens des plus lourdes. Dans un processus d'activation thermique, la rupture de la liaison C-C est favorisée par rapport à la liaison C-H, compte tenu de leurs énergies de liaisons, répertoriées dans le Tableau I- 1 [7]. Pour les hydrocarbures légers, le craquage thermique est réalisé aux alentours de 1000°C à pression atmosphérique sans catalyseur [5].

Le craquage catalytique s'effectue à plus basse température ( $\approx 500^\circ\text{C}$ ). Le catalyseur est du type zéolithique, silico-alumines cristallisées déposées à raison de 10 % en poids sur un support silico-alumine amorphe [5]. Par craquage catalytique, le propylène est l'oléfine la plus courte qui peut être obtenue, les rendements en éthylène demeurent toujours très faibles.

*Tableau I-1 : Energies de différentes liaisons caractéristiques [7].*

Type de liaison	Energie (kJ mol. <sup>-1</sup> )
C-C	376
C-H primaire	420
C-H secondaire	401
C-H tertiaire	390
C-H allylique	361
C-H vinylique	445

### *I - A - 3 - 2. Vapocraquage*

Le vapocraquage est généralement réalisé à des températures comprises entre 800°C et 900°C sur des molécules comportant au moins deux atomes de carbone. La diminution de la pression partielle en hydrocarbure par dilution avec de la vapeur d'eau améliore la sélectivité en oléfines légères. Les dégradations conduisent essentiellement à l'obtention de l'éthylène, ce qui rend le processus peu sélectif en propène [5].

### *I - A - 3 - 3. Déshydrogénation catalytique classique*

Actuellement, quatre processus industriels de déshydrogénation sont recensés, ceux-ci sont détaillés dans la thèse de D. Casanave [8] :

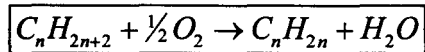
- le procédé "Oleflex" breveté par UOP Inc.
- le procédé "Catofin" ou "Houdry" de ABB Lummus Crest Inc.
- le procédé "STAR" (Steam Active Reforming) breveté par Philips Petroleum Co.
- le procédé "FDB-4" de Snamprogetti SpA.

Les catalyseurs des procédés STAR et Oleflex correspondent à des solides à base de platine supporté tandis que les deux autres procédés utilisent un catalyseur d'oxyde de chrome supporté.

Du fait des contraintes thermodynamiques de ces réactions (limitation de l'équilibre et forte endothermicité), la déshydrogénation catalytique impose des températures de réactions sévères, supérieures à 600°C. A hautes températures, les réactions parasites deviennent difficiles à contrôler. En outre, la formation de coke oblige une régénération fréquente du catalyseur [9].

#### *I - A - 3 - 4. Déshydrogénation oxydante*

Les considérations thermodynamiques des réactions de déshydrogénation ont mis en évidence les difficultés rencontrées lors des différents processus de production. L'ajout d'un oxydant semble être une alternative intéressante et prometteuse pour améliorer la production d'hydrocarbures insaturés. La déshydrogénation devient alors la déshydrogénation oxydante (O.D.H.). Ainsi, le dioxygène est l'oxydant le plus fréquemment utilisé :



Contrairement à la déshydrogénation catalytique classique, la réaction de déshydrogénation oxydante est une réaction exothermique et totale, elle conduit à la formation de produits déshydrogénés et de produits très stables tels que l'eau. Réalisée à des températures plus modérées (500°C), elle offre également l'avantage de pouvoir s'affranchir des problèmes liés à l'empoisonnement du catalyseur par le coke. Néanmoins, d'autres réactions indésirables entre l'oxygène et l'alcène conduisent à la formation de composés hydrocarbonés oxygénés voire à des produits d'oxydation totale (CO, CO<sub>2</sub>).

D'autres oxydants que le dioxygène peuvent être utilisés dans ce type de réaction. Il s'agit de certains halogénures (bromure, iodure, chlorure) ou sulfures [10]. Par exemple, l'oxyde de magnésium modifié par du lithium (Li-MgO) est connu pour être l'un des catalyseurs les plus sélectifs en déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène [11,12]. Lorsque des chlorures sont présents dans le mélange gazeux réactionnel ou que ce système catalytique est dopé par des halogénures, on obtient une plus forte sélectivité et un meilleur rendement en éthylène [13,14].



Actuellement, l'amélioration ainsi que la compréhension du processus catalytique d'oxydeshydrogénation des alcanes en alcènes constitue un enjeu économique essentiel. Cette nécessité est justifiée par l'augmentation importante de la demande mondiale en oléfines, matière de base très recherchée pour l'industrie chimique.

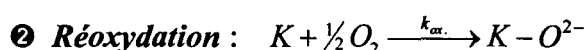
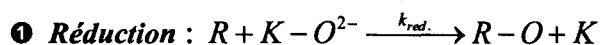
## I - B. DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE

### I - B - 1. Aspects mécanistiques de la réaction

#### *I - B - 1 - 1. Un point commun sur les réactions d'oxydation sélective : un mécanisme de type Mars et Van Krevelen*

Il est généralement admis que dans la majeure partie des réactions d'oxydation sélective s'établit un mécanisme réactionnel redox de type Mars et Van Krevelen entre les molécules réactives et le site actif de surface du catalyseur [15]. L'oxydation sélective de l'hydrocarbure s'effectue à la surface du catalyseur lorsqu'une espèce oxygène chargée  $O^{2-}$ , provenant du réseau du solide, parvient à rompre une liaison C-H de la molécule organique initiale. Dans le cas des réactions de déshydrogénation oxydante, le substrat est déshydrogéné avec formation de molécules d'eau. Le rôle du dioxygène consiste à régénérer la surface du catalyseur, qui a été partiellement réduite pendant l'étape d'oxydation de l'hydrocarbure, ceci afin de maintenir l'état d'équilibre des sites oxydés superficiels. L'adsorption de l'oxygène moléculaire sur le solide est réalisée sur une lacune anionique et la réoxydation des sites catalytiques est assurée par la diffusion des espèces ioniques  $O^{2-}$  à travers le réseau.

L'état d'équilibre des sites oxydés à la surface du catalyseur correspond à l'égalisation des vitesses lors des étapes de réduction et de réoxydation :



où  $K - O^{2-}$  et  $K$  sont les centres actifs oxydés ou réduits.

Ce mécanisme impose aux catalyseurs de posséder deux types de conductivité : électronique et ionique. Le degré d'oxydation du cation métallique peut être soumis à des fluctuations en fonction des étapes de réduction ou de réoxydation du processus, assurant de fait les propriétés de conductivité électronique. Les espèces oxygène  $O^{2-}$  mobiles, provenant de la dissociation de  $O_2$  sur une lacune anionique selon l'équation  $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + \square \rightarrow O^{2-}$  diffusent rapidement dans le réseau du catalyseur pour réoxyder le site d'activation de l'hydrocarbure.

### *I - B - 1 - 2. Nature des espèces oxygène*

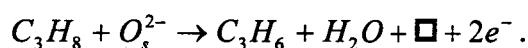
L'oxygène moléculaire peut s'adsorber sur le catalyseur oxyde sous la forme d'espèces électrophiles  $O^\cdot$ ,  $O_2^\cdot$  ou s'incorporer dans le réseau d'oxygène  $O^{2-}$  du solide par l'intermédiaire d'une lacune anionique. Les électrons reçus par l'oxygène adsorbé proviennent soit de cations réduits en surface, soit d'électrons piégés dans des lacunes anioniques. Dans le domaine de la catalyse d'oxydation, de nombreuses études mettent en évidence l'importance de la nature des espèces oxygène du solide sur les performances catalytiques.

Ainsi, selon Bielanski et Haber, l'espèce nucléophile et basique  $O^{2-}$  est primordiale pour obtenir un processus d'oxydation partielle sélectif tandis que les espèces électrophiles  $O^\cdot$  et  $O_2^\cdot$  favorisent l'oxydation totale des réactifs [16]. L'étude réalisée par C. Mazzocchia et *coll.* sur le composé  $\beta$   $NiMoO_4$ , suggère que la formation du propène est également le résultat d'une interaction entre la molécule de propane et une espèce  $O^{2-}$  de surface [17]. Dans le même esprit, la technique du potentiel de surface appliquée au catalyseur  $V_2O_5/TiO_2$  a permis à N. Boisdron et *coll.* de proposer l'oxygène nucléophile  $O^{2-}$  comme espèce active en oxydeshydrogénation du propane. Par contre, l'obtention de produits d'oxydation totale ( $CO$ ,  $CO_2$ ) serait engendrée par la réaction du propène avec les espèces électrophiles  $O^\cdot$  [18]. Récemment, des sélectivités accrues en propène ont été reportées sur un système catalytique  $V-Mg-O(Ag)$  en absence d'oxygène dans la phase gaz. Dans ce cas, l'espèce oxygène  $O^{2-}$  qui intervient dans le processus d'oxydation est obtenue par réduction électrochimique de  $O_2$  sur une anode d'argent [19].

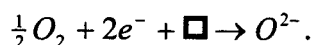
### I - B - 1 - 3. Participation des lacunes anioniques

Dans diverses réactions d'oxydation d'hydrocarbures, la participation d'espèces oxygène de surface et de lacunes anioniques engendrées par la perte d'oxygène du réseau, est proposée dans les mécanismes réactionnels sur catalyseurs oxydes [20,21]. De nombreux travaux mentionnent fréquemment dans les oxydes l'existence de lacunes anioniques d'oxygène, basés sur les résultats de conductivité électrique ou ceux obtenus par thermogravimétrie.

En ce qui concerne les phases  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{NiMoO}_4$  actives en O.D.H. du propane, C. Mazzocchia et *coll.* ont montré la présence de lacunes anioniques par conductivité électrique. La formation de propène et de lacunes anioniques par réaction du propane avec une espèce oxygène active de surface " $\text{O}_s^{2-}$ " est ainsi proposée dans cette étude [17] :



Sous flux d'oxygène gazeux, une réoxydation spontanée de la surface du solide est proposée en accord avec un mécanisme de type Mars et Van Krevelen. Les lacunes anioniques formées sont instantanément remplies avec capture d'électrons :



Sous mélange réducteur (propane), une augmentation de la conductivité électrique obtenue in-situ a été mesurée pour des phases vanadates de magnésium par V. Soenen et *coll.* Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la concentration en lacunes anioniques lors de la réaction de déshydrogénation oxydante du propane [22].

Plusieurs équipes ont récemment proposé, sur des systèmes catalytiques V-Mg-O, la participation d'un site actif " $\text{O}^{2-}\text{M}^{n+}\square$ " constitué d'une espèce ionique  $\text{O}^{2-}$ , d'une lacune anionique associée à un cation. En effet, une lacune anionique d'oxygène voisine d'un ion vanadium a été identifiée par R. Wang et *coll.* pour être l'espèce active de surface en O.D.H. du propane [19]. De même, l'étude des propriétés acido-basique et redox des catalyseurs V-Mg-O effectuée par A. Pantazidis et *coll.* conclut également à la participation active des lacunes anioniques dans le mécanisme d'oxydéshydrogénation [23].

#### *I - B - 1 - 4. Influence des propriétés acido-basiques du solide*

Dans la littérature concernant l'activation des alcanes, il est souvent proposé que les sites actifs de surface constitués d'espèces de type  $O^{2-}$ , de cations métalliques et également dans certains cas de lacunes anioniques, correspondent à des paires acide-bases [24]. Ainsi, dans un souci de compréhension des mécanismes d'oxydation, de nombreux travaux se préoccupent actuellement de l'influence des propriétés acido-basiques sur le comportement des catalyseurs oxydes [23-29].

Il est généralement admis que l'acidité des catalyseurs oxydes est de deux types : Brönsted ou Lewis. Cette acidité joue un rôle essentiel dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures. Néanmoins, les études mettent en évidence les difficultés à caractériser la nature et la force de l'acidité de ces sites actifs. Ces problèmes dépendent directement des diverses techniques employées pour déterminer l'acidité de surface des solides [29].

Le rôle clé joué par l'acidité des catalyseurs oxydes dans l'activation des hydrocarbures en déshydrogénation oxydante fait actuellement l'objet de plusieurs travaux. A partir d'une étude I.R. réalisée in situ sur des solides V-P-O/TiO<sub>2</sub>, la formation de propène en O.D.H. du propane serait liée à la présence de sites acides de Brönsted tandis que la formation de composés oxygénés aux sites acides de Lewis [29]. A. Pantazidis et *coll.* justifient le meilleur rendement en propène obtenu pour le catalyseur 30V-Mg-O par la présence d'une forte acidité de Lewis associée également à un caractère basique superficiel moyen [23].

D'autre part, il est souvent mentionné dans la littérature concernant les réactions de déshydrogénation oxydante, l'existence de relations étroites entre la sélectivité en oléfines et le caractère basique superficiel du catalyseur [27,28,30]. Le caractère basique et nucléophile de l'oléfine étant plus prononcé que celui de l'alcane, la présence de propriétés basiques à la surface des oxydes entraîne une diminution de la constante d'adsorption de l'alcène. Par conséquent, la désorption de l'oléfine de la surface du catalyseur est favorisée, la préservant ainsi des risques d'une oxydation poussée.

En ce qui concerne les systèmes oxydes V-Mg-O, M. A. Char et *coll.* estiment que la phase oxyde de magnésium joue le rôle de sites basiques dans la réaction d'O.D.H. du propane [31] et du butane [32]. Tandis que le système catalytique V-P-O peu sélectif en déshydrogénation oxydante contrairement au système V-Mg-O, est connu pour son efficacité dans la transformation du n-butane en anhydride maléique obtenu à partir de la séquence suivante [1,2] : *butane*  $\rightleftharpoons$  *butène*  $\rightleftharpoons$  *butadiène*  $\rightleftharpoons$  *furane*  $\rightleftharpoons$  *anhydride maléique*

Le remplacement des atomes de magnésium par des atomes de phosphore, aux propriétés acides plus marquées, entraînerait une augmentation du temps de contact des produits déshydrogénés sur la surface du catalyseur et favoriserait par conséquent l'insertion d'espèces oxygène dans les intermédiaires réactionnels [31].

Dans cet esprit, divers auteurs ont également constaté une amélioration de la sélectivité en oléfines sur des systèmes catalytiques modifiés par ajouts contrôlés d'alcalins ( $V_2O_5/TiO_2$  [27,28],  $MoO_3/TiO_2$  [28],  $NiMoO_4$  [30]). L'effet est justifié par une diminution du caractère acide superficiel de la phase active.

#### ***I - B - 1 - 5. Mécanisme et intermédiaires réactionnels***

Dans les réactions d'oxydation sélective, il est généralement admis que l'étape cinétiquement limitante correspond à la rupture de la liaison C-H de l'hydrocarbure saturé, qui conduit à la formation d'une espèce intermédiaire propyle [33]. Les études de H. H. Kung [33-35] et P. M. Michakolos [36] illustrent ce constat. En effet, ces auteurs envisagent la formation de propène par l'intermédiaire d'un radical propyle, suite à une coupure homolytique de cette liaison. L'évolution de l'espèce radicalaire dépend alors de la température réactionnelle [33-36]. Les températures modérées ( $< 556^\circ C$ ) favorisent les réactions de cet intermédiaire à la surface du solide en respectant ainsi un processus catalytique uniquement hétérogène. Aux températures plus élevées ( $> 556^\circ C$ ), viennent s'ajouter aux réactions gaz-solide, des réactions en phase gazeuse causées par la désorption des radicaux propyles dans le volume post-catalytique. Un mécanisme catalytique hétéro-homogène est alors privilégié.

D'autre part, la possibilité de rupture hétérolytique de la liaison C-H de l'hydrocarbure saturé est également signalée en catalyse d'oxydation. R. Wang et *coll.*, par exemple, proposent en oxydeshydrogénation du propane, la formation d'un intermédiaire réactionnel de type carbanion  $C_3H_7^-$  obtenu par arrachement de l'atome d'hydrogène méthylénique [19]. L'abstraction d'une espèce hydrure est également envisagée dans des processus d'activation d'alcane sur des catalyseurs super acides [37,38] ainsi que sur des solides V-P-O [39].

En déshydrogénation oxydante des alcanes, la limitation du rendement en propène ainsi que la chute de la sélectivité en fonction de l'augmentation de la conversion, s'expliquent par la forte réactivité de l'oléfine comparée à celle de la paraffine (cf Tableau I-1 et Figure I-3). A titre d'exemple, la Figure I-4 représente la sélectivité en propène en fonction de la conversion du propane d'un système catalytique  $V_2O_5/TiO_2$  étudié par N. Boisdrion [18,40].

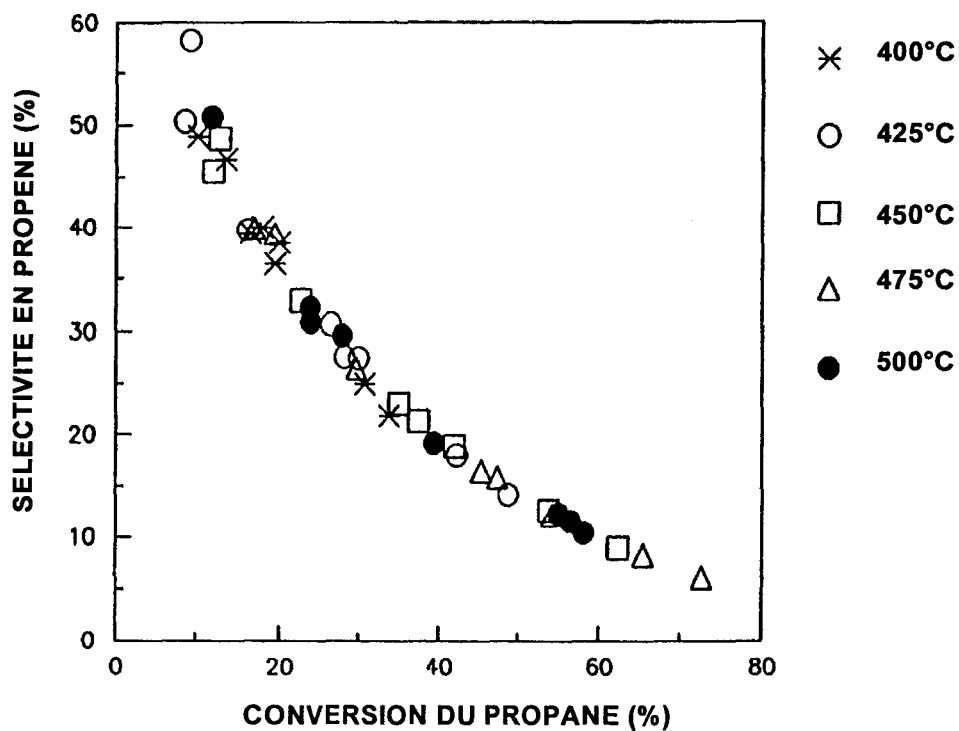


Figure I-4 : Corrélation entre conversion du propane et sélectivité en propène sur un catalyseur  $V_2O_5/TiO_2$  [18,40].

Les études cinétiques réalisées sur des solides  $V_2O_5/TiO_2$  par N. Boisdron ont permis de quantifier la forte dégradation du propène par rapport au propane [40]. Il apparaît que dans les conditions de test catalytique à 400°C, le propène est huit fois plus réactif que le propane. M. A. Chaar et *coll.* estiment, quant à eux, que ce facteur est proche de quatre pour les systèmes oxydes V-Mg-O, qui sont parmi les plus performants recensés dans la littérature en O.D.H. du propane [31]. Par conséquent, la limitation des réactions de dégradation des intermédiaires oléfiniques à la surface du catalyseur joue un rôle primordial dans l'amélioration des rendements en oxydeshydrogénation.

### I - B - 2. Les systèmes catalytiques

L'enjeu économique, lié à la production d'oléfines, a encouragé de nombreuses équipes à tester divers systèmes catalytiques dans le principal objectif de trouver des formulations actives aux températures les plus basses possibles. Les recherches se focalisent essentiellement sur les composés de type vanadates [22,31-36,41-46], sur les oxydes de vanadium supportés ou sur les molybdates de métaux de transition [1747-49].

Selon F. Cavani et F. Trifiro [50], un grand nombre de catalyseurs utilisés en O.D.H. du propane intègre dans leur formulation l'élément vanadium, principalement sous la forme de vanadates d'alcalino-terreux ou sous la forme d'oxyde de vanadium supporté. Récemment, plusieurs revues concernant l'activation des alcanes réalisées sur des catalyseurs oxydes à base de vanadium ont été publiées [51].

En 1991, N. Boisdron a recensé les principales familles de catalyseurs qui activent et fonctionnalisent les hydrocarbures légers (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) en présence d'oxygène [40]. Plus récemment, les performances catalytiques de systèmes actifs en oxydation du propane ont été répertoriées dans plusieurs revues [33,50-54]. Le Tableau I- 2 regroupe les résultats catalytiques les plus caractéristiques obtenus en O.D.H. du propane dans la littérature pour différents systèmes classés, par type de catalyseurs. Les performances de ces différentes familles de catalyseurs sont également visualisées sur la Figure I- 5 et seront développées dans la suite de l'étude .

Parmi l'ensemble des catalyseurs d'oxydeshydrogénation du propane reportés dans ce travail, il ressort que le rendement en propène obtenu uniquement par processus hétérogène parvient difficilement à excéder la barre des 20 %. Sur des systèmes du type LiOH/LiI, I. M. Dahl et coll. [55] signalent que des rendements en propène très élevés (de l'ordre de 30 %) peuvent être atteints en combinant des processus réactionnels hétérogènes et homogènes.

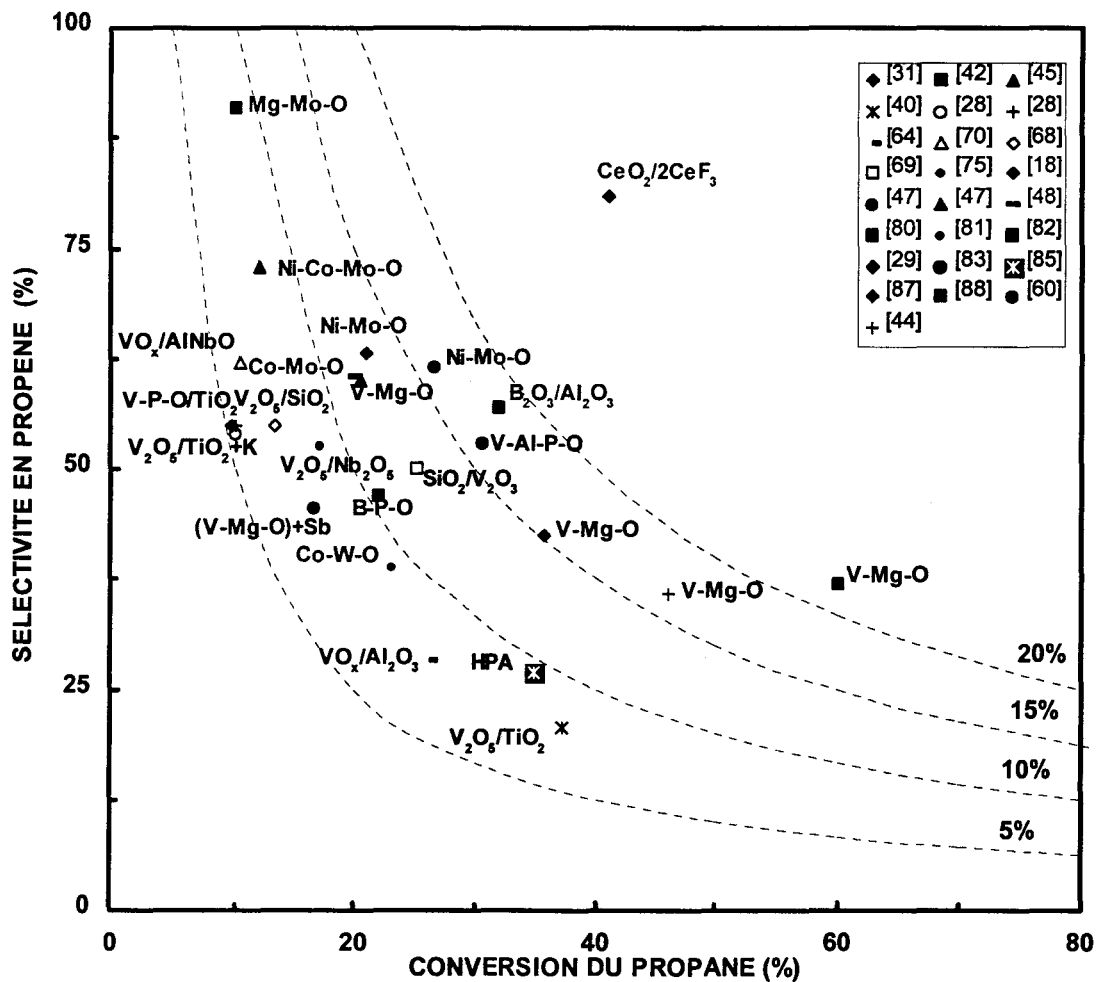


Figure I- 5 : Performances catalytiques des systèmes oxydes les plus fréquemment utilisés en O.D.H. du propane et reportés dans la littérature.



Tableau I- 2 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur des catalyseurs oxydes publiés dans la littérature.

FAMILLE	catalyseurs	réf.	conv. (%)	sél. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	autres	rendt. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	temp.(°C) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> /D débit (ml/mn)
	V-Mg-O	[31]	35.8	42.4	2.3% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ou C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	15.2	540 4/8/88 - 100
	V-Mg-O	[42]	60	37	/	22.2	550 2/19.6/74.6 - 50
VANADATES	V-Mg-O	[44]	46	35.7	/	16.4	540 4/8/88 - 50
	(V-Mg-O) + Sb	[45]	20.5	60	/	12.2	550 8/24/68 - 37
	SmVO <sub>4</sub>	[59]	16.6	45.7	/	7.6	500 20/10/70 - 50
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	[40]	37.2	20.7	traces de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.7	450 5/15/80 - 50
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> + K V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> + Rb	[28]	10	55	/	5.5	365 6.4/19.6/74 - 60
	VO <sub>x</sub> /γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[63]	26	28.2	/	7.3	400 2/19.6/78.4 - 50
VANADIUM SUPPORTES	VO <sub>x</sub> /AlNbO	[69]	10.4	62	/	6.4	500 2/19.6/78.4 - 50
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	[67]	13.3	54.9	4.8% acr., 1.3% acal.	7.3	525 17/8/75 - 100
	SiO <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[68]	25	50	10% arom., traces de craquages	12.5	≈ 500 18/11/71 vvh=1200h <sup>-1</sup>
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[74]	17	53	/	9	500 29/9/62 - 140

Tableau I- 2 (suite) : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur des catalyseurs oxydes publiés dans la littérature.

FAMILLE	catalyseurs	réf.	conv. (%)	sél. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	autres	rendt. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	temp.(°C) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> /D débit (ml/mn)
	$\beta$ NiMoO <sub>4</sub>	[17]	20.9	63.1	3% aco.	13.2	560 15/15/70 - 250
	NiMoO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	[47]	26.6	≈ 61.5	≈ 3% aco.	≈ 16.4	560 15/15/70 - 60
MOLYBDATES	Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> MoO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	[47]	12.1	≈ 72.8	≈ 3% aco.	≈ 9.2	560 15/15/70 - 60
	Co <sub>0.95</sub> MoO <sub>x</sub>	[48]	20	60	/	12	450 18/7/75 - 54
	MgMoO <sub>4</sub> /MoO <sub>3</sub>	[79]	10	91	/	9.1	550 4/4/92 - 100
TUNGSTATES	CoWO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	[80]	23.1	39	≈ 0.3% aco.	9	560 15/15/70 - 60
	B-P-O	[81]	22	47	4% acal., aco., acoh..	10	400 15/15/70
PHOSPHATES	V-P-O/TiO <sub>2</sub>	[29]	9.8	55	13% aco., ac., acr..	5.5	400 60/20/20 - 15
	V-Al-P-O	[82]	30.7	52.8	/	16.2	540
HPA	CsCu <sub>0.08</sub> H <sub>3.34</sub> PV <sub>3</sub> Mo <sub>9</sub> O <sub>40</sub>	[84]	35	27	/	9.5	380 33/33/33 - 30
OXYDES MIXTES	CeO <sub>2</sub> /CeF <sub>3</sub>	[86]	41.3	81.1	11% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	33.5	500 4/11/5 - 50
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[87]	31	57	21% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 5% aco.	18	550 3/1/non défini

D : gaz diluant - acal. : acétaldéhyde - ac. acr : acide acrylique - acet. : acétone - aco. : acroléine - aceoh. : acide acétique

### *I - B - 2 - 1. Les systèmes Vanadates*

#### A) Les catalyseurs V-Mg-O

Les vanadates de magnésium (V-Mg-O) font partie à l'heure actuelle des systèmes catalytiques les plus performants en déshydrogénation oxydante du propane (60 % de conversion en propane, 37 % de sélectivité en propène [42]) et sont par conséquent à l'origine de nombreuses études depuis une dizaine d'années [31-36,41-44].

En 1987, H. H. Kung et *coll.* ont, en effet, découvert les propriétés déshydrogénantes des vanadates de magnésium pour le propane [31] et le butane [32]. Cependant, la nature de la phase active est encore sujette à discussions. Selon H. H. Kung [36,41] les phases orthovanadates ( $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ) et pyrovanadates de magnésium ( $\alpha \text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ) sont sélectives en oxydation partielle du propane tandis que J. C. Volta [42] estime que seule cette dernière phase est responsable d'une bonne sélectivité en propène.

Une étude récente de X. Gao et *coll.* [44] confirme que, parmi les phases pures de vanadates de magnésium, la phase conduisant à l'obtention de la meilleure sélectivité est la structure pyrovanadate. Mais, ces derniers travaux proposent également des performances catalytiques accrues pour ces systèmes, lorsque la phase vanadate de magnésium interagit avec un excès de MgO.

Par ailleurs, ces vanadates de magnésium ont aussi été étudiés par R. Burch et E. M. Crabb en déshydrogénation oxydante, une autre interprétation des résultats est proposée [56]. Les plus faibles sélectivités en propène sont expliquées par ces auteurs par la présence de cristallites de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , favorisant de fait l'oxydation totale. Par contre lorsque les différentes phases mixtes de vanadates de magnésium sont dépourvues d'agrégats de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , des activités et des sélectivités du même ordre de grandeur sont obtenues.

S. R. G. Carrazan et *coll.* [57] mentionnent en O.D.H. du propane l'obtention d'un effet de synergie lorsque les structures  $Mg_3V_2O_8$  et  $\alpha Mg_2V_2O_7$  sont en présence de la phase  $\alpha Sb_2O_4$ . Cependant, l'influence de l'oxyde  $\alpha Sb_2O_4$  agit différemment selon la nature de la structure vanadate qui est modifiée : une amélioration de la sélectivité en propène est enregistrée pour le système  $(Mg_3V_2O_8)$ -Sb, tandis que l'augmentation du rendement en propène mise en évidence pour l'autre structure  $(\alpha Mg_2V_2O_7)$ -Sb est justifiée par une meilleure activité.

#### B) Orthovanadates d'alcalin ou alcalino terreux (autre que l'élément magnésium)

Une étude de K. Seshan et *coll.* [58], concernant différents orthovanadates d'alcalins ou d'alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Cs) montre que l'orthovanadate de magnésium est l'unique orthovanadate sélectif en O.D.H. du propane . Parmi ces éléments, seul le composé  $MgCO_3$  se décompose à  $400^\circ C$ , les autres carbonates plus stables thermiquement déstabiliseraient les phases orthovanadates respectivement en carbonates et en oxyde de vanadium.

#### C) Orthovanadates de terres rares

C. T. Au et *coll.* ont publié des performances catalytiques intéressantes en déshydrogénation oxydante du propane sur plusieurs orthovanadates de terres rares ( $SmVO_4$ ,  $LaVO_4$ ,  $YVO_4$ ) [59]. D'après cette étude, le composé  $SmVO_4$  est le plus actif et le plus sélectif et une sélectivité en propène de 46 % à 17 % de conversion en propane est enregistrée à  $500^\circ C$ . Par contre, les autres terres rares testées dans ces composés (Ce, Nd et Eu) sont à l'origine de résultats médiocres surtout en terme de sélectivité, justifiés par une moins bonne réductibilité de l'élément vanadium.

#### D) Recherche du site d'activation

Les composés V-Mg-O font l'objet de nombreux travaux de caractérisation et de compréhension, qui tentent de déterminer la nature du site actif, afin de mieux comprendre le mécanisme d'activation de l'alcane. Les opinions divergentes quant à la nature même de la phase active suscitent un débat très ouvert. Néanmoins, il est généralement admis que la présence de vanadium en coordination tétraédrique dans ces systèmes est importante et joue un rôle décisif sur l'obtention d'une bonne sélectivité [33,42].

Selon H. H. Kung, les différences d'interprétation sur la nature de la phase active des composés V-Mg-O sont justifiées par la présence ou non d'impuretés en potassium dans les solides. Cet alcalin, introduit lors de la préparation des catalyseurs, modifie les sélectivités de la réaction [33,41]. En outre, il explique la similitude des résultats catalytiques obtenus sur les deux phases  $Mg_3V_2O_8$  et  $\alpha Mg_2V_2O_7$  par une bonne concordance entre la taille de l'intermédiaire alkyle adsorbé et les distances atomiques reliant deux centres actifs vanadium dans ces structures [33]. Selon lui, les atomes de vanadium dans la phase  $Mg_3V_2O_8$  sont au centre de tétraèdres isolés et tous les oxygènes sont pontés entre un atome de magnésium et un atome de vanadium. Dans ces unités Mg-O-V, l'oxygène peu labile et l'absence de liaison vanadyle V=O seraient à l'origine de la bonne sélectivité en propène [31]. Ces conclusions rejoignent également les opinions de A. Corma et *coll.* [26,60], qui mettent en avant en O.D.H. du propane l'importance de l'environnement tétraédrique du vanadium. Ils proposent que les liaisons V=O dans le composé  $V_2O_5$ , avec un atome de vanadium en environnement octaédrique d'oxygène, entraînent de fortes conversions en produits d'oxydation totale. Par contre dans la structure  $\alpha Mg_2V_2O_7$  tétraédrique, la plus forte mobilité des espèces oxygène des liaisons V-O-V est à l'origine, pour H. H. Kung, des sélectivités accrues en produits oxygénés, comme cela a été mis en évidence dans les réactions de déshydrogénation oxydante de l'isobutane et du butane [33].

En revanche, l'existence de liaison V-O-V et de liaison courte vanadyle dans les unités  $[V_2O_7]^{4-}$  constitue pour J. C. Volta le site d'activation du propane de la phase pyrovanadate [42]. En effet, la liaison vanadyle permettrait l'abstraction de l'atome d'hydrogène de l'alcane tandis que l'oxygène ponté dans une unité V-O-V participerait ensuite au mécanisme d'oxydeshydrogénation avec la formation de molécules d'eau. Selon J. C. Volta, la phase  $\alpha$   $Mg_2V_2O_7$  tétraédrique se distingue des autres phases vanadates par une meilleure réductibilité du cation métallique dans le couple redox  $V^{5+}/V^{4+}$  [42,43]. Récemment, il a aussi été montré, par des mesures de conductivité électrique, que cet oxyde possède des espèces oxygène de surface  $O^{2-}$  très labiles [22]. Ces propriétés redox caractéristiques de la structure  $\alpha$   $Mg_2V_2O_7$  vont dans le sens d'une phase à la fois plus active et sélective en oxydeshydrogénation du propane.

L'existence de sites actifs constitués d'une lacune anionique d'oxygène proche d'un cation vanadium a été envisagée récemment sur des phases vanadates [19,23]. Une relation étroite entre la réductibilité du cation et la sélectivité en propène est souvent mentionnée [23,59]. C'est pourquoi, la détermination du degré d'oxydation du vanadium lors de la réaction catalytique fait l'objet de nombreuses études, mais celle-ci est loin d'être aisée. Le mécanisme d'oxydeshydrogénation, suggéré par A. Pantazidis et *coll.*, fait intervenir un phénomène redox où la charge portée par l'atome de vanadium oscillerait entre +IV et +V. Ces propositions sont en accord avec les propriétés acido-basiques de ces catalyseurs également étudiées dans ce travail [23].

### ***I - B - 2 - 2. Oxydes de vanadium supportés***

Le pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) est connu pour ses propriétés catalytiques dans diverses réactions d'oxydation sélective d'hydrocarbures [10]. Mais comme cela a déjà été signalé, la structure de ce composé  $V_2O_5$  favorise l'oxydation totale du propane [26,41,60].

Il est toutefois possible d'améliorer sensiblement les propriétés oxydeshydrogénantes du vanadium en le déposant sur un support approprié. Dans ce cadre, plusieurs types de supports ont été particulièrement étudiés en déshydrogénation oxydante du propane tels que :

- $TiO_2$  [18,26-28,40,61],
- $Al_2O_3$  [62-66],
- $SiO_2$  [67]
- *zéolithes* [68]

Les catalyseurs supportés sur de l'oxyde de titane et de l'alumine présentent généralement des températures d'activation relativement modérées comparativement aux catalyseurs massiques. Ainsi N. Boisdron [18,40], A. Corma [26] et B. Grzybowska [27] obtiennent dès 350°C des conversions du propane notables sur des systèmes  $V_2O_5/TiO_2$ . Ces auteurs constatent toutefois des sélectivités moyennes en propène, qui s'amenuisent d'ailleurs lorsque la teneur en vanadium croît.

D'après A. Corma et *coll.*, les catalyseurs aux fortes teneurs en vanadium (19 % en poids) supportés sur les oxydes  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$  présentent des activités et des sélectivités en O.D.H. du propane proches de celles de l'oxyde de vanadium massique [26]. Les moins bons résultats sur ces solides fortement chargés en vanadium sont attribués à la présence d'agrégats de  $V_2O_5$  [26]. Néanmoins, de meilleures sélectivités en propène sont obtenues sur les supports oxydes  $Sm_2O_3$ ,  $MgO$ , ou  $Bi_2O_3$  car ces supports permettent la formation de structure orthovanadate.

#### *Influence de la nature du support :*

Pour améliorer les sélectivités en propène, une des solutions consiste à recouvrir uniformément le support avec une faible quantité de phase active  $VO_x$ . Sur des catalyseurs  $V_2O_5$  supportés [26], il a été montré qu'une bonne dispersion du vanadium sur le support permet d'obtenir des phases vanadates à l'interface support -  $V_2O_5$ , le vanadium ayant alors une coordination tétraédrique. La structure a été identifiée à une phase orthovanadate. Enfin, cet environnement tétraédrique présente une activité plus faible mais accroît la sélectivité en oléfines [26].

La dispersion des espèces actives  $VO_x$  est favorisée sur les supports aux propriétés basiques croissantes suivant l'ordre [26] :  $V-Si < V-Al < V-Ti < V-Mg$  [26]. L'évolution de la sélectivité en oléfine suit également la même séquence.

De même, des travaux réalisés sur un composé  $VO_x/Al-Nb-O$ , aux performances oxydéshydrogénantes intéressantes (10 % de conversion en propane, 62 % de sélectivité en propène) aboutissent à des conclusions similaires concernant la relation entre basicité et sélectivité en alcènes [69]. Ainsi, une espèce vanadium de symétrie tétraédrique a été identifiée par différentes techniques de caractérisation. Par ailleurs, dans les systèmes catalytiques associant l'élément vanadium et des zéolithes, l'isolement de structures tétraédriques  $VO_4$  dans la matrice peuvent expliquer l'obtention de bons rendements en propène [68].

Plusieurs études signalent que l'ajout contrôlé d'alcalin sur des catalyseurs  $V_2O_5/TiO_2$  améliore les performances catalytiques en déshydrogénation oxydante du propane d'un point de vue sélectivité en propène [27,28,70]. L'effet promoteur se justifie par une meilleure dispersion des espèces  $VO_x$  sur le support  $TiO_2$  mais également par une diminution des propriétés acides du solide. Différents dopants alcalins (K, Li, Rb) ont été testés en O.D.H. du propane sur des systèmes catalytiques supportés [28], une corrélation entre la sélectivité en propène et le rayon ionique de l'élément alcalin a été proposée suivant l'ordre :

*solide non dopé  $\leq$  solide dopé au Li < solide dopé au K < solide dopé au Rb.*

Des résultats similaires sur la sélectivité en propène ont été également montrés sur un catalyseur  $MoO_3/TiO_2$  [28].

En revanche, la stabilisation d'un vanadate alcalin  $KV_3O_8$  obtenu pour des quantités importantes de vanadium et potassium est défavorable au maintien de propriétés oxydéshydrogénantes des catalyseurs  $V_2O_5/TiO_2$  [71]. La présence de potassium dans les systèmes  $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$  influence différemment les propriétés catalytiques selon la réaction O.D.H. considérée (C2 ou C4). L'ajout d'alcalin améliore les sélectivités en oléfines à 4 atomes de carbone à partir du réactif n-butane, contrairement à la transformation de l'éthane en éthylène [65].



### *I - B - 2 - 3. Systèmes catalytiques à base de niobium*

Face au comportement peu sélectif de  $V_2O_5$ , R. H. H. Smits et *coll.* se sont intéressés à l'oxyde de niobium ( $Nb_2O_5$ ) pour son appartenance au même groupe que le vanadium mais également pour sa plus grande inertie chimique [72]. Ces auteurs mentionnent que l'oxyde  $Nb_2O_5$  est sélectif en propène (75 %) mais peu actif (1,5 % à 580°C) [72].

L'ajout d'autres oxydes ( $MoO_3$ ,  $Cr_2O_3$  et surtout  $V_2O_5$ ) améliore nettement l'activité catalytique de l'oxyde de niobium avec maintien des sélectivités en propène [73]. De ce fait, il a été proposé que l'activité et la sélectivité des catalyseurs V-Nb-O dépend de la nature de l'atome qui est voisin du vanadium actif. La présence d'un atome de vanadium voisin à ce site influencerait l'activité catalytique, tandis que le niobium aurait un effet bénéfique sur la sélectivité en propène. En conséquence, les auteurs prévoient que l'amélioration des performances catalytiques passe par une meilleure répartition du vanadium en surface et dans la matrice [73]. Récemment à 500°C, un rendement en propène de 9 % a été obtenu sur un solide  $V_2O_5/Nb_2O_5$  dont la teneur en  $V_2O_5$  est proche de 2 % (exprimé en mole d'oxyde) [74].

### *I - B - 2 - 4. Les catalyseurs Molybdates*

Dans les années soixante-dix, la combinaison d'un oxyde de bismuth et d'un oxyde de molybdène s'est révélée être une formulation particulièrement active et sélective dans la transformation du propène en acroléïne [10]. Par la suite pour l'activation du propane, le comportement des molybdates de bismuth a été beaucoup étudié par Y. C. Kim et *coll.* [75]. Ces derniers ont mis en évidence la capacité de ces solides à produire essentiellement de l'acroléïne, aux dépens de la sélectivité en propène.

#### **A) Molybdates de nickel**

Au début des années quatre-vingt-dix, C. Mazzocchia et *coll.* [17] découvraient le caractère oxydeshydrogénant de la phase  $\beta$   $NiMoO_4$  dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane. A 560°C, ces auteurs proposent pour cette phase  $\beta$  une sélectivité en propène égale à 63 % pour une conversion en propane atteignant 21 %, résultats tout à fait comparables au composé V-Mg-O de H. H. Kung [31]. Depuis, les molybdates à base de

nickel sont à l'origine d'un nombre croissant de publications tant leurs propriétés oxydéshydrogénantes sont attractives [30,47,48,76-78]

D. L. Stern et R. K. Grasselli ont testé à 560°C en O.D.H. du propane un grand nombre de molybdates supportés sur silice à raison de 20 % de SiO<sub>2</sub> en poids [47]. Parmi tous les éléments étudiés (Ni, Co, Mn, Mg et Zn), le meilleur catalyseur correspond au composé NiMoO<sub>4</sub> stoechiométrique, solide pour lequel un rendement en propène de 16 % est enregistré à 27 % de conversion de propane [47]. Cependant, lorsque le rapport atomique Mo/Ni est légèrement modifié dans les formulations NiMo<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $\pm 0,1$ ), une dégradation importante des propriétés oxydéshydrogénantes des molybdates de nickel est enregistrée. Ce phénomène est clairement montré sur la Figure I- 6, qui est reproduite des travaux de D. L. Stern et *coll.* [47]. Le rendement en propène et acroléïne est représenté sur cette figure en fonction de la teneur en molybdène, sachant que la sélectivité en acroléïne vis à vis du propène reste toujours minoritaire ( $\approx 3$  %).

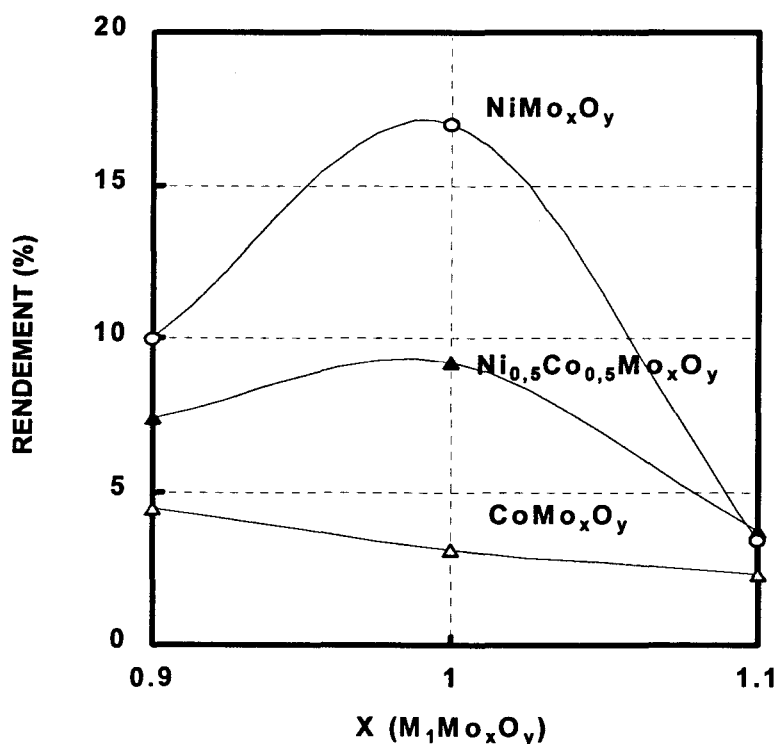


Figure I- 6 : Rendement en propène et acroléïne mesuré en O.D.H. du propane en fonction de la teneur en atome de Mo dans des catalyseurs molybdates [47].

Par contre, l'ajout de cobalt dans la matrice  $\text{NiMoO}_4$  stabilise le système par rapport aux variations de stoechiométrie Mo/Ni, mais provoque également une diminution de l'activité et du rendement en propène à  $560^\circ\text{C}$ . Cependant, lorsque les sélectivités en propène sont comparées à des conversions équivalentes (20 %), le composé  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_y$  est plus sélectif en propène ( $\approx 65\%$ ) que le catalyseur  $\text{NiMoO}_4$  ( $\approx 55\%$ ). Finalement, un choix judicieux de dopants parmi certains éléments redox (V, Ce, Fe, Cr) permet alors d'améliorer la conversion en propane. Malheureusement, aucune indication n'est fournie concernant l'évolution de la sélectivité en propène dans le cas de tels ajouts [47].

En O.D.H. du butane, l'influence d'ajouts contrôlés d'alcalins [30,76-78] ou d'alcalino-terreux [78] sur des solides  $\text{NiMoO}_4$  a été très étudiée par L. M. Madeira et coll. Ces éléments alcalins (Cs, K, Na, Li) provoquent une hausse de la sélectivité en oléfines ou en diènes sur les phases modifiées de  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{NiMoO}_4$ . L'effet promoteur s'explique par une diminution de l'acidité superficielle des solides. Effectivement, l'évolution de la sélectivité sur la structure  $\beta$  suit l'ordre de basicité des éléments alcalins :  $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} \approx \text{Li}$ . Toutefois, une trop forte quantité d'alcalin détériore irréversiblement le système catalytique. Quant aux phases  $\alpha$   $\text{NiMoO}_4$  modifiées par les éléments alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) : des sélectivités en butadiène deux fois plus élevées sont enregistrées. Par conséquent, l'utilisation de tels solides se révèle attrayante pour la transformation du butane en butadiène. Ce comportement catalytique est attribué à la basicité plus douce des éléments alcalino-terreux comparativement à celle des éléments alcalins [78].

### B) Autres Molybdates

Y. S. Yoon et coll. [48] ont étudié en O.D.H. du propane les performances catalytiques de nombreux molybdates de métaux massiques (Ni, Co, Cu, Mg, Ca, etc...). Parmi les différents systèmes testés, ceux qui présentent les meilleures capacités à déshydrogéner la molécule de propane sont les composés à base de cobalt [48]. Dans cette étude, le solide  $\text{NiMoO}_4$  est beaucoup moins sélectif en propène que le catalyseur  $\text{CoMoO}_4$ , ce qui est par conséquent en contradiction avec les précédents résultats obtenus par D. L. Stern et R. K. Grasselli sur des molybdates supportés sur  $\text{SiO}_2$  (cf Figure I- 6 [47]). Il est toutefois possible que ces différences proviennent d'un effet catalytique du support silice.

Les meilleurs résultats de l'étude de Y. S. Yoon [48,49] (20 % de conversion - 60 % de sélectivité) sont obtenues à 450°C sur le composé ayant pour formulation  $\text{Co}_{0,95}\text{MoO}_x$ . Des résultats tout à fait comparables sont également enregistrés sur le solide  $\text{Mg}_{0,95}\text{MoO}_x$  mais à une température plus élevée (515°C) [49]. Ce léger excès de molybdène par rapport au composé stoechiométrique favorise l'obtention de propriétés oxydéshydrogénantes accrues en O.D.H. du propane. D'autres études confirment également cette observation [47-49,79]. En particulier, L. E. Cadus et *coll.* annoncent pour un système  $\text{MgMoO}_4\text{-MoO}_3$  une très forte sélectivité en propène égale à 91 % à 10 % de conversion en propane à 550°C [79]. La phase catalytique active pour les systèmes Co-Mo-O et Mg-Mo-O est attribuée à la présence d'oxyde de molybdène respectivement supporté sur  $\text{CoMoO}_4$  [47-49] ou sur  $\text{MgMoO}_4$  [49,79].

### C) Recherche du site d'activation

La structure  $\beta$   $\text{NiMoO}_4$ , présente un atome de molybdène dans un environnement tétraédrique d'oxygène, contrairement à la phase  $\alpha$  où celui-ci est en environnement octaédrique. Selon C. Mazzocchia et *coll.*, cette coordination tétraédrique du molybdène est à l'origine des différences de réactivité du propane vis à vis de l'espèce de surface  $\text{O}^{2-}$  et justifie ainsi la sélectivité en propène deux fois plus élevée obtenue sur la phase  $\beta$ . En O.D.H. du butane, les travaux de L. M. Madeira et *coll.* confirment également la supériorité de la phase  $\beta$  [30].

Pour D. L. Stern et R. K. Grasselli, le site d'activation de l'hydrocarbure des composés molybdates de nickel serait du type Ni-O-Mo-O [47]. Selon ces auteurs en effet, un excès de nickel ( $\text{Ni/Mo} > 1$ ) sur le catalyseur de base  $\text{NiMoO}_4$  favoriserait l'apparition de clusters du type Ni-O-Ni, qui pourraient même conduire jusqu'à la formation de NiO. Ce phénomène justifierait les moins bons résultats catalytiques pour les solides Ni-Mo-O lorsque le rapport Ni/Mo est supérieur à 1.

Sur les composés Co-Mo-O, Y. S. Yoon et *coll.* ont établi une corrélation entre la présence de sites acides faibles de surface et leur capacité à activer la molécule de propane. Cette acidité jouerait un rôle déterminant non seulement dans l'étape d'abstraction de l'hydrogène de l'hydrocarbure mais également sur la sélectivité en propène [48,49]. En effet, l'augmentation du nombre de sites acides faibles, liés à l'existence en surface d'anions oxomolybdène a été mesurée sur le composé  $\text{Co}_{0,95}\text{MoO}_x$  par des mesures de thermodésorption de  $\text{NH}_3$  [48]. Il est mentionné également qu'un état partiellement réduit à la surface des systèmes Co-Mo-O est favorable à la formation du propène [48]. De même sur les systèmes catalytiques  $\text{MgMoO}_4\text{-MoO}_3$ , L. E. Cadus et *coll.* signalent des modifications de leurs propriétés redox, justifiées par l'augmentation du signal  $\text{Mo}^{5+}$  après catalyse [79].

### ***I - B - 2 - 5. Autres systèmes catalytiques***

#### **A) Tungstates**

Une nouvelle famille de catalyseurs de déshydrogénation oxydante du propane a été signalée très récemment par D. L. Stern et *coll.* : les tungstates [80]. Parmi tous les tungstates de métaux testés à 560°C (Ni, Co, Ce, Fe, Zn) supportés sur  $\text{SiO}_2$ , seules les performances du composé  $\text{CoWO}_4$  émergent avec l'obtention d'un rendement en propène qui atteint 9 % à 23 % de conversion du propane.

#### **B) Phosphates**

L'étude bibliographique, réalisée par N. Boisdron sur divers phosphates, a mis en évidence de fortes variations de sélectivités et de conversions en fonction de la nature des éléments qui sont associés à l'atome de phosphore [40]. Dans certaines formulations catalytiques, l'élément phosphore permet l'obtention de bons résultats en O.D.H. du propane [81,82]. Un phosphate de bore, étudié par T. Komatsu [81], ainsi qu'un aluminophosphate de vanadium étudié par P. Concepcion [82], présentent tous deux des rendements élevés en propène, supérieurs à 10 %. Les auteurs de ces derniers travaux attribuent le caractère sélectif et actif de ce composé (V-P-Al) à la présence de sites vanadium isolés en environnement tétraédrique d'oxygène.

### C) Hétéropolyoxomolybdates

En catalyse hétérogène, les hétéropolyanions ou hétéropolyacides (H.P.A.) trouvent de nombreuses applications dans les réactions d'oxydation sélective. Ces composés très acides sont généralement connus pour leur capacité à fonctionnaliser les hydrocarbures saturés principalement en produits oxygénés [52]. Cependant depuis quelques années, la capacité des H.P.A. à déshydrogéner en milieu oxydant les alcanes légers (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) est signalée dans plusieurs travaux [83-85].

A notre connaissance, le résultat le plus significatif obtenu en O.D.H. du propane concerne un sel acide de composition  $Cs_{2,5}Cu_{0,08}H_{3,34}PV_3Mo_9O_{40}$ , pour lequel un rendement optimal de 9,5 % en propène est reporté (Conv. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 35 % et Sél. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 27 %) [84]. Il faut tout de même noter la présence d'une proportion assez élevée de composés oxygénés. N. Mizuno et *coll.* justifient les meilleures propriétés déshydrogénantes de ce solide par rapport au composé référence de formulation  $Cs_{2,5}Cu_{0,08}H_{0,34+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$  par un taux de substitution élevé des cations Mo<sup>6+</sup> par les cations V<sup>5+</sup>.

### D) Oxydes mixtes CeO<sub>2</sub>/2CeF<sub>3</sub>

De très bonnes performances catalytiques en O.D.H. du propane sont proposées par W. Zhang et *coll.* [86] sur des catalyseurs à base de complexe de lanthanide. Parmi les différentes terres rares testées (Ce, Sm, Nd, Y), les meilleurs résultats sont obtenus pour le système CeO<sub>2</sub>/2CeF<sub>3</sub>, qui présente à 500°C une conversion du propane de 41 % et une sélectivité de 81 %. Selon les auteurs, les bonnes performances sont justifiées par le remplacement des ions O<sup>2-</sup> dans le réseau de la cérine par des anions F<sup>-</sup> permettant ainsi la création de lacunes anioniques d'oxygène. Ainsi, la basicité de la cérine est modifiée et affecte favorablement les espèces oxygène de surface.

### E) Oxydes mixtes $B_2O_3/Al_2O_3$

Une récente étude réalisée en O.D.H. du propane sur des catalyseurs du type alumine borée signale l'obtention de rendements très intéressants en propène [87]. L'effet de la teneur en bore a été étudié et les meilleures performances sont obtenues à 550°C pour le système contenant 30 % en poids de  $B_2O_3$  : 32 % de conversion en  $C_3H_8$  - 57 % de sélectivité en  $C_3H_6$ .

Néanmoins pour ces deux derniers systèmes catalytiques étudiés  $CeO_2/2CeF_3$  et  $B_2O_3/Al_2O_3$ , un mécanisme catalytique hétéro-homogène peut tout de même être soupçonné en raison de la température élevée de réaction et de la forte sélectivité en éthylène enregistrée.

## CONCLUSION

L'enjeu économique, suscité par la transformation d'alcanes légers en produits déshydrogénés par des réactions catalytiques de déshydrogénation oxydante, est quantifiable par le nombre important de travaux qui traitent de ce sujet. Ainsi, la réaction d'oxydéshydrogénation du propane ne fait pas exception à la règle.

Actuellement, la composition des catalyseurs les plus actifs et les plus sélectifs en O.D.H. du propane, fréquemment proposés dans la littérature, inclut souvent l'élément vanadium et (ou) l'élément molybdène, qui sont reconnus de ce fait pour leurs bonnes capacités oxydéshydrogénantes. Cependant un constat s'impose : les réactions de dégradation du propène en O.D.H. du propane sont généralement responsables de l'obtention de performances oxydéshydrogénantes limitées. En effet, les rendements en propène obtenus par processus hétérogène uniquement, parviennent très difficilement à dépasser la barre des 20 % et ne sont donc pas actuellement suffisants pour envisager une application catalytique industrielle. Cependant, il a été proposé qu'en combinant un mécanisme d'activation de l'alcanes hétérogène et homogène, une augmentation sensible du rendement en propène pouvait être obtenue. Ainsi, la recherche de nouvelles formulations catalytiques associée évidemment à l'optimisation de ces systèmes devrait permettre d'obtenir de meilleures performances en O.D.H. du propane.

Diverses études mettent en évidence que la déshydrogénation oxydante du propane est une réaction dite "sensible à la structure". Ainsi par exemple, malgré les controverses existant sur les systèmes V-Mg-O, un compromis semble établi pour affirmer que l'environnement tétraédrique du vanadium est favorable à l'obtention de bonnes sélectivités en propène. L'importance de la symétrie tétraédrique de l'atome de molybdène dans la phase  $\beta$  NiMoO<sub>4</sub> a également été mise en évidence. Néanmoins en règle générale, la nature exacte des sites d'activation des catalyseurs est difficile à définir. Pourtant, l'amélioration des



performances catalytiques en O.D.H. du propane passe forcément par une meilleure connaissance de la structure des sites actifs et par une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels qui régissent les processus d'oxydation sélective. D'un point de vue mécanistique, des points communs parviennent tout de même à émerger de la littérature, qui traite des réactions d'oxydation sélective des hydrocarbures tels qu'un mécanisme redox de type Mars et Van Krevelen, le rôle crucial joué par les espèces basiques et nucléophile  $O^{2-}$ , la participation active des lacunes anioniques d'oxygène, l'influence des propriétés acido-basiques superficielles et également l'état partiellement réduit dans lequel travaille le catalyseur.

Enfin, l'essor de nouvelles technologies, ayant comme objectif principal de limiter les réactions parasites de dégradation du propène, devrait permettre l'obtention de performances déshydrogénantes accrues. Ainsi, le développement des réacteurs catalytiques à membrane ou des réacteurs catalytiques à lit circulant s'avère particulièrement prometteur.

**I - C. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I**

- [1] - B. K. Hodnett; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27**, 373, (1985).
- [2] - G. Emig, F. Martin; *Catal. Today*, **1**, 477, (1987).
- [3] - S. Chaumette, B. Tork; *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **6**, 639, (1994).
- [4] - G. Genti; *Catal. Letters*, **22**, 53, (1993).
- [5] - B. Tork; *Pétroles et Techniques*, **386**, 61, (1994).
- [6] - A. Jasmin; *Appl. Catal.*, **107**, N17, (1994).
- [7] - *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, **71ème ed.**, 9-95, (1990).
- [8] - D. Casanave; *Thèse de Doctorat*, Université Claude Bernard-Lyon I, (1996).
- [9] - G. F. Hornaday; *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, **4**, 451, (1961).
- [10] - D. J. Hucknall; *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, London, New-York, (1974).
- [11] - J. H. Kolts, J. P. Guillory; *Eur. Patent 205, 765*, to Phillips Petroleum, (1986).
- [12] - E. Morales, K. H. Lunsford; *J. Catal.*, **118**, 255, (1989).
- [13] - R Burch, S. C. Tsang; *Appl. Catal.*, **65**, 259, (1990).
- [14] - S. J. Conway, J. H. Lunsford; *J. Catal.*, **131**, 513, (1991).
- [15] - P. Mars, D. W. Van Krevelen; *Chem. Eng.Sci. Suppl.*, **3**, 41, (1954).
- [16] - A. Bielanski, J. Haber; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19**, 1, (1979).
- [17] - C. Mazzocchia, C. Aboumrad, C. Diagne, E. Tempesti, J. M. Herrmann, G. Thomas; *Catal. Letters*, **10**, 181, (1991).

- [18] - N. Boisdrón, A. Monnier, L. Jalowiecki-Duhamel, Y. Barbaux; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2899, (1995).
- [19] - R. Wang, X. M. Xie, P. Li, C. F. Ng; *Catal. Letters*, **24**, 67, (1994).
- [20] - M. Breyse, M. Guenin, B. Claudel, H. Latreille, J. Veron; *J. Catal.*, **27**, 275, (1972).
- [21] - A. M. Maitra, *Appl. Catal.*; **104**, 11, (1993).
- [22] - V. Soenen, J. M. Herrmann, J. C. Volta; *J. Catal.*, **159**, 410, (1996).
- [23] - A. Pantazidis, A. Auroux, J. M. Herrmann, C. Mirodatos; *Catal. Today*, **32**, 81, (1996).
- [24] - A. Ouqour; *Thèse de Doctorat*, Université Claude Bernard-Lyon I, (1991).
- [25] - P. Concepcion, A. Galli, J. M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M. I. Vazquez; *Topics in Catalysis*, **3**, 451, (1996).
- [26] - A. Corma, J. M. Lopez-Nieto, N. Paredes, M. Pérez, Y. Shen, H. Cao; S. L. Suib; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **72**, 213, (1992).
- [27] - B. Grzybowska, P. Mekss, R. Grabowski, K. Wcislo, Y. Barbaux, L. Gengembre; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **82**, 151, (1994).
- [28] - R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Sloczinsky, J. Stoch, K. Wcislo; *Appl. Catal.*, **125**, 129, (1995).
- [29] - L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M. M. Bettahar, M. Gubelmann-Bonneau, J. C. Lavalley; *Catal. Today*, **32**, 57, (1996).
- [30] - R. M. Martin-Aranda, M. F. Portela, L. M. Madeira, F. Freire, M. Oliveira; *Appl. Catal.*, **127**, 201, (1995).
- [31] - M. A. Char, D Patel, H. H. Kung; *J. Catal.*, **109**, 463, (1988).
- [32] - M. A. Char, D Patel, M. C. Kung, H. H. Kung; *J. Catal.*, **105**, 483, (1987).
- [33] - H. H. Kung; *Advances in Catalysis*, **40**, 1, (1994).

- [34] - K. T. Nguyen, H. H. Kung; *J. Catal.*, **122**, 415, (1990).
- [35] - K. T. Nguyen, H. H. Kung; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 352, (1991).
- [36] - P. M. Michalakos, M. C. Kung, I. Jahan, H. H. Kung; *J. Catal.*, **140**, 226, (1993).
- [37] - H. Hatori, O. Takahashi, M. Takagi, K. Tanabe; *J. Catal.*, **68**, 132, (1981).
- [38] - O. Takahashi, H. Hatori, *J. Catal.*, **68**, 144, (1981).
- [39] - G. Busca, G. Centi, F. Trifiro; *Appl. Catal.*, **25**, 265, (1986).
- [40] - N. Boisdron; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, (1991).
- [41] - M. C. Kung, H. H. Kung; *J. Catal.*, **134**, 668, (1992).
- [42] - D. Siew Hew Sam, V. Soenen, J. C. Volta; *J. Catal.*, **123**, 417, (1990).
- [43] - A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J. L. C. Fierro, V. Soenen, J. M. Herrmann, J.C. Volta; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **72**, 203, (1992).
- [44] - X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo, B. Delmon; *J. Catal.*, **148**, 56, (1994).
- [45] - S. R. G. Carrazan, C. Peres, J. P. Bernard, M. Ruwet, P. Ruiz, B. Delmon; *J. Catal.*, **158**, 452, (1996).
- [46] - D. Creaser, B. Andersson; *Appl. Catal.*, **141**, 131, (1996).
- [47] - D. L. Stern, R. K. Grasselli; *J. Catal.*, **167**, 550, (1997).
- [48] - Y. -S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro-oka, K. -W. Lee; *Catal. Today*, **24**, 327, (1995).
- [49] - Y. -S. Yoon, W. Ueda, Y. Moro-oka; *Topics in Catalysis*, **3**, 265, (1996).
- [50] - F. Cavani, F. Trifiro; *Catal. Today*, **24**, 307, (1995).
- [51] - E. A. Mamedov, V. Cortes Corberan; *Appl. Catal.*, **127**, 1, (1995).
- [52] - A. Monnier; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1995).

- [53] - Y. Moro-oka, W. Ueda; *Catalysis*, **11**, 223, (1994).
- [54] - M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J. C. Lavalley; *Appl. Catal.*, **145**, 1, (1996).
- [55] - I. M. Dahl, H. Grande, K. J. Jens, E. Rytter, A. Slagtern; *Appl. Catal.*, **77**, 163, (1991).
- [56] - R. Burch, E. M. Crabb; *Appl. Catal.*, **100**, 111, (1993).
- [57] - S. R. G. Carrazan, C Peres, J. P. Bernard, M. Ruwet, P. Ruiz, B. Delmon; *J. Catal.*, **158**, 452, (1996).
- [58] - K. Seshan, H. M. Swaan, R. H. H. Smits, J. G. Van Ommen, J. R. H. Ross; *New Developements in Selective Oxidation*, Editeurs G. Centi, F. Trifiro, Elsevier, Amsterdam, 505, (1990).
- [59] - C. T. Au, W. D. Zhang, H. L. Wan; *Catal. Letters*, **37**, 241, (1996).
- [60] - A. Corma, J. M. Lopez-Nieto, N. Paredes; *Appl. Catal.*, **97**, 159, (1993).
- [61] - R. Grabowski, B. Grzybowska, A. Kozłowska, J. Słoczinsky, K. Wcisło, Y. Barbaux; *Topics in Catalysis*, **3**, 277, (1996).
- [62] - P. J. Andersen, H. H. Kung; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **75**, 206, (1993).
- [63] - J. G. Eon, R. Olier, J. C. Volta; *J. Catal.*, **145**, 318, (1994).
- [64] - T. Blasco, J. M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M. I. Vazquez; *J. Catal.*, **157**, 271, (1995).
- [65] - A. Galli, J. M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M. I. Vazquez; *Catal. Letters*, **34**, 51, (1995).
- [66] - J. Le Bars, A. Auroux, J. M. Forissier, J. C. Vedrine; *J. Catal.*, **162**, 250, (1996).
- [67] - A. Parmaliana, V. Sokolovskii, F. Arena, F. Frusteri, D. Miceli, *Catal. Letters*, **40**, 105, (1996).
- [68] - G. Centi, F. Trifiro; *Appl. Catal.*, **143**, 3, (1996).
- [69] - P. G. Pries De Oliveira, J. G. Eon, J. C. Volta; *J. Catal.*, **137**, 257, (1992).
- [70] - D. Courcot, A. Ponchel, B. Grzybowska, Y. Barbaux, M. Rigole, M. Guelton, J. P. Bonnelle; *Catal. Today*, **33**, 109, (1997).

- [71] - D. Courcot; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1994).
- [72] - R. H. H. Smits, K. Seshan, J. R. H. Ross, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **8**, 558, (1991).
- [73] - R. H. H. Smits, K. Seshan, H. Leemreize, J. R. H. Ross; *Catal. Today*, **16**, 513, (1993).
- [74] - T. C. Watling, G. Deo, K. Seshan, I. E. Wachs, J. A. Lercher; *Catal. Today*, **28**, 139, (1996).
- [75] - Y. C. Kim, W. Ueda, Y. Moro-oka; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **55**, 491, (1990).
- [76] - L. M. Madeira, F. J. Maldonado-Hodar, M. F. Portela, F. Freire, R. M. Martin-Aranda, M. Oliveira; *Appl. Catal.*, **135**, 137, (1996).
- [77] - F. J. Maldonado-Hodar, L. M. Madeira, M. F. Portela, R. M. Martin-Aranda, F. Freire; *J. Mol. Catal.*, **111**, 313, (1996).
- [78] - L. M. Madeira, R. M. Martin-Aranda, F. J. Maldonado-Hodar, J. L. G. Fierro, M. F. Portela; *J. Catal.*, **169**, 469, (1997).
- [79] - L. E. Cadus, M. F. Gomez, M. C. Abello; *Catal. Letters*, **43**, 229, (1997).
- [80] - D. L. Stern, R. K. Grasselli; *J. Catal.*, **167**, 570, (1997).
- [81] - T. Komatsu, Y. Urugami, K. Otsuka; *Chem. Letters*, 1903, (1988).
- [82] - P. Concepcion, J. M. Lopez Nieto, J. Perez-Pariente; *Catal. Letters*, **19**, 333, (1993).
- [83] - F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifiro; *Catal. Today*, **28**, 319, (1996).
- [84] - N. Mizuno, D. J. Suh; *Appl. Catal.*, **146**, L249, (1996).
- [85] - F. Cavani, C. Comuzzi, G. Dolcetti, E. Etienne, R. G. Finke, G. Selleri, F. Trifiro, A. Trovarelli; *J. Catal.*, **160**, 317, (1996).
- [86] - W. Zhang, X. Zhou, D. Tang, H. Wan, K. Tsai; *Catal. Letters*, **23**, 103, (1994).

[87] - O.V. Buyevskaya, M. Kubik, M. Baerns; *211<sup>th</sup> ACS National Meeting*, 163, March 24-29, 1996, New Orleans, LA.

Chapitre II :

*RESULTATS CATALYTIQUES EN*

*O. D. H. DU PROPANE*



## INTRODUCTION

Actuellement, les études qui traitent de la réaction de déshydrogénation oxydante du propane ne proposent pas de performances catalytiques suffisamment intéressantes pour envisager la possibilité d'un procédé industriel. En effet, il semble que la barre des 20 % de rendement en propène obtenu par un processus catalytique uniquement hétérogène soit difficile à dépasser. Ainsi, l'amélioration des performances oxydeshydrogénantes du propane en propène passe par la découverte de nouveaux catalyseurs plus sélectifs et par conséquent, par une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels. Enfin, le développement de nouveaux types de réacteur catalytique qui limiterait les réactions de dégradation des oléfines, constitue également un vaste champ d'application potentiel en vue de meilleurs rendements.

Parmi les systèmes catalytiques les plus performants en O.D.H. du propane, la littérature met en avant les solides V-Mg-O [1], les catalyseurs  $V_2O_5$  supportés [2] ou encore la famille des molybdates [3-5]. Cependant, des systèmes à base de Ce, Sm, Nd ou Y, et  $CeF_3$  sont capables de préserver de fortes sélectivités aux fortes conversions et semblent donc avoir un avenir prometteur [6]. Ainsi, l'utilisation de catalyseurs incluant des terres rares dans les formulations semble être attractif en catalyse d'oxydation [7]. L'objectif principal de cette étude est la recherche de systèmes catalytiques actifs en O.D.H. du propane et susceptibles également d'être appliqués dans un réacteur catalytique à membrane. En effet, pour améliorer les performances catalytiques dans les réactions d'oxydation sélective, une des solutions consiste à développer un réacteur catalytique qui permettrait le contrôle du flux d'oxygène afin de limiter les réactions de combustion totale des hydrocarbures. L'utilisation d'un réacteur à "membrane" ou "monolithique" qui permet la séparation de l'hydrocarbure et de l'oxygène de part et d'autre d'une membrane peut s'avérer efficace [8-10]. Dans ce cadre, des résultats encourageants ont été récemment publiés en O.D.H. du propane avec des membranes catalytiquement actives de type V-Mg-O,  $NiO/\gamma-Al_2O_3$  [9] ou  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  [10].

Ainsi, diverses formulations catalytiques ont été testées en déshydrogénation oxydante du propane dans un réacteur tubulaire à lit fixe, le catalyseur, dans ce cas, se présente sous la forme d'une poudre ou d'extrudés. Cette étude fera l'objet de la première partie de ce chapitre. Les performances oxydéshydrogénantes obtenues sur des catalyseurs supportés  $V_2O_5/TiO_2$ , déjà étudiés au laboratoire [2,11] ainsi que sur des oxydes de molybdène supportés sur  $Al_2O_3$  seront tout d'abord présentés. Ensuite, des tests catalytiques ont été effectués sur des oxydes massiques à base de cérium. Ces solides montrent des performances catalytiques très variables en fonction de la nature des cations métalliques associés à l'élément cérium. Nous nous sommes particulièrement intéressés à ce type de solide car des résultats très encourageants ont été obtenus sur des oxydes mixtes à base de cérium dans la littérature [6,7] et également parce qu'ils sont à l'origine de nombreux travaux au sein du laboratoire [12-17], ceux-ci concernent en particulier les systèmes Ce-Cu-O et Ce-Ni-O.

La seconde partie de ce chapitre concerne l'étude de la réaction de déshydrogénation oxydante du propane effectuée dans un réacteur catalytique à "membrane" ou "monolithique". Son utilisation a pour but d'obtenir de meilleurs résultats catalytiques en O.D.H. du propane sur une phase active de même nature, comparativement à la configuration classique du réacteur. Ainsi, un réacteur monolithique a été développé au laboratoire et les systèmes actifs dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane, dont les résultats sont présentés dans la première partie, seront adaptés à la configuration imposée par le réacteur à "membrane" ou "monolithique". Les performances catalytiques obtenues en O.D.H. du propane sur différents systèmes ( $V_2O_5/TiO_2$ ,  $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$ ,  $NiMoO_x/\gamma Al_2O_3$ ,  $CeNi_xO_y$ ,...) dans ce type de réacteur seront ainsi présentées.

## II - A. ETUDE DE LA REACTION O.D.H. DU PROPANE DANS LE REACTEUR TUBULAIRE A LIT FIXE.

### II - A - 1. Présentation des systèmes catalytiques.

Les systèmes catalytiques, présentés ci-dessous, ont été testés en O.D.H. du propane dans le réacteur tubulaire à lit fixe. La préparation de ces différents catalyseurs est décrite de manière succincte dans les paragraphes suivants, mais les procédures expérimentales sont explicitées plus en détail dans l'Annexe I.

#### *II - A - 1 - 1. Systèmes oxydes supportés*

##### A) Catalyseurs $V_2O_5/TiO_2$

###### VT-AP-4 :

Ce catalyseur noté VT-AP-4 a été synthétisé suivant les conditions opératoires décrites par N. Boisdrion car il correspond au meilleur catalyseur  $V_2O_5/TiO_2$ , testé dans sa thèse [2,18]. Ce solide a été calciné pendant 4 heures à 550°C sous air (50°C/h).

###### $(V_2O_5/TiO_2)SG$ :

La préparation du catalyseur  $(V_2O_5/TiO_2)SG$  s'effectue en deux étapes : la synthèse du support  $TiO_2$  puis l'imprégnation de vanadium sur le support. Le solide est finalement calciné à 450°C sous air avec une vitesse de montée en température fixée à 20°C/h. Le catalyseur  $(V_2O_5/TiO_2)SG$  a été préparé par la méthode sol-gel dans l'optique d'une future application catalytique dans le réacteur à membrane. En effet, la technique sol-gel semble appropriée pour permettre la synthèse de fine membrane céramique de faible diamètre de pore (de l'ordre du nanomètre) [19,20].

### B) Systèmes à base d'oxyde de molybdène supportés sur $\text{Al}_2\text{O}_3$

Dans le cadre d'un groupement de recherche EUROCAT, les catalyseurs  $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiMoO}_x/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été préparés par imprégnation à sec sur de l'alumine extrudée. Il nous a paru intéressant de tester ces catalyseurs pour deux raisons principales :

- les composés de type molybdates ( $\text{Ni-Mo-O}$  [3],  $\text{Co-Mo-O}$ [21] et  $\text{Mg-Mo-O}$  [21]) sont connus pour être particulièrement actifs et sélectifs en O.D.H. du propane.
- le support céramique utilisé dans le réacteur à membrane correspond à un tube de constitué d'alumine alpha.

#### *II - A - 1 - 2. Systèmes catalytiques massiques : oxydes à base de cérium*

Les catalyseurs massiques à base de cérium, sont préparés par coprécipitation des différents nitrates dans la triéthylamine (TEA) puis sont calcinés à  $500^\circ\text{C}$  sous air. Deux familles de catalyseurs ont été synthétisées : les oxydes binaires  $\text{CeM}_x\text{O}_y$  et les oxydes ternaires  $\text{CeAl}_z\text{Ni}_x\text{O}_y$ .

Diverses formulations binaires à base de cérium  $\text{Ce-M-O}$  ont été préparées pour lesquelles l'élément M, dans la nomenclature choisie, correspond à du nickel, à du cuivre ou à du zinc. Ces solides binaires sont notés  $\text{CeM}_x\text{O}_y$ , pour lesquels x représente le rapport atomique de l'élément M ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) sur l'élément cérium. Les composés ternaires après calcination à  $500^\circ\text{C}$  sont appelés  $\text{CeAl}_z\text{Ni}_x\text{O}_y$ , x et z correspondant respectivement aux rapports atomiques  $\text{Ni/Ce}$  et  $\text{Al/Ce}$ . Cette méthode de synthèse par précipitation des nitrates dans la TEA a été également utilisée pour la préparation des oxydes simples  $\text{CeO}_2$  et  $\text{NiO}$ , servant ainsi de références.

*II - A - 1 - 3. Aires spécifiques et analyses centésimales des catalyseurs***A) Catalyseurs oxydes supportés***Tableau II- 1 : Aire spécifique (A.S.) et analyse centésimale des catalyseurs supportés*

<i>Catalyseur</i>	<i>A.S. (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Analyse élémentaire massique</i>
<i>VT-AP-4</i>	7	2.4 % en V
<i>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>)SG</i>	49.5	12.4 % en V
<i>MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	210	10 % en Mo
<i>NiMoO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	165	8.7% en Mo - 2.5 % en Ni

**B) Catalyseurs oxydes massiques***Tableau II- 2 : Aire spécifique (A.S.) et analyse centésimale des catalyseurs massiques calcinés à 500°C : oxydes simples et binaires (M= Ni, Cu, Zn)*

<i>Catalyseur</i>	<i>A.S. (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>M/Ce désiré</i>	<i>M/Ce exp.</i>	<i>% C résiduel</i>
<b>CeO<sub>2</sub></b>	79	/	/	0.3
<b>CeNi<sub>0.01</sub>O<sub>y</sub></b>	106	0.01	0.01	0.2
<b>CeNi<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub></b>	102	0.20	0.20	0.6
<b>CeNi<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub></b>	83	0.50	0.50	0.6
<b>CeNi<sub>0.7</sub>O<sub>y</sub></b>	96	0.70	0.69	/
<b>CeNi<sub>1</sub>O<sub>y</sub></b>	105	1.00	0.97	0.6
<b>NiO</b>	22	/	/	/
<b>CeCu<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub></b>	56	0.50	0.49	0.3
<b>CeZn<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub></b>	42	0.50	0.50	0.3

*Tableau II- 3 : Aire spécifique (A.S.) et analyse centésimale des catalyseurs massiques calcinés à 500°C : oxydes ternaires Ce-Al-Ni-O*

<i>Catalyseur</i>	<i>A.S.(m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Ni/Ce exp.</i>	<i>Al/Ce exp.</i>	<i>% C résiduel</i>
$\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_1\text{O}_y$	130	0.99	0.13	0.4
$\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y$	149	0.49	0.13	0.4
$\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y$	142	0.49	0.52	0.6
$\text{CeAl}_1\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y$	188	0.50	1.03	0.7
$\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_1\text{O}_y$	166	0.96	0.52	0.5
$\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_2\text{O}_y$	108	1.90	0.52	0.4
$\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_y$	146	2.95	0.50	0.6
$\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_5\text{O}_y$	143	4.93	0.50	0.4
$\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_5\text{O}_y$	118	5.00	0.11	0.4

Pour tous ces solides calcinés à 500°C, les résultats des analyses élémentaires sont très proches des compositions escomptées. Ainsi, la méthode de synthèse de ces oxydes par coprécipitation convient pour contrôler précisément les teneurs des différents éléments entrant dans la formulation catalytique des solides, ce qui a déjà été signalé dans de précédentes études [12].

Les analyses révèlent également sur tous les oxydes une quantité résiduelle de carbone toujours inférieure à 1%. Par conséquent, la calcination à 500°C n'est pas suffisante pour permettre totalement l'élimination du carbone provenant du précurseur organique triéthylamine.

Comparativement aux phases pures  $\text{CeO}_2$  et  $\text{NiO}$ , tous les oxydes mixtes de cérium et de nickel présentent des aires spécifiques plus élevées, le phénomène est plus accentué pour les oxydes auxquels l'élément aluminium a été ajouté. Ces observations sont en accord avec de précédents travaux effectués au laboratoire [14].

## II- A - 2. Résultats catalytiques obtenus en O.D.H. du propane

### II - A - 2 - 1. Conditions expérimentales

La conversion du propane a été étudiée en fonction de la température de test dans un réacteur à lit fixe en acier inoxydable. Les dimensions du réacteur, la nature des matériaux le composant, la procédure de test ainsi que les caractéristiques de l'analyse chromatographique sont précisées dans l'annexe II. Pour chaque température étudiée, le traitement mathématique des données du chromatogramme permet de déterminer la conversion du propane, la sélectivité et le rendement en propène. Quant au rapport CO/CO<sub>2</sub>, celui-ci renseigne sur la proportion de monoxyde de carbone émis comparativement au dioxyde de carbone.

Les différents catalyseurs ont ainsi été testés dans une gamme de température comprises entre 250 et 500°C. La composition du mélange réactionnel correspond à 5 % de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 15 % de O<sub>2</sub> et 80 % de N<sub>2</sub>, tandis que le débit total est fixé à 6 l. n. h<sup>-1</sup> (sauf dans le cas du catalyseur VT-AP-4\*). La masse de catalyseur engagée varie en fonction de son aptitude à activer la molécule de propane, celle-ci sera précisée pour chaque système étudié. Tous les résultats catalytiques répertoriés sont obtenus à l'état stationnaire.

### II - A - 2 - 2. Performances catalytiques des catalyseurs supportés

Les tableaux II- 4 à II - 7 regroupent les résultats catalytiques obtenus à différentes températures en O.D.H. du propane sur les différents systèmes oxydes supportés.

#### A) Systèmes catalytiques V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

##### VT-AP-4 \* :

Ce solide VT-AP-4 \* a été testé dans les conditions particulières choisies par N.

Boisdron [18] à savoir :

- masse de catalyseur : 1,64 g
- débit total : 3 l. n. h<sup>-1</sup>
- temps de contact : 1,8 s

Tableau II- 4 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le catalyseur VT-AP-4

$T_{Cons.} (°C)$	$T_{Catal.} (°C)$	$C. C_3H_8 (%)$	$S. C_3H_6 (%)$	$CO/CO_2$	$Rdt. C_3H_6 (%)$
350	351	2.9	48.3	0	1.4
400	403	8.8	31.1	0	2.7
450	455	20.3	20.9	0.4	4.3
500	511	41.3	10.1	0.6	4.2

- $T_{Cons.}$  : température de consigne exprimée en °C.
- $T_{Catal.}$  : température mesurée au niveau du catalyseur (point chaud) exprimée en °C.
- $C. C_3H_8 (%)$  : conversion du propane.
- $S. C_3H_6 (%)$  : sélectivité en propène.
- $CO/CO_2$  : proportion de monoxyde de carbone formé par rapport au dioxyde de carbone.
- $Rdt. C_3H_6 (%)$  : rendement en propène (%).

 $(V_2O_5/TiO_2)SG$ 

- masse de catalyseur : 0,2 g
- temps de contact : 0,2 s

Tableau II- 5 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le catalyseur  $(V_2O_5/TiO_2)SG$ 

$T_{Cons.} (°C)$	$T_{Catal.} (°C)$	$C. C_3H_8 (%)$	$S. C_3H_6 (%)$	$CO/CO_2$	$Rdt. C_3H_6 (%)$
250	247	0.5	100	/	0.5
300	301	3.8	42.2	0.84	1.6
325	327	7.1	31.2	0.79	2.2
350	355	12.3	23.0	0.78	2.8
375	385	20.5	16.1	0.85	3.3
400	415	30.8	11.1	0.92	3.4
425	442	38.7	8.3	0.92	3.2
450	471	43.7	6.8	0.78	3.0



B) Systèmes à base d'oxydes de molybdène supporté sur  $\gamma$   $Al_2O_3$ MoO<sub>3</sub>/  $\gamma$   $Al_2O_3$ 

■ masse de catalyseur : 1 g

■ temps de contact : 1 s

Tableau II- 6 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le catalyseur MoO<sub>3</sub>/  $\gamma$   $Al_2O_3$ 

$T_{Cons.}$ (°C)	$T_{Catal.}$ (°C)	C. C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	S. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	Autres	CO/CO <sub>2</sub>	Rdt. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)
350	349	2.5	35.4	/	0.6	0.9
400	403	10.5	25.6	/	1.0	2.7
450	456	30.7	15.8	/	1.5	4.9
500	509	58.7	8.0	1.1 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.7	4.7
550	579	74.2	5.2	2.4 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 1.4 % CH <sub>4</sub>	1.6	3.8

NiMoO<sub>4</sub>/  $\gamma$   $Al_2O_3$  :

■ masse de catalyseur : 1 g

■ temps de contact : 1 s

Tableau II- 7 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le catalyseur NiMoO<sub>4</sub>/  $\gamma$   $Al_2O_3$ 

$T_{Cons.}$ (°C)	$T_{Catal.}$ (°C)	C. C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	S. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	Autres	CO/CO <sub>2</sub>	Rdt. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)
350	352	0.3	100	/	/	0.3
400	402	4.8	31.0	/	0.6	1.5
450	457	17.3	18.2	/	0.9	3.1
500	514	44.0	10.0	1.8 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 1.1 % CH <sub>4</sub>	1.0	4.4
550	569	68.9	5.4	3.6 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 2 % CH <sub>4</sub>	2.3	3.7

### C) Analyse des résultats catalytiques O.D.H. du propane sur oxydes supportés

Les résultats catalytiques du solide VT-AP-4 préparé et testé en se rapprochant au mieux des conditions expérimentales décrites par N. Boisdrón mettent en évidence à 455°C un rendement optimal en propène qui atteint 4,3 % à 20 % de conversion du propane. Néanmoins, comparés aux chiffres donnés par N. Boisdrón (7,3% de rendement - 19,5 % de conversion) [2], les performances de notre solide s'avèrent nettement plus faibles.

Les résultats obtenus pour le catalyseur ( $V_2O_5/TiO_2$ )SG sont moins bons comparés à ceux obtenus pour le solide VT-AP-4 : une différence de 1 % du rendement optimal en propène est mise en évidence, qui s'explique par l'obtention d'une sélectivité plus faible en propène sur le catalyseur ( $V_2O_5/TiO_2$ )SG. Néanmoins, l'aptitude du solide ( $V_2O_5/TiO_2$ )SG à activer la molécule de propane se révèle nettement meilleure, un écart en température de 70°C environ est noté à des conversions analogues du propane. Il est important de souligner que la masse de catalyseur ( $V_2O_5/TiO_2$ )SG engagée lors du test est environ huit fois plus faible que celle du composé VT-AP-4. Cette plus forte activité mesurée dans le catalyseur ( $V_2O_5/TiO_2$ )SG est probablement due à la plus grande aire spécifique et donc à un plus grand nombre de sites actifs contenant du vanadium. Cependant, le mode de préparation du catalyseur VT-AP-4 se révèle plus favorable à l'obtention de propriétés oxydeshydrogénantes plus sélectives, pouvant être reliées à une répartition plus homogène du vanadium sur le support.

En ce qui concerne le catalyseur  $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ , des résultats catalytiques assez proches de ceux obtenus sur le composé VT-AP-4 sont mis en évidence : - rendement optimal en propène de 4,8 % à 455°C.

Quant à l'échantillon  $NiMoO_x/\gamma Al_2O_3$ , des performances catalytiques médiocres sont obtenues comparativement au solide exempt de nickel. Ainsi, il semblerait que, dans notre cas quelque soit la température, l'ajout de nickel entraîne un effet néfaste sur le rendement en propène, mis en évidence par une moins bonne sélectivité en propène à des conversions similaires du propane. De plus, on note une activité plus faible du solide  $NiMoO_x/\gamma Al_2O_3$  par rapport au composé  $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ , pouvant être en partie justifiée par

les différences d'aires spécifiques. Cependant, il est à remarquer que l'effet de la teneur en nickel n'a pas été étudié. Ainsi cette formulation n'est pas optimisée pour la réaction de déshydrogénation oxydante. En effet, les molybdates de nickel sont parmi les meilleurs systèmes catalytiques en O.D.H. du propane et les auteurs s'accordent pour affirmer que les meilleures caractéristiques de ce système correspondent à la phase  $\beta$  de  $\text{NiMoO}_4$  stoechiométrique [3,4]. Or d'après les pourcentages massiques de Mo et Ni indiqués dans le Tableau II- 1, le rapport atomique Ni/Mo de l'échantillon  $\text{NiMoO}_x/\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$  vaut seulement 0,5.

Les résultats catalytiques obtenus en O.D.H. du propane sur ces différents oxydes supportés VT-AP-4;  $(\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2)\text{SG}$ ,  $\text{MoO}_3/\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMoO}_x/\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$  sont plus faibles que les meilleures performances publiées dans la littérature sur ce type de solide. Cependant, les résultats auraient pu être certainement améliorés en optimisant, pour chacun des catalyseurs étudiés, certains paramètres expérimentaux tels que :

- la préparation des catalyseurs (teneur optimale de l'espèce active, mode de recouvrement sur le support, aire spécifique...)
- les conditions expérimentales de tests catalytiques (pressions partielles des réactifs gazeux, vitesse volumique horaire...)

### ***II - A - 2 - 3. Performances catalytiques des oxydes binaires à base de cérium : effet de la nature du second cation métallique***

Des études précédemment réalisées au laboratoire ont permis de corréler les propriétés catalytiques dans des réactions d'hydrogénation des solides Ce-M-O (M = Ni ou Cu) en fonction de leurs caractéristiques structurales. De plus, il a été montré que ces oxydes mixtes Ce-Cu-O et Ce-Ni-O sont capables de stocker de grandes quantités d'hydrogène [13-17]. Comme la réaction de déshydrogénation du propane nécessite l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'une liaison C-H de l'hydrocarbure, il nous a paru par conséquent intéressant d'étudier le comportement catalytique en O.D.H. du propane de ces oxydes mixtes à base de cérium, connus pour leur facilité à accepter l'hydrogène.

La masse de catalyseur  $CeM_xO_y$  introduite dans le réacteur catalytique tubulaire est fixée à 0,1 g. Les oxydes mixtes sont dilués préalablement dans 0,2 ml de carborundum (SiC). Les solides sont testés en O.D.H. du propane dans une gamme de températures comprises entre 250°C et 500°C. Le débit total des gaz en entrée de réacteur est réglé à 6 l. n.  $h^{-1}$  et le mélange réactionnel est composé de 5 % de  $C_3H_8$ , de 15 % de  $O_2$  et de 80% de  $N_2$ , ce qui correspond à un temps de contact égal à 0,2 s.

Dans les tableaux II- 8 à II- 10, sont rassemblées les performances catalytiques de catalyseurs oxydes mixtes à base de cérium, qui diffèrent entre eux par la nature du second cation. Il s'agit des systèmes catalytiques Ce-Ni-O, Ce-Cu-O et Ce-Zn-O. Afin de comparer les résultats en fonction de la nature du cation métallique associé au cérium, les rapports atomiques, Ni/Ce Cu/Ce et Zn/Ce, sont égaux.

A)  $CeNi_{0,5}O_y$

Tableau II- 8 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le catalyseur  $CeNi_{0,5}O_y$

$T^{\circ}_{Cons.}(^{\circ}C)$	$T^{\circ}_{Catal.}(^{\circ}C)$	C. $C_3H_8$ (%)	S. $C_3H_6$ (%)	CO/CO <sub>2</sub>	Rdt. $C_3H_6$ (%)
250	251	2.3	48.4	0	1.1
275	278	4.9	42.9	0	2.1
300	305	10.9	31.6	0	3.4
325	339	30.1	14.2	0	4.3
350	370	46.7	10.2	0	4.8
375	400	55.9	9.6	0	5.4
400	429	63.7	8.0	0	5.1

B) CeCu<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>Tableau II- 9 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le catalyseur CeCu<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>

$T_{Cons.}(^{\circ}C)$	$T_{Catal.}(^{\circ}C)$	C. C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	S. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	CO/CO <sub>2</sub>	Rdt. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)
250	247	0.4	100	0	0.4
275	275	2.4	25.7	0	0.6
300	300	5.5	17.8	0	1.0
325	329	18.4	6.9	0	1.3
350	365	31.8	4.6	0	1.5
375	398	42.5	3.5	0	1.5
400	425	49.3	2.7	0	1.3

C) CeZn<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>Tableau II- 10 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le catalyseur CeZn<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>

$T_{Cons.}(^{\circ}C)$	$T_{Catal.}(^{\circ}C)$	C. C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	S. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	CO/CO <sub>2</sub>	Rdt. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)
250	247	0.3	100	0	0.3
300	297	0.15	0	0	0
325	322	1.1	0	0	0
350	347	1.8	5.3	0	0.1
375	372	3.0	5.1	0	0.2
400	397	4.9	4.5	0	0.2
425	422	8.4	3.36	0	0.3

## D) Analyse des résultats

Les résultats des tests catalytiques obtenus en O.D.H. du propane sur les oxydes mixtes à base de cérium montrent que la capacité de ces catalyseurs à déshydrogéner la molécule de propane dépend de la nature du second cation métallique associé au cérium. Il apparaît clairement que le système incluant l'élément nickel (CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>) présente les meilleures propriétés oxydéshydrogénantes : un rendement optimal en propène de 5,4 % est obtenu à 400°C, correspondant à une conversion en propane du 56,9 % et à une sélectivité en propène de 9,6 %.

Comparativement à cet échantillon, les performances catalytiques mesurées sur le catalyseur  $CeCu_{0.5}O_y$  sont nettement plus faibles. Le rendement en propène atteint tout juste 1,5 % à 400°C.

Le composé incluant l'élément zinc ne fait pas partie des catalyseurs dits "sélectifs" en déshydrogénation oxydante du propane, car le premier produit formé aux très faibles conversions est le dioxyde de carbone. Le propène n'apparaît ensuite que pour des températures de réaction plus élevées et sa proportion relative par rapport au  $CO_2$  demeure toujours très faible et minoritaire (< 6 %).

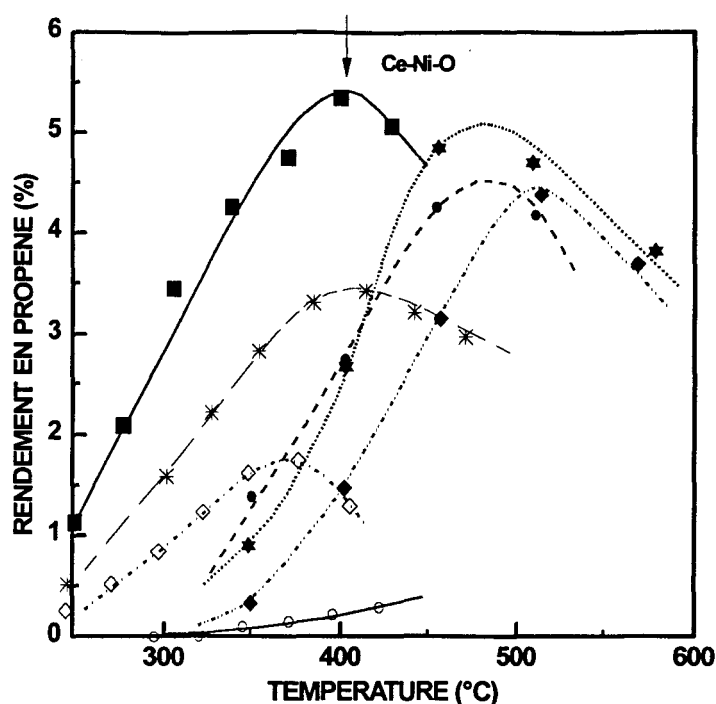
Enfin, il est important de noter que pour tous ces oxydes binaires à base de cérium, il n'a jamais été observé de monoxyde de carbone dans les produits de la réaction. Cette particularité a déjà été signalée dans la littérature sur d'autres systèmes catalytiques incluant l'élément cérium dans les réactions telles que l'O.D.H. de l'éthane [22] et l'O.D.H. de l'isobutane [7].

#### E) Discussion - Conclusion

La Figure II- 1, présentée sur la page suivante, récapitule les performances obtenues en O.D.H. du propane en fonction de la température de test sur les différents systèmes catalytiques étudiés.

Ainsi, d'un point de vue rendement en propène, deux systèmes catalytiques se distinguent particulièrement par rapport aux autres :

- le solide  $CeNi_{0.5}O_y$  : 5,4 % à 400°C
- le solide  $MoO_3/\gamma Al_2O_3$  : 5,0 % à 475 °C



**Figure II- 1 :** Rendement en propène obtenu en O.D.H. du propane en fonction de la température sur les catalyseurs : VT-AP-4 (●); (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>)SG (\*); MoO<sub>3</sub>/γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (★); NiMoO<sub>2</sub>/γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◆); CeZn<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> (○); CeCu<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> (◇); CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> (■).

Ainsi, l'étude de la réaction d'oxydeshydrogénation du propane sur le catalyseur CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> a permis de montrer l'obtention d'un rendement en propène intéressant (5,4 %) pour une température de test relativement basse. De plus les performances de ce catalyseur sont tout à fait comparables avec celles déjà publiées dans la littérature sur des solides V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [23,24].

En outre, le catalyseur CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> offre certains avantages très recherchés en catalyse d'oxydation : ■ l'absence de monoxyde de carbone dans les produits de la réaction observée à toutes les températures diminue la toxicité de la réaction, et rend ce solide particulièrement attractif pour la protection de l'environnement.

■ 400°C correspond approximativement à la température à laquelle l'optimum catalytique est atteint, engendrant par conséquent un gain de température de plus de 75°C par rapport aux oxydes supportés, excepté pour le solide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>)SG. Mais ce dernier composé conduit à un rendement en propène nettement plus faible (3,4 %).

Finalement, ces critères auxquels viennent s'ajouter la bonne connaissance de ces solides au sein du laboratoire nous conduisent à compléter l'étude sur les catalyseurs oxydes mixtes Ce-Ni-O, en analysant entre autre l'effet de la teneur en nickel.

#### *II - A - 2 - 4. Performances catalytiques des oxydes binaires Ce-Ni-O : influence de la teneur en nickel*

L'influence de la quantité de nickel vis à vis de la structure de ces solides a déjà fait l'objet de plusieurs études au sein du laboratoire [12-17]. Notamment, il a été proposé qu'il existe, selon le taux de nickel contenu dans ces oxydes, des corrélations entre leurs caractéristiques physico-chimiques, les quantités d'hydrogène pouvant être incorporées et l'activité catalytique mesurée dans la réaction d'hydrogénation du benzène [16]. Ainsi, il ressort que ces solides peuvent être classés en deux familles distinctes en fonction de la teneur en cation métallique. Pour des rapports atomiques Ni/Ce inférieurs ou égaux à 0,5, les auteurs privilégient l'existence d'une solution solide avec insertion d'atomes de nickel dans le réseau de la cérine. Au delà de cette quantité, la solution solide coexiste avec la présence d'agrégats de NiO dont la taille croît avec la teneur en nickel. Finalement, les variations des performances catalytiques mesurées dans la réaction de l'hydrogénation du benzène sur les composés  $CeNi_x$ , avec x variant de 0 à 7, sont expliquées par l'existence de trois types de nickel qui diffèrent entre eux par leur environnement.

Dans ce cadre, l'effet de la teneur en nickel sur les performances catalytiques en déshydrogénation oxydante du propane a été étudié sur ces oxydes mixtes  $CeNi_xO_y$  pour des rapports atomiques Ni/Ce variant entre 0 et 1. Les catalyseurs  $CeNi_xO_y$  sont testés en O.D.H. du propane dans des conditions expérimentales strictement identiques à celles précédemment présentées dans le paragraphe II-A-2-3. La Figure II- 2 (a-g) représente, pour chaque température étudiée, les résultats expérimentaux obtenus à l'état stationnaire sur les catalyseurs de la série  $CeNi_xO_y$ .



La cérine présente un caractère très faiblement déshydrogénant en O.D.H. du propane. En effet, à 10 % de conversion du propane une sélectivité de 6 % en propène est seulement enregistrée. La cérine n'est donc pas dite "sélective" en O.D.H. du propane, car le premier produit détecté aux plus faibles conversions correspond au  $\text{CO}_2$ . Testé en O.D.H. du propane en fonction de la température, l'oxyde de nickel présente, à  $475^\circ\text{C}$  et à 56 % de conversion du propane, un rendement en propène optimal égal à 5,7 %. Il est important de préciser que cet oxyde de nickel ne favorise pas la formation de CO.

Pour les oxydes mixtes  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  ( $x \geq 0,2$ ), lorsque la température croît de 200 à  $325^\circ\text{C}$ , la conversion du propane augmente jusqu'à environ 25 %, tandis qu'une chute brutale de la sélectivité en propène de 100 % à environ 10 % est enregistrée. Néanmoins cette décroissance est plus ou moins accentuée selon la quantité de nickel présente dans les formulations des solides. Finalement, cette relation entre conversion du propane et sélectivité en propène est tout à fait en accord avec une réactivité plus forte de l'oléfine par rapport à l'hydrocarbure saturé, comme cela a déjà été montré pour des catalyseurs de type  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  ou de type V-Mg-O [2,25].

Le rendement en propène augmente avec la température jusqu'à l'obtention d'un optimum vers  $400^\circ\text{C}$  pour les oxydes  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$ . En effet à cette température, un rendement maximal en propène de 5,4 % est obtenu sur le catalyseur  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$ . Par ailleurs, il est important de rappeler qu'aucune trace de CO n'a été détectée par analyse chromatographique, excepté sur le composé  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$  pour lequel une faible sélectivité en CO, proche de 1 %, a été mesurée à  $440^\circ\text{C}$ .

Les températures d'activation de l'alcane sur l'oxyde NiO sont nettement plus élevées, comparativement à celles observées sur les oxydes mixtes à base de cérium (excepté pour le solide  $\text{CeNi}_{0,01}\text{O}_y$ ) : un écart en température de  $75^\circ\text{C}$  environ en faveur des systèmes binaires Ce-Ni-O est mis en évidence. Il existe donc un phénomène de synergie entre les éléments cérium et nickel dans la réaction O.D.H. du propane.

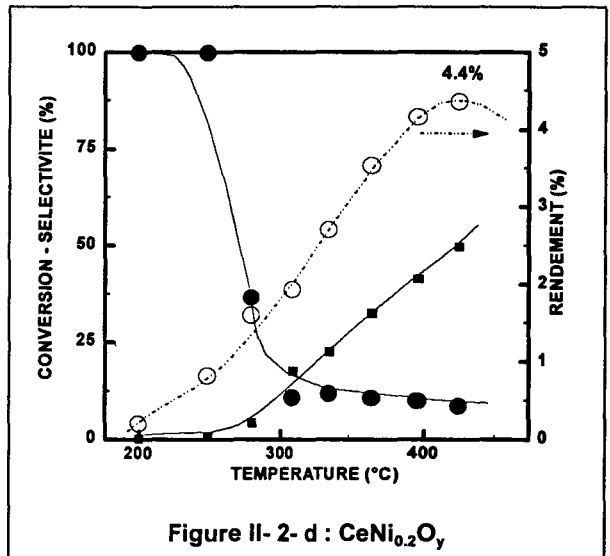
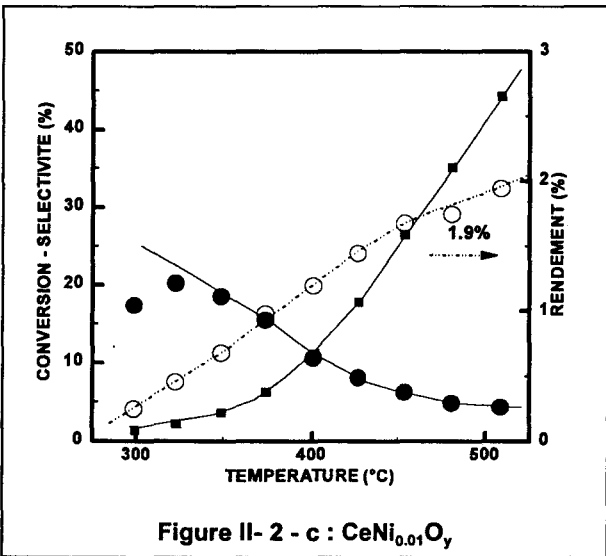
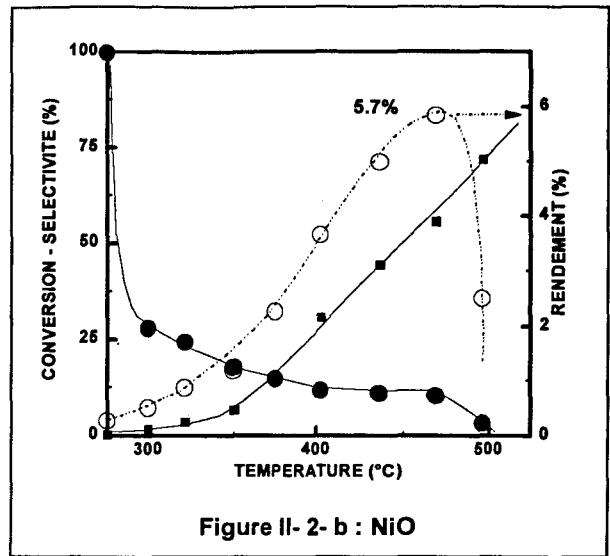
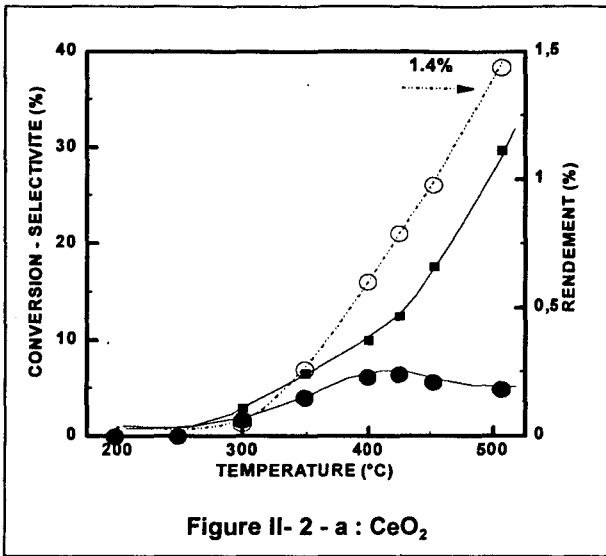


Figure II- 2 : Conversion du propane (\*), sélectivité en propène (●) et rendement en propène (O) en fonction de la température obtenus sur les composés CeO<sub>2</sub>, NiO, CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, avec x égal à 0,01; 0,2; 0,5; 0,7 et 1.

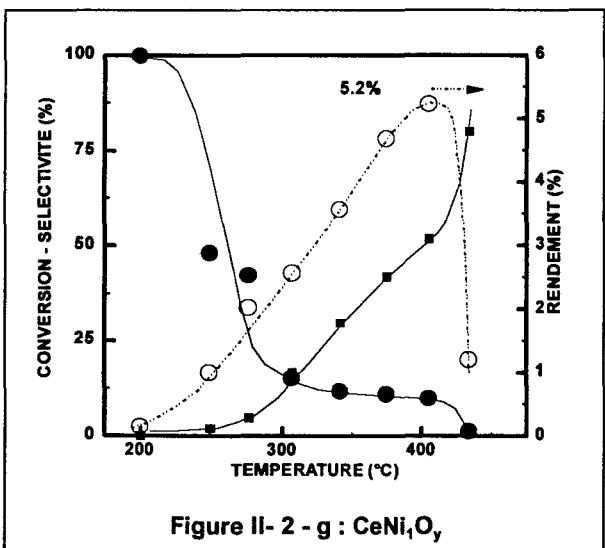
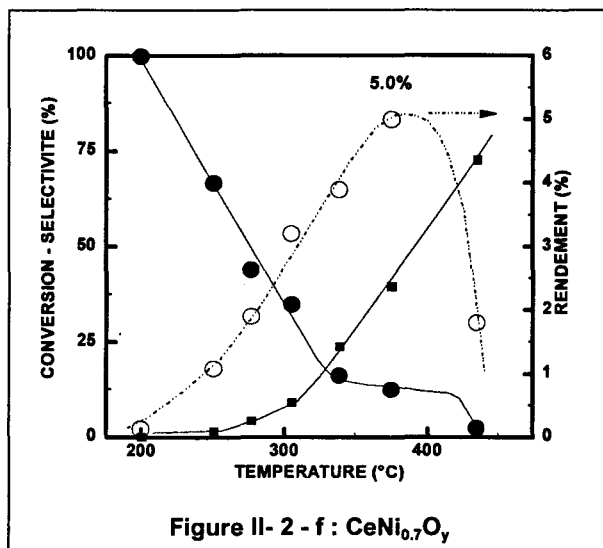
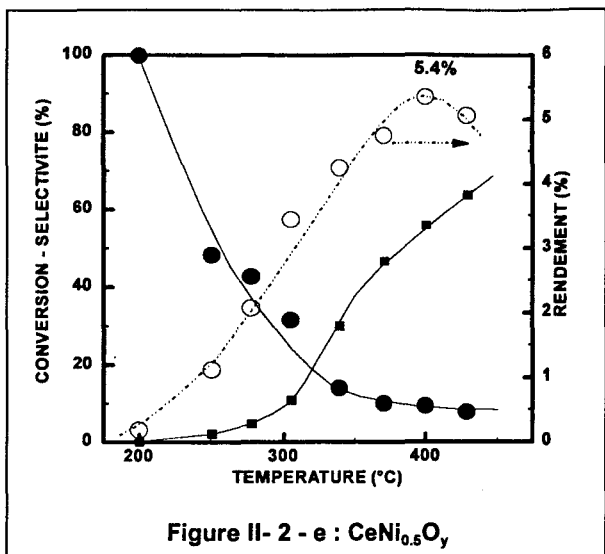
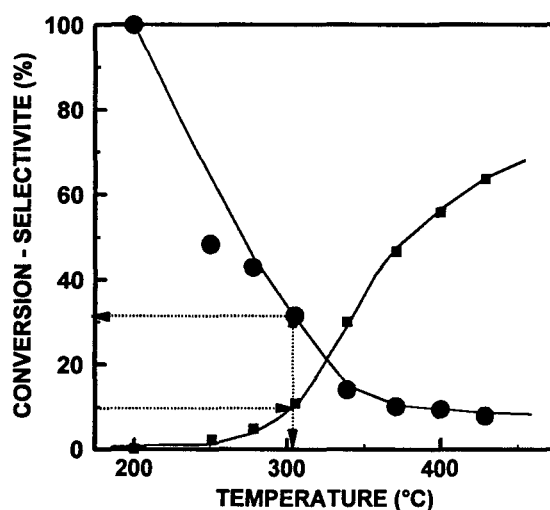


Figure II- 2 : Conversion du propane (■), sélectivité en propène (●) et rendement en propène (O) en fonction de la température obtenus sur les composés  $CeO_2$ ,  $NiO$ ,  $CeNi_xO_y$  avec  $x$  égal à 0,01; 0,2; 0,5; 0,7 et 1.

## A) Comparaison des résultats catalytiques à conversion du propane équivalente

En catalyse, il est indispensable de pouvoir comparer la sélectivité à conversion constante. Les températures étudiées lors du test catalytique sont suffisamment nombreuses pour permettre l'obtention d'une courbe de conversion et de sélectivité en fonction de la température. Et, à partir de la courbe tracée, il est possible pour une conversion donnée d'estimer par lecture sur le graphique la température de test correspondante ainsi que la sélectivité en propène. A titre d'exemple, il peut être déduit de la Figure II- 3 une sélectivité en propène de 31% à 305°C pour le catalyseur  $CeNi_{0.5}O_y$ .



*Figure II- 3 : Conversion du propane (■), sélectivité en propène (●) en fonction de la température de test obtenues sur le catalyseur  $CeNi_{0.5}O_y$ .*

Par conséquent appliqué à tous les catalyseurs  $CeNi_xO_y$ , les performances catalytiques obtenues en O.D.H. du propane peuvent être comparées à conversion égale. A ce titre, les Figure II- 4 et Figure II- 5 représentent la sélectivité en propène obtenue à l'état stationnaire pour les solides de la série  $CeNi_xO_y$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) à 10 % (a), 20 % (b), et 30 % (c) de conversion de propane. Les températures notées sur les graphiques de la Figure II- 4 correspondent aux températures déduites des courbes reliant les performances catalytiques en fonction de la température.

figure II-4-a

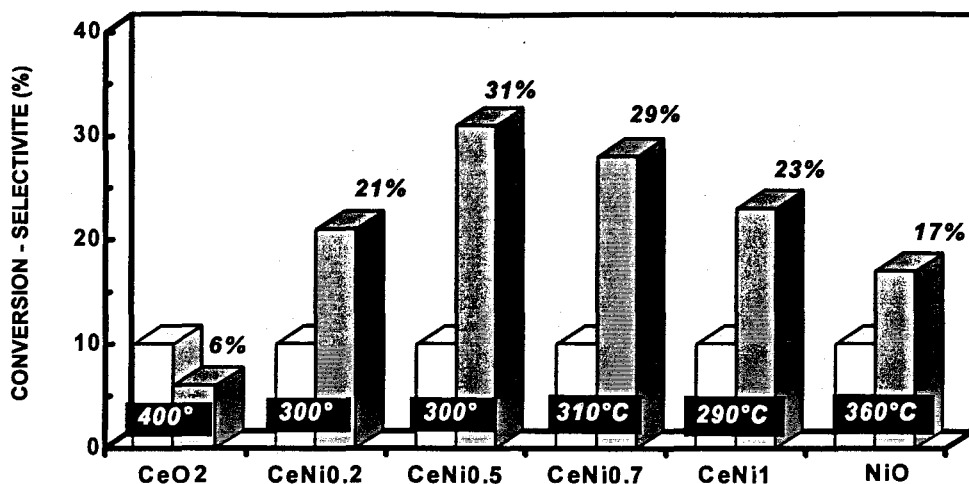


figure II-4-b

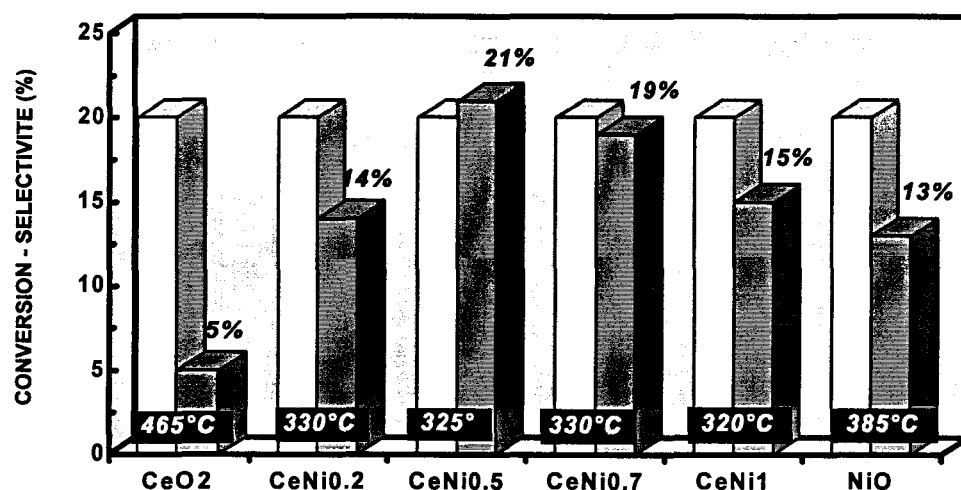
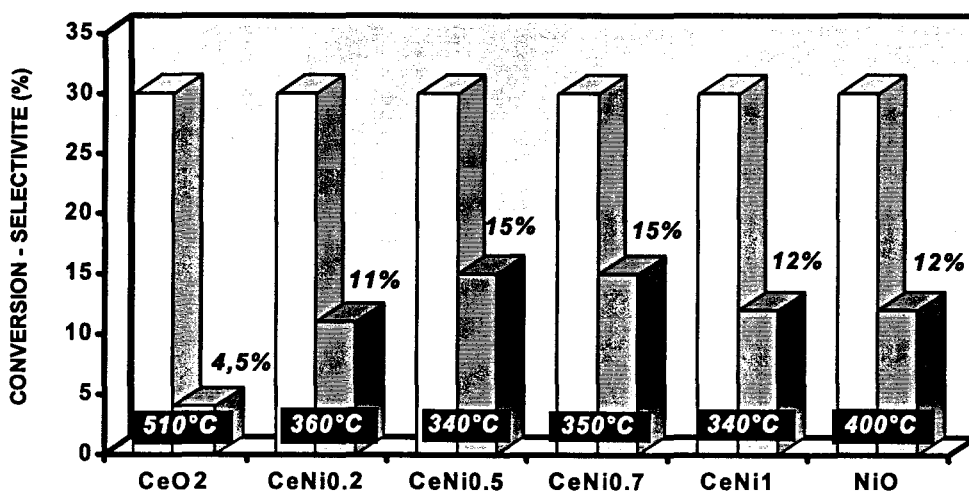
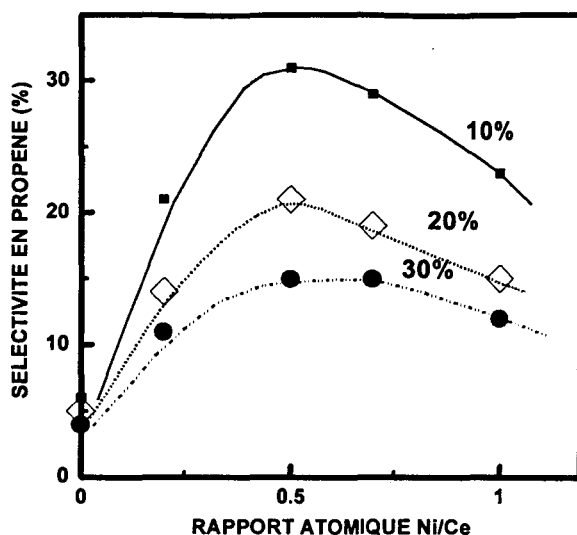


figure II-4-c



conversion de propane     
 sélectivité en propène

Figure II- 4 (a-b-c) : Evolution de la sélectivité en propène et des températures de test en O.D.H. du C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur la série CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (0 ≤ x ≤ 1) à 10 % (a), 20 % (b), et 30 % (c) de conversion du propane.



**Figure II- 5 :** Evolution de la sélectivité en propène en O.D.H. du  $C_3H_8$  sur la série de catalyseurs  $CeNi_xO_y$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) à 10 % (■), 20 % (◇) et 30 % (●) de conversion du propane.

#### B) Effet sur la sélectivité en propène et sur l'activité

L'association entre le nickel et le cérium entraîne une amélioration sensible des propriétés oxydeshydrogénantes de la cérine, et ceci dès l'ajout de 0,2 mole de nickel par mole de cérium (cf Figure II- 4 et Figure II- 5). Ces effets se traduisent également par une amélioration de l'activité catalytique pour le composé  $CeNi_{0,2}O_y$  comparativement à la cérine seule, car une baisse sensible de la température de test est obtenue à même conversion sur le solide  $CeNi_{0,2}O_y$ . Pour des rapports atomiques Ni/Ce supérieurs à 0,2 la température de test optimale a tendance à se stabiliser, signifiant par conséquent qu'il n'y a plus d'amélioration de l'activité catalytique.

La sélectivité en propène est sensiblement influencée par la quantité de nickel présente dans les systèmes Ce-Ni-O. En effet, lorsque le rapport atomique Ni/Ce passe de 0 à 0,5 dans les composés  $CeNi_xO_y$ , une augmentation nette de la sélectivité en propène est mise en évidence à des conversions constantes. Ensuite, pour des teneurs en nickel comprises entre 0,5 et 0,7 une stabilisation de la sélectivité en propène est observée, diminuant légèrement au delà de 0,7 atome de nickel par atome de cérium. Néanmoins, pour une plus forte conversion en propane (30 %), l'influence de la quantité de nickel vis à vis de la formation de propène semble moins marquée.

Ces résultats comparés à des conversions constantes et visualisés sur la Figure II- 5 révèlent une forte sensibilité des performances catalytiques en terme de sélectivité en propène en fonction de la quantité de nickel introduite dans les systèmes oxydes  $CeNi_xO_y$ . Ainsi, aux différentes conversions étudiées, celles-ci passent par un optimum de sélectivité en oléfine lorsque le nombre de mole de nickel par mole de cérium atteint la valeur de 0,5.

### C) Influence sur le rendement en propène

Le rendement en propène traduit les performances catalytiques d'un solide et se révèle particulièrement intéressant pour comparer l'efficacité des catalyseurs entre eux. Par conséquent à titre comparatif, les évolutions du rendement en propène obtenues en fonction de la température sur les oxydes mixtes à base de cérium et à teneur variable en nickel, ainsi que sur  $NiO$ , sont représentées sur la Figure II- 6 ci-dessous.

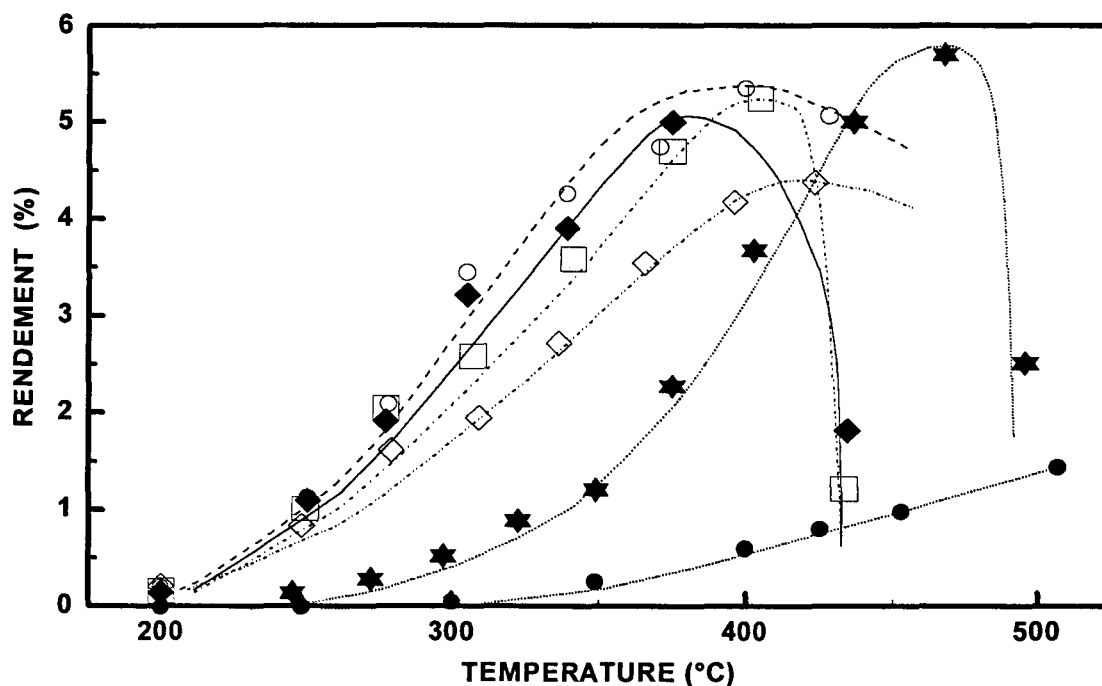


Figure II- 6 : Rendement en propène en fonction de la température obtenu en O.D.H. du propane sur les systèmes  $CeNi_xO_y$  :  $x = 0,2$  (◇);  $0,5$  (○);  $0,7$  (◆);  $1$  (□), sur  $CeO_2$  (●) et sur  $NiO$  (★).

Le rendement en propène croît en fonction de la température jusqu'à l'obtention d'un rendement optimal pour une température comprise entre 375°C et 425°C. Parmi les catalyseurs de la série  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$ , le solide  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$  est celui qui présente les meilleures performances catalytiques avec un rendement optimal en propène qui atteint 5,4 % à 400°C. Ainsi, l'augmentation de la teneur en nickel avec des rapports atomiques Ni/Ce supérieurs à 0,5 ne permet pas ensuite d'améliorer les propriétés oxydéshydrogénantes des oxydes mixtes.

De plus, pour les solides aux plus fortes teneurs en nickel ( $x \geq 0,7$ ) une chute brutale du rendement en propène est mise en évidence pour des températures supérieures à 400°C, donc à forte conversion d'oxygène. Cette diminution est principalement due à la formation de méthane résultant d'un phénomène de craquage. Etant donné que cette rapide décroissance apparaît pour des teneurs en nickel élevées, la présence d'oxyde de nickel est soupçonnée.

#### D) Discussion

Sur les composés  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  dont le rapport atomique Ni/Ce est compris entre 0 et 1, l'étude de la réaction de déshydrogénation oxydante du propane, met en évidence des écarts sensibles vis à vis des performances catalytiques, directement liés à la quantité de nickel introduite dans les solides. Dans ce cadre, l'analyse des résultats catalytiques en fonction de la teneur en nickel présente dans les catalyseurs oxydes  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  fait apparaître deux zones principales :

- $0 \leq x \leq 0,5$  : augmentation nette des performances catalytiques jusqu'à l'obtention à 400°C d'un rendement en propène optimal (5,4 %) mesuré sur le solide  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$ .
- $x > 0,5$  : stabilisation globale du rendement optimal en propène.

En outre contrairement aux performances enregistrées en fonction de la température sur le catalyseur  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$ , il est observé sur les composés  $\text{CeNi}_{0,7}\text{O}_y$  et  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$  une diminution rapide du rendement en propène difficilement contrôlable à haute température.



Etant donné que de précédents travaux réalisés au laboratoire en hydrogénation sont parvenus à corréler les performances de catalyseurs  $CeNi_xO_y$ , à l'existence de différents sites faisant intervenir le nickel et dépendant directement de la proportion de nickel dans les solides [16], il est possible qu'un phénomène analogue se produise également en O.D.H. du propane.

Ainsi l'existence de deux espèces de nickel, qui diffèrent par la nature du second cation métallique en proche interaction, pourrait être à l'origine des variations des performances catalytiques obtenues en O.D.H. du propane sur les catalyseurs  $CeNi_xO_y$ , en fonction de la quantité de nickel considérée. A cet effet, la Figure II- 7 permet de visualiser l'évolution du rendement optimal en propène en fonction du pourcentage de nickel présent dans les solides.

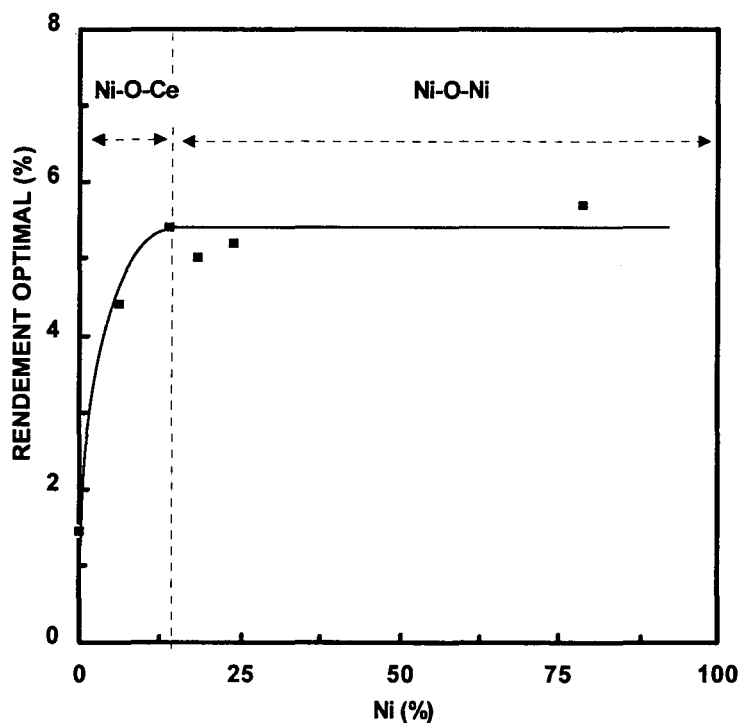


Figure II- 7 : Influence du pourcentage de nickel présent dans les catalyseurs  $CeNi_xO_y$  et  $NiO$  sur le rendement optimal en propène en O.D.H. du propane.

La première espèce nickel serait présente en grande majorité dans les systèmes mixtes dont le rapport atomique Ni/Ce est inférieur ou égal à 0,5 et serait attribuée préférentiellement à des atomes de nickel en interaction directe avec des atomes de cérium. En effet, il paraît logique que, lorsque le pourcentage de nickel dans le catalyseur est faible, la probabilité pour que le nickel ait comme plus proche voisin un atome de cérium est plus élevée que celle d'avoir un atome de nickel à proximité d'un atome de nickel. L'amélioration des performances catalytiques en O.D.H. du propane pour des teneurs en nickel comprises entre 0 et 0,5 dans les composés  $CeNi_xO_y$  dépendrait de l'existence de ces interactions Ni-O-Ce.

La seconde espèce de nickel commencerait nettement à apparaître pour des rapports atomiques Ni/Ce supérieurs à 0,5. Son existence serait liée à l'augmentation de probabilité d'avoir dans un environnement proche deux atomes de nickel voisins. Dans ce sens, la présence d'agrégats d'oxyde de nickel sur nos composés  $CeNi_xO_y$  peut être envisagée : des similitudes de comportement catalytique existent entre les composés  $CeNi_{0,7}O_y$ ,  $CeNi_1O_y$  et celui de l'oxyde NiO, particulièrement vis à vis de la rapide chute du rendement en propène observée à haute température. En outre, de précédentes caractérisations physico-chimiques effectuées au laboratoire sur les solides  $CeNi_xO_y$  ont montré la présence de cristallites de NiO lorsque x devient supérieur à 0,5 [15,16].

Ces hypothèses concernant le rôle clé joué par les différentes espèces nickel dans les systèmes  $CeNi_xO_y$  en O.D.H. du propane devront, bien évidemment, être étayées par une étude physico-chimique de ces solides. Cette étude de caractérisation fera d'ailleurs l'objet du prochain chapitre de ce manuscrit.

### *II - A - 2 - 5. Performances catalytiques des oxydes ternaires Ce-Al-Ni-O : effet de l'introduction d'aluminium*

Dans le domaine de la catalyse, il est connu que dans une formulation catalytique l'ajout d'un dopant ou d'un modifiant, judicieusement choisi, peut permettre l'obtention de meilleurs résultats catalytiques. Ainsi, la modification des systèmes Ce-Ni-O par l'ajout d'un troisième cation métallique tel que l'aluminium se justifie de la manière suivante :

- ❶ A l'instar des oxydes binaires de cérium et de nickel, les solides du type Ce-Al-Ni-O ont déjà fait l'objet d'études approfondies au laboratoire et il a été montré, en particulier, par différentes techniques physico-chimiques (DRX, SPX) que l'ajout d'aluminium dans les composés Ce-Ni-O engendre des modifications de leur réductibilité au travers d'interactions métal-métal.
- ❷ La conception du réacteur à membrane, comme nous le verrons plus loin, impose le dépôt d'une phase catalytique à l'intérieur d'un support tubulaire poreux en  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainsi, le dépôt d'une phase Ce-Ni-O sur la face interne du tube céramique pourrait conduire à la formation d'un composé ternaire contenant du cérium, du nickel et également de l'aluminium à l'interface membrane-céramique.

L'influence de l'aluminium sur les performances catalytiques en O.D.H. du propane des catalyseurs massiques CeAl<sub>z</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, préparés par coprécipitation des différents nitrates dans la TEA et calcinés à 500°C a donc été étudiée. Rappelons que, dans la nomenclature choisie, x et z correspondent respectivement aux rapports atomiques Ni/Ce et Al/Ce. Le Tableau II- 11, présenté à la page suivante, répertorie l'ensemble des solides ternaires qui ont été synthétisés puis testés en O.D.H. du propane en fonction de la température. Finalement, le comportement catalytique des catalyseurs CeAl<sub>z</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sera étudié en fonction des deux paramètres suivants :

- z : influence de la teneur en aluminium en fixant le rapport atomique Ni/Ce à 0,5.
- x : influence de la teneur en nickel en fixant le rapport atomique Al/Ce à 0,1 ou à 0,5

Les conditions expérimentales choisies lors du test catalytique de déshydrogénation oxydante du propane sur les catalyseurs ternaires  $CeAl_xNi_yO_z$  sont identiques à celles déjà présentées dans le paragraphe II-A-2-3, à savoir :

- masse de catalyseur engagée : 0,1 g
- débit total : 6 L. n. h<sup>-1</sup>
- composition du mélange réactionnel : 5 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 15 % O<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub>

Tableau II- 11 : Tableau récapitulatif des différents catalyseurs Ce-Al-Ni-O testés en O.D.H. du propane

		Al/Ce ↗		
		→		
		$CeAl_{0,1}Ni_{0,5}O_y$	$CeAl_{0,5}Ni_{0,5}O_y$	$CeAl_1Ni_{0,5}O_y$
		$CeAl_{0,1}Ni_1O_y$	$CeAl_{0,5}Ni_1O_y$	
Ni/Ce ↘	↓		$CeAl_{0,5}Ni_2O_y$	
			$CeAl_{0,5}Ni_3O_y$	
		$CeAl_{0,1}Ni_5O_y$	$CeAl_{0,5}Ni_5O_y$	

Les performances catalytiques en O.D.H. du propane des catalyseurs Ce-Al-Ni-O sont présentés sur la Figure II- 8 (a-j). En accord avec les résultats obtenus sur les oxydes binaires à base de cérium et de nickel, aucune formation de monoxyde de carbone n'a été détectée dans les produits issus de la réaction et ceci quelque soit la conversion du propane.

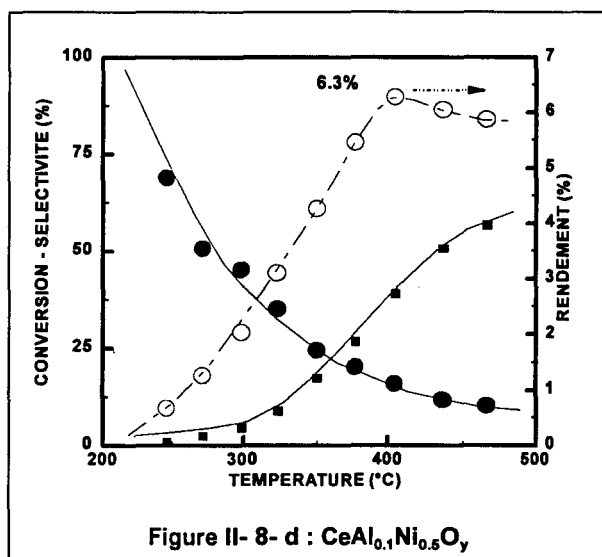
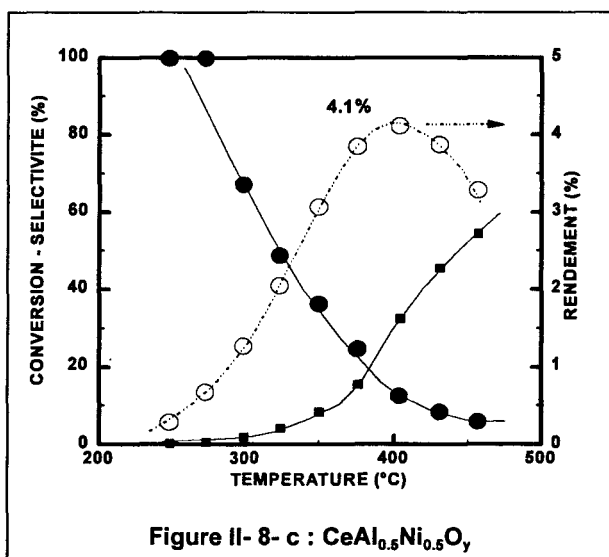
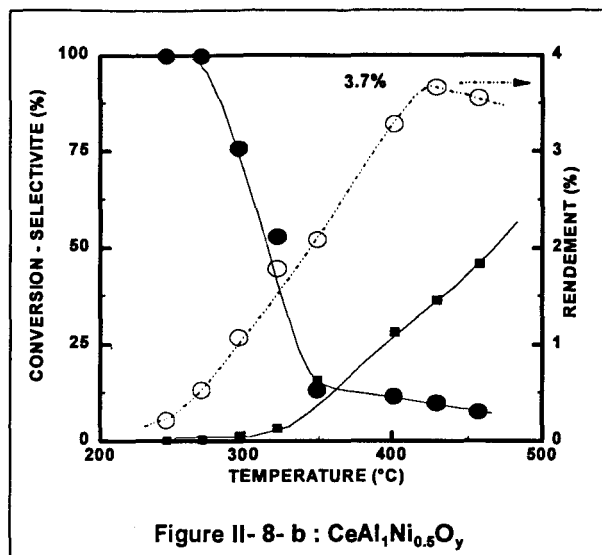
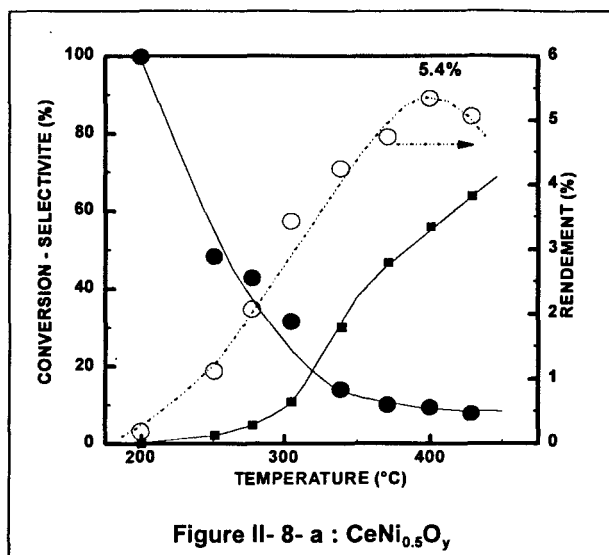


Figure II-8 : Conversion du propane (■), sélectivité en propène (●) et rendement en propène (○) en fonction de la température sur les composés Ce-Al-Ni-O en O.D.H. du propane.

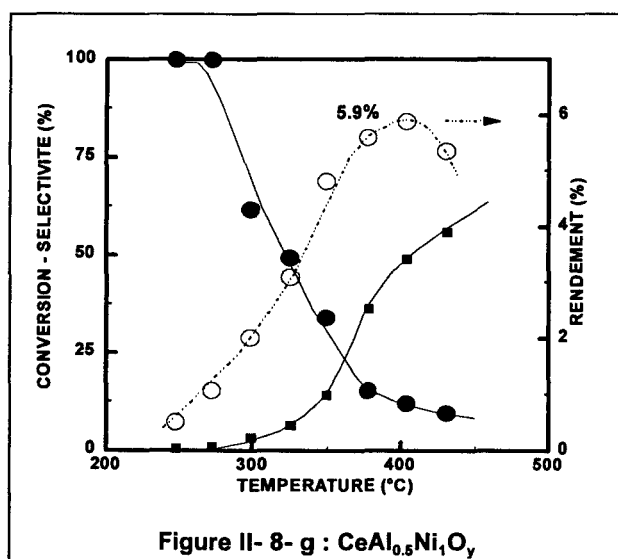
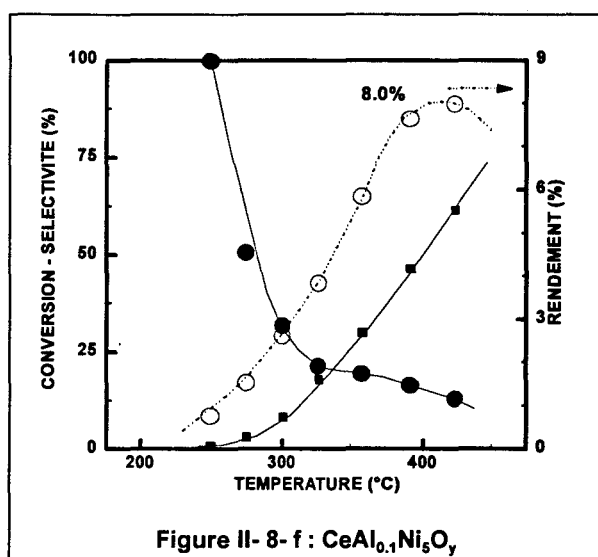
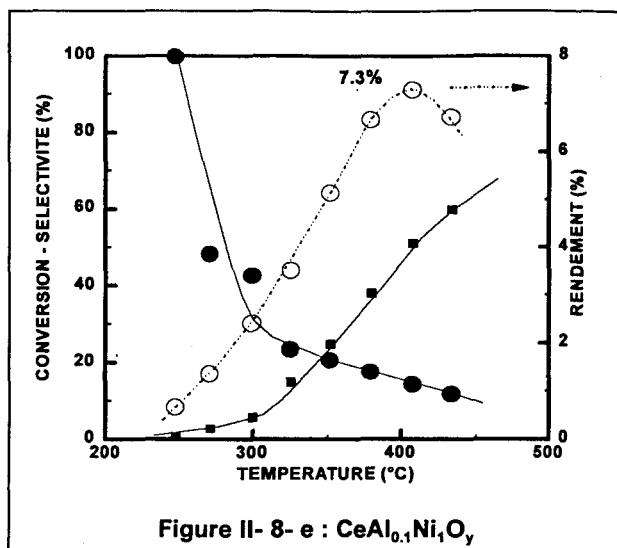


Figure II- 8 : Conversion du propane (■), sélectivité en propène (●) et rendement en propène (○) en fonction de la température sur les composés Ce-Al-Ni-O en O.D.H. du propane.

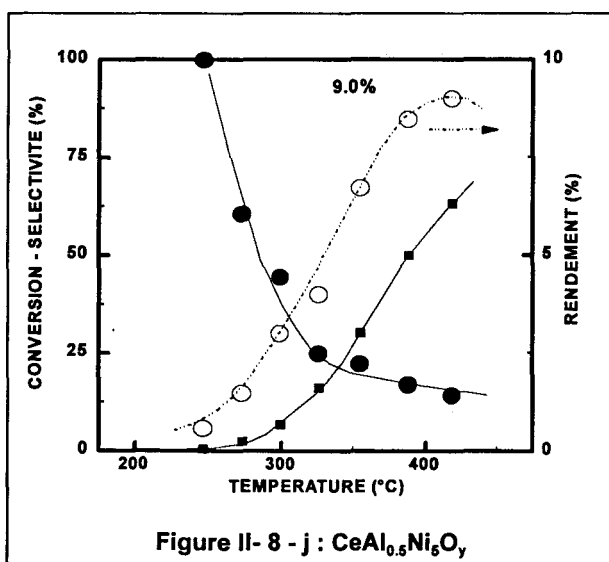
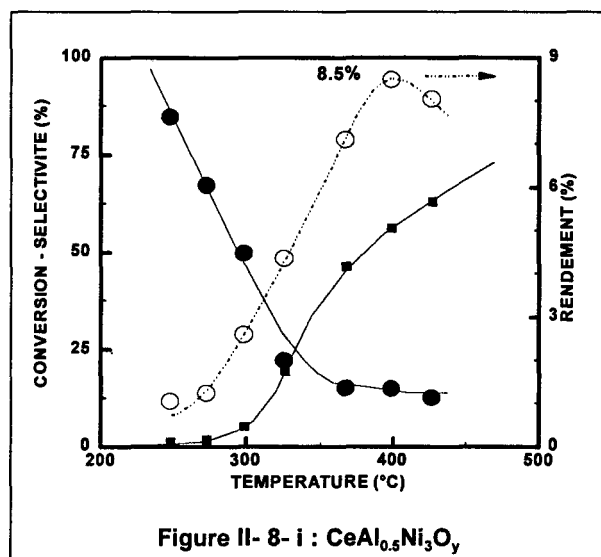
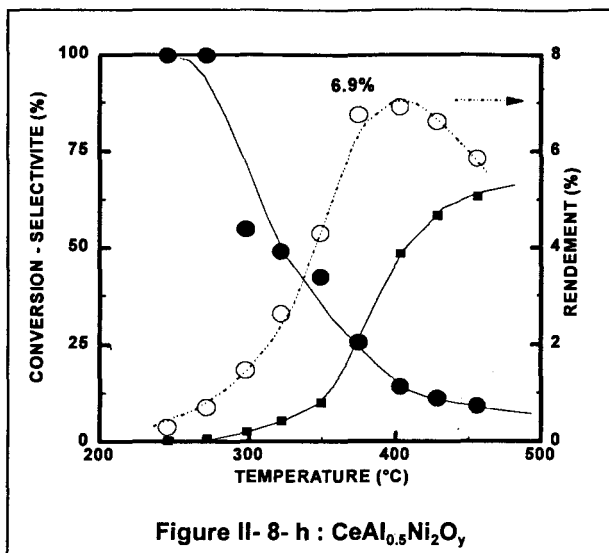


Figure II-8 : Conversion du propane (■), sélectivité en propène (●) et rendement en propène (○) en fonction de la température sur les composés Ce-Al-Ni-O en O.D.H. du propane.

## A) Influence de la teneur en aluminium dans les composés Ce-Al-Ni-O

Les tests catalytiques effectués sur les oxydes binaires Ce-Ni-O à teneur variable en nickel ont mis en évidence pour le catalyseur  $CeNi_{0,5}O_y$  de meilleures propriétés oxydeshydrogénantes (cf Figure II- 2). L'influence de la teneur en aluminium sur le comportement catalytique des systèmes ternaires Ce-Al-Ni-O a donc été étudiée dans un premier temps en conservant le rapport atomique Ni/Ce égal à 0,5. Les performances obtenues sur les catalyseurs de la série  $CeAl_2Ni_{0,5}O_y$  en O.D.H. du propane sont rassemblées en fonction du rapport atomique Al/Ni dans la Figure II- 9. Les graphiques a et b représentent respectivement l'effet de la quantité d'aluminium sur le rendement optimal en propène (a) et sur la sélectivité en propène (b) à 20%, 30% et 40% de conversion du propane. La méthode employée pour déterminer la sélectivité en propène à conversion du propane constante est identique à celle déjà explicitée dans le paragraphe II-A-2-3 de ce chapitre.

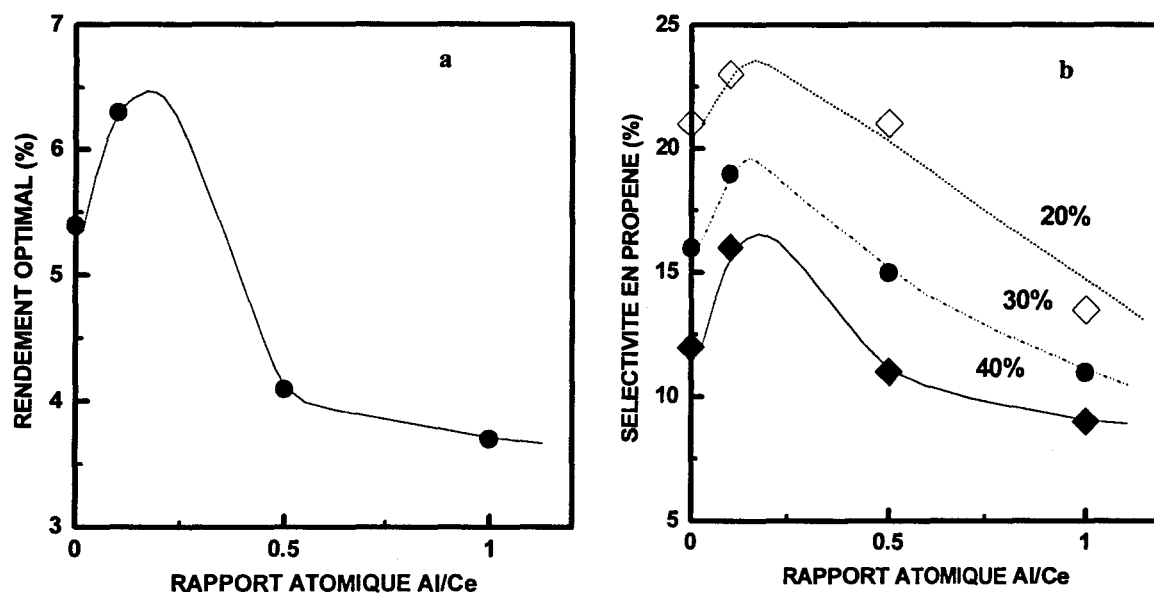


Figure II- 9 : Effet de la teneur en aluminium sur la série de catalyseurs  $CeAl_2Ni_{0,5}O_y$  en O.D.H. du propane sur : - (a) le rendement optimal en propène. - (b) la sélectivité en propène à 20 % (◇), 30 % (●) et 40 % (◆) de conversion du propane.



L'introduction d'une très faible quantité d'aluminium dans les oxydes mixtes, inférieure environ à 0,2 mole de Al par mole de Ce, provoque une nette amélioration des résultats catalytiques en O.D.H. du propane. L'effet bénéfique est notamment observable sur la sélectivité en propène et sur le rendement optimal en propène. En effet, ce dernier atteint un optimum égal à environ 6,5 % pour une teneur en aluminium proche de 0,2.

Ensuite, lorsque les rapports atomiques Al/Ce deviennent environ supérieurs à 0,2 une baisse sensible des performances oxydéshydrogénantes est mise en évidence, aboutissant même au delà de 0,4 à des résultats catalytiques plus faibles, par comparaison à ceux obtenus sur le catalyseur référence  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$ .

Bien que les températures de test catalytique ne soient pas précisées sur les figures précédentes, il est important de noter qu'une augmentation de 30°C de la température de début d'activation de l'alcane a été mesurée sur le solide  $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y$  par rapport à l'échantillon exempt d'aluminium. Ce phénomène, qui s'accroît lorsque la teneur en aluminium dans les catalyseurs ternaires croît, traduit par conséquent une chute de l'activité catalytique en présence d'aluminium.

#### B) Influence de la teneur en nickel dans les composés Ce-Al-Ni-O.

Les évolutions des performances catalytiques relatives à la quantité de nickel présent dans les systèmes Ce-Al-Ni-O sont reportées sur la Figure II- 10 et sur la Figure II- 11, proposées à la page suivante. Pour cette étude, deux rapports atomiques Al/Ce ont été choisis : 0,1 et 0,5

L'évolution du rendement optimal en propène en fonction de la teneur en nickel est analogue sur les deux séries d'échantillons étudiés. En effet, l'apparition de deux zones distinctes est constatée :

- l'amélioration du rendement optimal avec l'augmentation du rapport atomique Ni/Ce  
*suivi de*
- la stabilisation du rendement optimal au delà d'un certain rapport atomique Ni/Ce

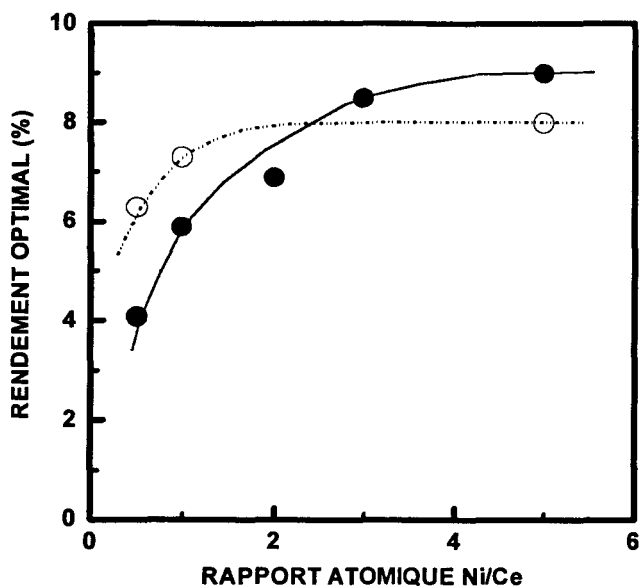


Figure II- 10 : Effet de la teneur en nickel sur le rendement optimal en propène en O.D.H. du propane sur les séries  $CeAl_{0.1}Ni_xO_y$  (O) et  $CeAl_{0.5}Ni_xO_y$  (●) avec  $0,5 \leq x \leq 5$ .

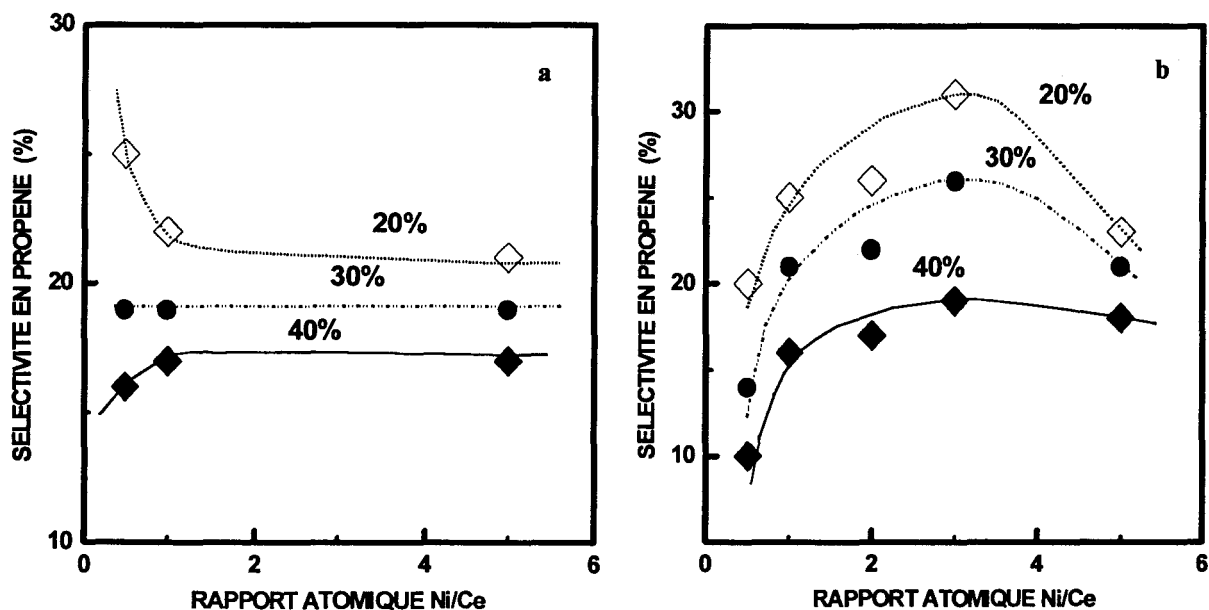


Figure II- 11 : Effet de la teneur en nickel sur la sélectivité en propène à 20 % (◇), 30 % (●) et 40 % (◆) de conversion en O.D.H. du propane sur les séries  $CeAl_{0.1}Ni_xO_y$  (a) et  $CeAl_{0.5}Ni_xO_y$  (b) avec  $0,5 \leq x \leq 5$ .

Ainsi, les formulations catalytiques des oxydes ternaires qui correspondent au début du "palier" peuvent être estimées pour les deux séries :



Sur les catalyseurs de la série  $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_x\text{O}_y$ , ces résultats traduisent que l'état optimal catalytique est atteint pour un rapport Ni/Ce deux fois plus petit que sur la série  $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_x\text{O}_y$ . En outre, l'analyse de la sélectivité et du rendement en propène montre que la quantité de nickel présente dans les solides  $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_x\text{O}_y$  a moins d'influence sur les performances catalytiques, par rapport à la série de catalyseurs contenant d'avantage d'aluminium :

- l'écart entre les rendements optimaux mesuré sur les solides de la série  $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_x\text{O}_y$  est proche de 1,7 % par rapport à 4,9 % sur les composés de la série  $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_x\text{O}_y$ , ce qui correspond quasiment à un facteur 3 (cf Figure II- 10).
- à 20 % de conversion du propane, par exemple, les variations de sélectivité en propène en fonction de la teneur en nickel, présente dans les catalyseurs de la série  $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_x\text{O}_y$  sont faibles et atteignent au plus 3 % (cf Figure II- 11-a). Par contre, un écart de 11 % en sélectivité est mis en évidence dans l'autre série de catalyseurs à 20 % de conversion (cf Figure II- 11-b).

Les allures des courbes qui relient, en fonction du rapport atomique Ni/Ce, le rendement optimal en propène ou encore la sélectivité mesurée à 40 % de conversion sont très analogues, en accord avec l'obtention de propriétés oxydéshydrogénantes maximales pour des conversions élevées. Des rendements intéressants en propène (8 - 9 %) sont obtenus sur les systèmes ternaires qui contiennent une forte proportion de nickel car ils permettent le maintien de bonne sélectivité aux fortes conversions.

De plus, lorsque le rapport molaire Ni/Ce dépasse environ 2,5 une inversion des performances déshydrogénantes optimales est observée entre les séries de catalyseurs  $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_x\text{O}_y$  et  $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_x\text{O}_y$ , comme cela est montré sur la Figure II- 10. Dans ce cas, les

échantillons contenant 0,5 mole de Al par mole de Ce présentent des résultats catalytiques meilleurs. A 400°C, un rendement optimal en propène de 9 % est mesuré sur le catalyseur  $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_5\text{O}_y$  à 60 % de conversion du propane.

### C) Discussion - Conclusion

Les résultats catalytiques obtenus en O.D.H. du propane, sur les oxydes mixtes à base de cérium et de nickel peuvent être très nettement améliorés par ajout contrôlé d'aluminium. En effet, la comparaison entre les rendements optimaux du meilleur catalyseur binaire ( $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$ ) et du meilleur catalyseur ternaire ( $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_5\text{O}_y$ ) met en évidence un écart de 3,6 % en faveur du composé ternaire.

Sur les deux séries de catalyseurs ternaires étudiées  $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_x\text{O}_y$  et  $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_x\text{O}_y$ , il a été montré que l'augmentation de la teneur en nickel permet d'observer aux fortes conversions du propane la stabilisation des sélectivités en propène, à l'origine de l'obtention des meilleurs rendements en propène (8 - 9 %).

Cependant, il faut remarquer que cet effet bénéfique ne s'obtient pas pour n'importe quelle composition de catalyseur : en effet, une trop forte quantité d'aluminium par rapport à l'élément nickel détériore les capacités oxydeshydrogénantes des oxydes mixtes à base de cérium et de nickel. A titre d'exemple, lorsque le rapport atomique Ni/Ce est fixé à 0,5, les performances enregistrées sur le solide  $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y$  sont moins bonnes par rapport à celles obtenues sur le solide exempt d'aluminium, à la fois en terme de conversion mais également en terme de sélectivité. Les plus faibles sélectivités en propène enregistrées pour des teneurs élevées en aluminium traduisent probablement une diminution du nombre de sites actifs.

De faibles teneurs en aluminium, par exemple 0,1 mole de Al par mole de Ce, suffisent pour améliorer nettement les rendements optimaux en propène :

■  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$  : 5,4 %     $\Leftrightarrow$      $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y$  : 6,3 % (augmentation de 0,9 %)

■  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$  : 5,2 %     $\Leftrightarrow$      $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_1\text{O}_y$  : 7,3 % (augmentation de 2,1 %)

C. Lamonier a étudié les modifications physico-chimiques des systèmes Ce-Ni-O engendrées par l'ajout d'aluminium [14]. Dans le composé  $Ce_{0,5}Al_{0,5}Ni_5$  à forte teneur en aluminium et en nickel, l'insertion d'aluminium dans la phase oxyde de nickel avec formation d'une solution solide est privilégiée. Les caractérisations SPX et DRX mettent en avant sur ce solide, l'existence d'interactions fortes entre le nickel et l'aluminium engendrée par :

- l'insertion d'aluminium dans la phase oxyde de nickel
- la formation d'une phase amorphe de type spinelle  $NiAl_2O_4$

L'influence de l'aluminium dans le réseau de la cérine a été également montrée par un déplacement du pic de diffraction du plan réticulaire (111) vers les plus grandes valeurs de  $2\theta$ , une substitution partielle du cérium par des cations de rayons ioniques plus petits tels que  $Al^{3+}$  ou  $Ni^{2+}$  a aussi été proposée [14].

Ainsi, d'après les travaux de C. Lamonier [14], une affinité privilégiée entre le nickel et l'aluminium est soupçonnée dans nos composés ternaires. Cependant pour comprendre et justifier les variations des résultats catalytiques dans les séries de catalyseurs  $CeAl_zNi_xO_y$ , des études physico-chimiques complémentaires sur nos propres solides se révèlent absolument nécessaires. En effet, il est important de souligner que la méthode de préparation utilisée dans cette étude est différente de celle choisie par C. Lamonier [14]. D'après les premières caractérisations physico-chimique des systèmes Ce-Al-Ni-O [14] et les résultats catalytiques obtenus en O.D.H. du propane dans ce travail, il est clair que le nickel joue un rôle essentiel dans l'activation du propane, tandis que son environnement proche semble orienter la sélectivité : le cérium et l'aluminium apporteraient un effet bénéfique envers la formation de produits déshydrogénés à forte conversion.

## II - B. ETUDE DE LA REACTION O.D.H. DU PROPANE DANS LE REACTEUR MONOLITHIQUE

### II - B - 1. Etude bibliographique

Dans les procédés catalytiques industriels, il est connu que la séparation des différents réactifs et/ou produits engendre des coûts d'investissements élevés dans une unité de production chimique. C'est pourquoi, l'association des étapes de "réaction" et de "séparation" en un seul procédé semble être une alternative attrayante pour permettre la diminution des coûts de productivité. Dans ce cadre, les techniques de séparation ou de purification par l'intermédiaire de membrane sont souvent utilisées, que ce soit pour la séparation de constituants en phase liquide mais également en phase gazeuse [26].

Le principe du réacteur catalytique à membrane (R.C.M.) associe au sein d'une même unité l'utilisation d'un catalyseur et d'une membrane. Les applications les plus connues des R.C.M. concernent le cas de réactions réversibles, thermodynamiquement limitées. L'utilisation d'une membrane à perméabilité sélective (*permsélective*) permet le retrait continu d'au moins un des produits de la réaction, déplaçant ainsi l'équilibre réactionnel dans le sens de la formation des produits. Ce soutirage des produits de la zone réactionnelle offre l'avantage de limiter également la probabilité de réactions consécutives indésirables et entraîne de ce fait une amélioration de la sélectivité.

Le concept du réacteur catalytique à membrane a été fortement développé depuis une quinzaine d'années, parallèlement aux progrès technologiques réalisés dans le domaine de la fabrication des membranes. Dans ce cadre, plusieurs revues concernant les R.C.M. ont été publiées [27-30]. La majorité des applications industrielles, qui utilisent la technologie des réacteurs à membrane, appartiennent principalement au domaine de la biotechnologie [26].

### II - B - 1 - 1. Nature des membranes

Deux grandes familles de membrane existent, les membranes organiques et les membranes inorganiques. Les membranes organiques possèdent de bonnes propriétés séparatrices mais leur faible résistance mécanique, chimique et surtout thermique les rendent difficilement applicables en catalyse, excepté dans le domaine de la catalyse enzymatique. Par conséquent, l'étude des membranes organiques ne sera pas développée dans cette étude bibliographique. Par contre, les membranes inorganiques permettent d'envisager des applications catalytiques à haute température. Dans la littérature, il en existe de deux types, les membranes denses et les membranes poreuses.

#### A) Les membranes denses

Les membranes denses sont des films homogènes dont la nature peut être métallique (Pd, Ag ou sous la forme d'alliage) ou oxyde ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Il semble préférable d'utiliser des membranes à base d'alliage métallique plutôt que purement métallique car celles-ci présentent de meilleures résistances aux contraintes mécaniques et thermiques. Les sélectivités sont en général très bonnes mais les perméabilités demeurent relativement faibles. Les membranes à base de palladium sont reconnues pour leur perméation sélective à l'hydrogène, tandis que les membranes à base de zircon et d'argent sont perméables à l'oxygène.

#### B) Les membranes poreuses

Les membranes poreuses sont des films solides qui renferment un grand nombre de pores dont le diamètre moyen ( $d_p$ ) est compris entre le nanomètre et la dizaine de microns. A la différence des membranes denses, les membranes poreuses offrent un bon compromis entre perméabilité et sélectivité et se prêtent bien à l'imprégnation d'un catalyseur ou au dépôt d'un film permsélectif. Les propriétés de séparation des membranes microporeuses sont régies par les lois de diffusion des gaz dans les milieux poreux, et peuvent ainsi dépendre de plusieurs mécanismes tels que [31] : la *diffusion de Knudsen*, la *diffusion de surface*, la *condensation capillaire* ou le *tamissage moléculaire*.

Les matériaux qui constituent ces membranes poreuses sont généralement à base de carbone, de Vycor Glass®, de céramiques ou de zéolithes (silicates d'aluminium). Ces deux dernières catégories de membrane semblent les mieux adaptées en vue d'applications à hautes températures.

Les membranes céramiques sont à base de matériaux oxydes tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Elles sont généralement dites de type "asymétrique" c'est à dire qu'elles sont constituées d'un support macroporeux ( $d_p > 50 \text{ nm}$ ) sur lequel est déposée une fine couche méso ( $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ ) ou microporeuse ( $0,7 \text{ nm} < d_p < 2 \text{ nm}$ ). Différentes méthodes de préparation peuvent permettre l'obtention de membranes céramiques à porosité contrôlée [28] : le "washcoating" (slipcasting), l'oxydation anodique, la "chemical vapor deposition" (CVD), l'implantation d'ions ou la pyrolyse de polymères. La technique "sol-gel" semble très prometteuse pour l'obtention de couches céramiques de faibles diamètres de pores (de l'ordre du nanomètre) et d'épaisseur suffisamment faible pour conserver des flux intéressants [19,20].

La distribution des diamètres de pores dans les composés membranaires de type zéolithique est très étroite, elle se situe dans le domaine de l'ultramicroporosité ( $d_p < 0,7 \text{ nm}$ ). Le transfert de matière est contrôlé par la structure poreuse de la zéolithe, qui joue dans ce cas le rôle de "*tamis moléculaire*". En effet, ces silicates d'aluminium présentent des cages ordonnées de dimensions moléculaires qui peuvent adsorber préférentiellement certaines molécules en fonction de leurs tailles et de leurs polarisabilités. En outre, ces matériaux zéolithiques présentent également une bonne stabilité en température et des caractéristiques catalytiques intéressantes, rendant par conséquent ces composés particulièrement attractifs et prometteurs dans le domaine d'application "*réactivité/séparation*" en phase gazeuse.

### ***II - B - 1 - 2. Les différents types de réacteurs catalytiques à membrane***

Il existe plusieurs configurations de réacteurs catalytiques à membrane, qui découlent directement du type d'association reliant la phase catalytique et la membrane. Celles-ci ont été répertoriées et classées par T. T. Tsotsis et *coll.* en fonction de la nature de la membrane utilisée et de la façon dont le catalyseur est appliqué dans le réacteur [29]. Les principales catégories de réacteurs catalytiques à membrane sont rassemblées dans le Tableau II- 12, proposé sur la page suivante.



Tableau II- 12 : Classification des R.C.M. [29].

<i>Abréviation</i>	<i>Définitions</i>	<i>Description</i>
<b>C.M.R.</b>	■ Catalytic Membrane Reactor	■ Membrane <u>catalytiquement active</u> et <u>permsélective</u> à un ou à plusieurs réactifs ou produits.
<b>C.N.M.R.</b>	■ Catalytic Nonpermselective Membrane Reactor	■ Membrane <u>catalytiquement active</u> mais non permsélective. (joue le rôle d'interface entre les différents réactifs entrant dans chaque compartiment).
<b>P.B.M.R./F.B.M.R.</b>	■ Packed Bed / Fluidized-Bed Membrane Reactor	■ Membrane <u>permsélective</u> et <u>inerte</u> vis à vis de la réaction, <u>associée à un catalyseur</u> sous forme de lit fixe/lit fluidisé.
<b>P.B.C.M.R./F.B.C.M.R.</b>	■ Packed Bed/Fluidized-Bed Catalytic Membrane Reactor	■ Membrane <u>permsélective</u> et <u>catalytiquement active</u> , <u>associée à un catalyseur</u> disposé sous forme de lit fixe/lit fluidisé.

### *II - B - 1 - 3. Applications des R.C.M. : les déplacements d'équilibre : réactions de déshydrogénation ou d'hydrogénation.*

Afin d'améliorer les performances catalytiques des réactions thermodynamiquement limitées, l'utilisation de membranes perméables à un des produits de la réaction (ou plus) est l'application la plus courante des R.C.M. car elles permettent le déplacement des équilibres réactionnels. Dans ce cadre, de nombreuses études réalisées dans des R.C.M. concernent les réactions de déshydrogénation d'hydrocarbure : *cyclohexane* [32,33], *n butane* [34], *isobutane* [35,36], *propane* [37], *éthane* [38], *alcool* [34,39,40].

Les membranes à base de palladium ont souvent été employées en raison de leur perméabilité sélective à l'hydrogène [41]. En déshydrogénation du cyclohexane, l'association d'un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une membrane dense palladium permet de convertir pratiquement totalement le cyclohexane en benzène pour de faibles débits d'hydrocarbure réactif et avec un débit de gaz de purge élevé [33]. A titre comparatif, la conversion du cyclohexane à l'équilibre en absence de membrane est égale à 19 %. L'amélioration des conversions est liée à la force motrice de perméabilité de l'hydrogène à travers la membrane. L'élimination de l'hydrogène du perméat peut se faire par l'intermédiaire d'un gaz de purge inerte, par du vide, mais également par sa propre consommation dans une réaction d'oxydation exothermique. En effet, cette dernière possibilité a été envisagée par N. Itoh [42] et permettrait ainsi de réduire l'énergie thermique nécessaire à la réaction de déshydrogénation endothermique.

En outre, les membranes palladium servent également dans d'autres processus réactionnels qui consomment ou produisent de l'hydrogène tels que les réactions d'*hydrogénation* [43,44], *l'aromatisation du propane* [45], ou le *vapocraquage du méthane* [46].

L'utilisation de membranes poreuses améliore la conversion mais entraîne de moins bonnes sélectivités comparativement aux membranes denses. Néanmoins, des rendements en produits déshydrogénés supérieurs à ceux obtenus dans un réacteur classique sont obtenus [36-38]. Dans certains cas, il est possible d'améliorer "artificiellement" l'efficacité des propriétés séparatrices des membranes mésoporeuses en appliquant une différence de pression entre les deux compartiments du réacteur [34].

## *II - B - 1 - 4. Applications des R.C.M. : le contrôle diffusionnel de l'oxygène*

### **A) Principe**

L'utilisation des R.C.M., qui vise à limiter le flux d'oxygène interagissant avec l'hydrocarbure se révèle d'un grand intérêt dans le domaine de la catalyse d'oxydation. En effet, comme cela a déjà été signalé, le rôle des espèces oxygène dans les réactions d'oxydation sélective est crucial. Selon A. Bielanki et J. Haber, la présence de l'espèce nucléophile basique  $O^{2-}$  est essentiel pour aboutir à un processus d'oxydation sélectif des hydrocarbures [47], tandis que l'oxygène moléculaire favorise l'oxydation totale. L'utilisation des ions  $O^{2-}$  appartenant au réseau d'un catalyseur oxyde constitue par conséquent une source potentielle d'espèces oxygènes actives. Cette participation des espèces  $O^{2-}$  est à l'origine du développement de nombreuses membranes à diffusion d'oxygène. Les réactifs (hydrocarbure et oxygène) sont introduits dans chacun des compartiments du réacteur de part et d'autre de la membrane. Le rôle de cette interface est de réguler la pression partielle de l'oxygène par limitation diffusionnelle. L'objectif principal de ces applications de R.C.M. est que le transport des espèces oxygène se fasse uniquement par l'intermédiaire des ions  $O^{2-}$  et que la diffusion de ces espèces soit également suffisamment importante pour obtenir des conversions convenables.

### **B) Activation du méthane**

De nombreuses études en catalyse d'oxydation par voie membranaire ont été publiées sur la molécule de méthane [48-53]. Une revue a d'ailleurs été entièrement consacrée à l'activation de cette molécule [30].

Le méthane nécessite des températures d'activation élevée et la plupart des matériaux sont conducteurs ioniques à haute température. Le couplage oxydant du méthane (C.O.M.) a été largement étudié par K. Fujimoto [48-50] dans des réacteurs catalytiques à membranes non poreuses à base d'oxyde de plomb. La séparation des réactifs de part et d'autre du film catalytique permet à 750°C de convertir sélectivement le méthane en éthane ou éthylène (Sélectivité en  $C_2 \geq 95\%$ ) grâce au transport des ions oxygène  $O^{2-}$  à travers la membrane.

Malheureusement, la diffusion lente dans ce type de membrane entraîne un faible taux de transformation de l'alcane. Pour améliorer le transport de ces espèces oxygène  $O^{2-}$  à travers les membranes, il est signalé dans la littérature qu'il est important que ces matériaux possèdent deux types de conductivité : ionique et électronique [8,51,52,54,55]. Dans ce cadre, des composés à conductivité mixte  $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$  [51] et de type perovskites La-Sr-Fe-Co-O [8,52,54,55] ont déjà été appliqués dans des réacteurs catalytiques membranaires. En particulier, une conversion totale du méthane est obtenue à 850°C dans la réaction de transformation du méthane en gaz de synthèse avec une membrane La-Sr-Fe-Co-O associée avec à un catalyseur adapté à cette réaction [8].

D'un autre point de vue, l'utilisation de membranes à porosité contrôlée offre un bon compromis entre activité et sélectivité en hydrocarbure dans la réaction de couplage oxydant du méthane [53]. Le transport de l'oxygène à travers la membrane est régulé par l'existence d'un gradient de pression entre les deux compartiments, et non plus par la diffusion des ions  $O^{2-}$ .

### C) Autres hydrocarbures

L'oxydation sélective des hydrocarbures plus lourds que le méthane s'effectue à des températures plus modérées ( $< 500^\circ C$ ), ce qui rend difficile les applications catalytiques en réacteur à membrane à diffusion exclusivement électronique et ionique, car les solides qui présentent une conductivité mixte intéressante dans cette gamme de températures sont peu nombreux. Certains ont recours à l'utilisation d'un réacteur électrocatalytique membranaire pour palier aux faibles conductivités des matériaux : oxydation sélective du propène avec électrolyte solide  $(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$  [56]

Une autre alternative consiste à utiliser des membranes poreuses qui permettent de limiter les contacts entre l'oxygène gazeux et les hydrocarbures. En O.D.H. du propane, des performances déshydrogénantes accrues sont obtenues dans des réacteurs à membranes poreuses avec séparation des réactifs, contrairement aux résultats enregistrés dans des réacteurs conventionnels [9,10]. G. Capannelli et *coll.* [10] utilisent une membrane céramique poreuse  $\gamma Al_2O_3$  ( $d_p = 5$  nm) qui supporte une phase active de type  $V_2O_5$ . Par comparaison

avec les tests catalytiques effectués sur des solides  $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$  dans un réacteur conventionnel, une augmentation nette de la sélectivité en propène (20 %) est mise en évidence à 450°C dans le réacteur monolithique à 5 % du conversion en propane. Selon les auteurs, cet effet bénéfique s'explique par une diminution des réactions consécutives du propène responsables de la formation d'oxydes de carbone.

Des résultats catalytiques intéressants sont obtenus par A. Pantazidis et *coll.* en associant une membrane zéolithique microporeuse et un lit de catalyseur V-Mg-O [9]. Un rendement maximal en propène de 14,6 % est annoncé à 480°C avec une pression partielle en  $O_2$  élevée. Par contre, les membranes à base de nickel ou de type V-Mg-O (mésoporeuses avant la réaction), ne sont pas capables de limiter la diffusion des flux gazeux entre les deux compartiments en régime catalytique. Ainsi, des sélectivités en propène moins fortes (37 - 47 %) sont obtenues à 10 % de conversion du propane, comparativement à celle enregistrée dans le réacteur hybride (76 %). Il est tout de même intéressant de signaler que les membranes à base de nickel présentent, à même conversion, des températures de réaction nettement plus basses (140°C) par rapport à celles mesurées sur les membranes V-Mg-O.

## II - B - 2. Présentation du réacteur monolithique

### II - B - 2 - 1. Description du réacteur

Le réacteur mis au point au laboratoire est constitué d'un tube poreux cylindrique en alpha alumine de 150 mm de longueur (*support*) à l'intérieur duquel est déposée la phase active (*membrane*), le tout est centré à l'intérieur d'un *cylindre en acier inoxydable* (cf Figure II- 12). Le support tubulaire est un produit commercial SCT qui est constitué d'une succession de trois couches macroporeuses  $\alpha Al_2O_3$  d'épaisseur et de diamètre de pores différents. La dernière couche  $\alpha Al_2O_3$  à l'intérieur du tube présente un diamètre de pores moyen de 200 nm environ.

*Des joints* hautes températures en graphite souple (LE CARBONE LORRAINE) assurent l'étanchéité aux extrémités du tube. Ils permettent d'isoler d'une part le compartiment externe du compartiment interne, et d'autre part l'ensemble du réacteur.

Le chauffage de ce réacteur est assuré par une résistance THERMOCOAX enroulée autour du coffrage inox. La température est mesurée par l'intermédiaire d'un *thermocouple* placé à l'intérieur d'une gaine constituée par un tube 1/16' inox fixée le long du réacteur. La montée en température est contrôlée par un *régulateur de température basse tension avec transformateur d'isolation du courant*.

### *II - B - 2 - 2. Description du montage catalytique*

Le montage réactionnel, présenté sur la Figure II- 12 est constitué principalement des éléments suivants :

■ *Un système de régulation* des gaz aux entrées du réacteur est assuré par des débitmètres massiques BROOKS préalablement étalonnés. Des vannes d'arrêt, filtres, et clapets anti-retour sont installés sur chacune des lignes de flux. Le réacteur est alimenté par deux sources gazeuses différentes :

- ❶ un mélange gazeux *propane-azote* est introduit dans le compartiment interne du réacteur (côté phase active).
- ❷ le compartiment externe est alimenté en entrée par un mélange *d'oxygène et d'azote*.

Les mélanges gazeux subissent un *préchauffage* avant leur entrée dans le réacteur, ceux-ci sont thermostatés à des températures supérieures à 200°C par des rubans chauffants *HORST HBQ hautes températures*.

■ *Un système de vannes de commutation* permet en sortie de réacteur de sélectionner le ou les compartiments du réacteur que l'on désire analyser par chromatographie gazeuse.

■ *Un système de détection* : les gaz résiduels et les produits issus de la réaction catalytique sont dirigés vers un *chromatographe en phase gazeuse VARIAN 3400* permettant ainsi de doser en ligne la totalité des incondensables. Les différents paramètres liés à l'analyse chromatographique sont rassemblés en fin d'Annexe II. Une interface permet le traitement des signaux du F.I.D. et du catharomètre. Enfin les données sont traitées et sauvegardées sur un

intégrateur SPECTRA PHYSICS SP 4400. Le principe de la détermination de la conversion du propane, des sélectivités et du rendement en propène est analogue à celui utilisé lors du test classique de oxydeshydrogénation du propane effectué en réacteur tubulaire à lit fixe. Les définitions des conversions, sélectivités et rendements sont analogues à celles utilisées lors de l'étude du réacteur à lit fixe et sont détaillées dans l'annexe II.

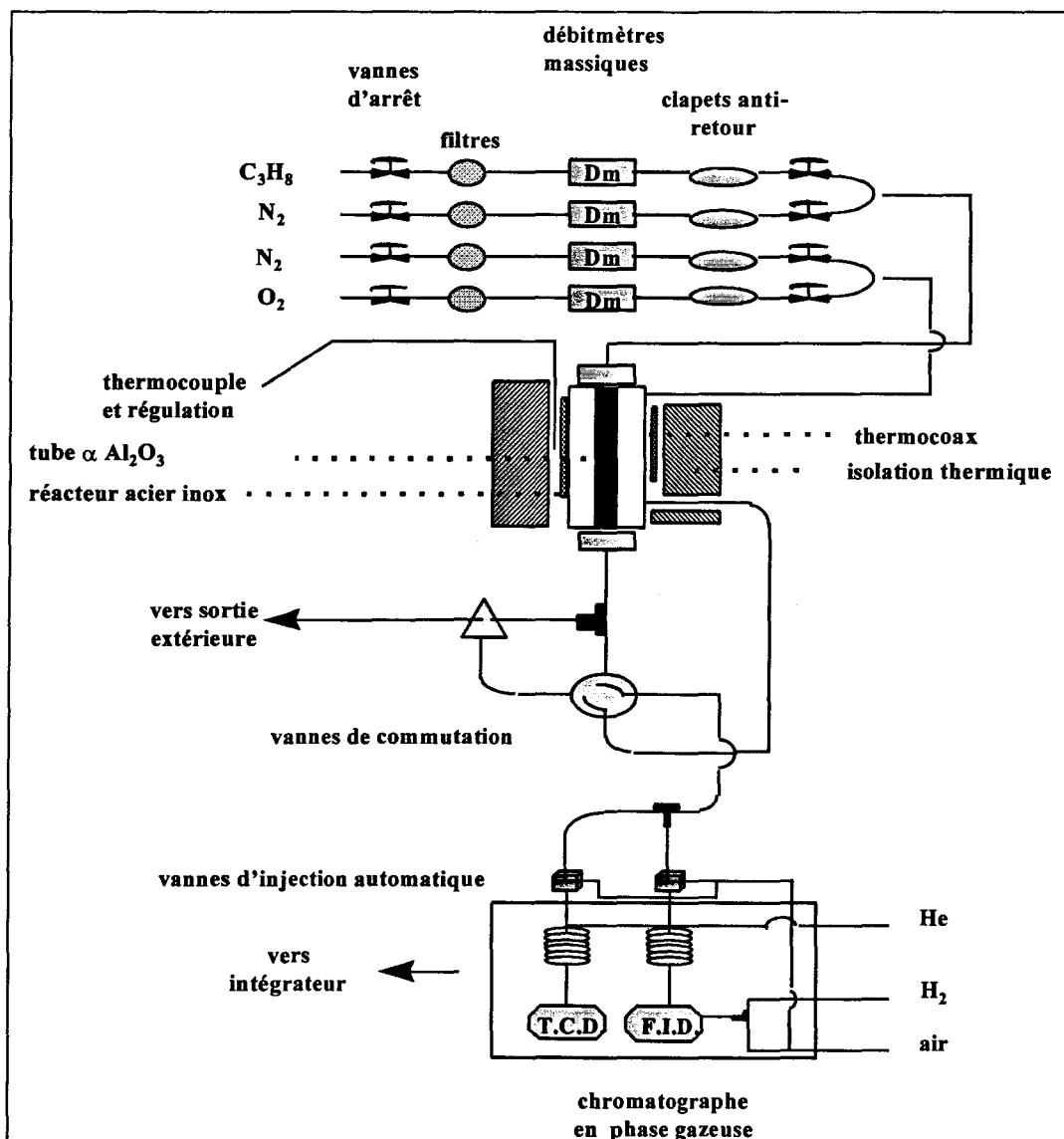


Figure II- 12 : Schéma du montage du réacteur monolithique.

### II - B - 3. Présentation des systèmes catalytiques déposés sur $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les procédures décrivant la préparation complète des différents systèmes catalytiques, en vue d'être testés en O.D.H. du propane dans le réacteur monolithique, sont proposées dans la partie B de l'Annexe I.

#### II - B - 3 - 1. Systèmes catalytiques à base de vanadium

Les principales étapes qui résument la préparation des différents systèmes catalytiques V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supportés sont regroupées dans le Tableau II- 13. A l'exception de l'échantillon noté (V-Ti-O)GM, l'oxyde de vanadium est supporté sur TiO<sub>2</sub> ou sur  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eux-mêmes déposés sous forme d'une couche à l'intérieur du tube commercial  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SCT) par la technique sol-gel. Dans le but de mieux pouvoir contrôler les quantités respectives de vanadium et de titane, le système (V-Ti-O)GM a été préparé par l'intermédiaire d'un gel "mixte" qui permet ainsi le dépôt des deux éléments en une seule étape à l'intérieur du tube  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tableau II- 13 : Tableau récapitulatif des systèmes catalytiques à base de vanadium

<i>système catalytique</i>	<i>support</i>	<i>mode de dépôt de la phase active</i>	<i>T calc. (°C)</i>
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )AQ	$\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnation par NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> [10]	450
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> )AQ	TiO <sub>2</sub> calciné 450°C	impregnation par NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> [10]	450
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> )AC	TiO <sub>2</sub> calciné 450°C	"batch adsorption"	450
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> )SG	TiO <sub>2</sub> calciné 450°C	sol-gel - hydrolyse de VO(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	450
(V-Ti-O)GM	/	gel mixte de vanadium et titane	450

#### II - B - 3 - 2. Systèmes catalytiques à base de nickel

##### A) Système (Al-Ni-Mo)GM

Ce système a été synthétisé dans le but de se rapprocher le plus possible d'une formulation de type "NiMoO<sub>4</sub>". Ainsi, un gel mixte contenant de l'aluminium, du nickel et du molybdène a été préparé pour être appliqué à l'intérieur de la céramique. Ainsi, le rapport molaire Ni/Mo choisi est égal à 1.



### B) Oxydes mixtes de cérium et de nickel $CeNi_xO_y$

Les meilleures performances catalytiques obtenues en O.D.H. du propane sur les catalyseurs massiques  $CeNi_xO_y$  préparés par coprécipitation, nous ont incité à appliquer ce type de formulations sur  $\alpha Al_2O_3$  afin qu'ils puissent être testés en réacteur à membrane. Deux types d'agents précipitant ont été utilisés : la potasse (KOH) et la triéthylamine (TEA).

## II - B - 4. Résultats catalytiques obtenus en O.D.H. du propane

### II - B - 4 - 1. Etude préliminaire

En raison du coût élevé des céramiques commerciales, il nous a semblé préférable d'effectuer, dans un premier temps des essais sur des tubes de 20 mm de longueur dans le réacteur classique à lit fixe; ceci pour sélectionner ensuite les phases actives susceptibles d'être appliquées dans le réacteur à membrane (150 mm). Dans cette étude préliminaire, les performances de différents systèmes catalytiques ont été étudiées en fonction de la température dans le même réacteur que celui utilisé pour le test des poudres (cf Annexe II). Le mélange réactionnel est composé de 5 % de  $C_3H_8$ , de 10 %  $O_2$  et de 85 % de  $N_2$  tandis que le débit total est fixé à 40 ml. n. mn<sup>-1</sup>. Les résultats catalytiques optimaux obtenus dans ces conditions sont regroupés dans le Tableau II- 14.

*Tableau II- 14 : Meilleurs résultats obtenus en O.D.H. du propane sur des systèmes déposés sur  $\alpha Al_2O_3$  ( $l = 20$  mm).*

<i>système catalytique</i>	<i>T<sub>Cons.</sub> (°C)</i>	<i>C. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (%)</i>	<i>S. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (%)</i>	<i>CO/CO<sub>2</sub></i>	<i>Rdt. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (%)</i>
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>)AC</b>	450	10.7	17.9	0.15	1.9
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>)SG</b>	450	18.4	17.3	1.0	<b>3.2</b>
<b>(V-Ti-O)GM</b>	450	1.4	21.4	0	0.3
<b>(Al-Ni-Mo)GM</b>	450	2.1	7.8	0	0.2
<b>CeNi<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub> (KOH)</b>	450	4.2	15.2	0	0.6
<b>CeNi<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub> (TEA)</b>	380	26.5	14.1	0	<b>3.7</b>

Au vu des résultats, il apparaît que les méthodes de préparation des phases actives influent sensiblement sur les performances catalytiques. Parmi cette série d'échantillons testés, les meilleurs rendements en propène sont obtenus pour les systèmes :

- $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  (TEA) : 3,7 % à 380°C
- $(\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2)\text{SG}$  : 3,2 % à 450°C

Cette étude préliminaire confirme également les capacités intéressantes de l'oxyde binaire de cérium et de nickel préparé dans la TEA à déshydrogéner la molécule de propane. Ce résultat est en accord avec les performances enregistrées sur les catalyseurs massiques (cf partie II-A). L'optimum catalytique est obtenu pour une température de test inférieure de 70°C comparativement aux autres systèmes étudiés. On constate également l'absence de monoxyde de carbone dans les produits de réaction.

Les mauvaises performances enregistrées pour le système Ce-Ni-O précipité dans KOH sont probablement dues à la présence en surface d'une quantité trop importante de potassium, n'ayant pas pu être éliminé pendant la calcination. Il est connu, en effet, que les ions alcalins ne sont pas inertes en catalyse. En particulier dans les réactions d'O.D.H. d'alcane légers, l'ajout contrôlé d'alcalin peut améliorer les performances déshydrogénantes de catalyseurs oxydes [57,58], tandis que de trop fortes quantités détériorent irrémédiablement les systèmes catalytiques [57]. Un rinçage des hydroxydes à l'eau chaude avant l'étape de la calcination aurait pu permettre l'élimination de ces ions. Mais dans nos conditions expérimentales, le rinçage s'est avéré inapplicable car il empêche toute adhérence du dépôt sur la céramique.

Dans nos conditions opératoires, les méthodes de préparation basées sur la synthèse de gels "mixtes" [(V-Ti-O)GM et (Al-Ni-Mo)GM] ne sont pas du tout adaptées pour l'obtention de résultats catalytiques intéressants, aussi bien du point de vue activité que du point de vue sélectivité en propène.

### II - B - 4 - 2. Performances catalytiques obtenues sur différents systèmes oxydes déposés sur céramique $\alpha$ $Al_2O_3$

La déshydrogénation oxydante du propane a été étudiée dans le réacteur monolithique avec un débit total de 40 ml. n. mn<sup>-1</sup>. La composition du mélange gazeux entrant dans le compartiment interne et externe est indiquée dans le Tableau II- 15 suivant. De manière globale, les pressions partielles de propane, oxygène et azote valent respectivement 5 %, 10 % et 85 %.



Tableau II- 15 : Mélange réactionnel du test O.D.H. du propane.

Compartiment Int. (phase active)	Compartiment Ext. ( $\alpha$ $Al_2O_3$ )
2 ml n. mn <sup>-1</sup> $C_3H_8$	4 ml n. mn <sup>-1</sup> $O_2$
18 ml. n. mn <sup>-1</sup> $N_2$	16 ml n. mn <sup>-1</sup> $N_2$

D'après les résultats présentés dans le paragraphe précédent, nous avons privilégié l'étude des oxydes mixtes de cérium et de nickel préparés dans la TEA et celles des systèmes  $V_2O_5$  supportés.

#### A) Test à blanc

Le test à blanc ( $\alpha$   $Al_2O_3$  seul) permet de déterminer le taux de transformation de l'hydrocarbure, engendré par les réactions avec les parois du réacteur inox et de la céramique ou engendré par l'activation thermique des gaz en phase homogène. Le Tableau II- 16, qui suit, répertorie les résultats obtenus à différentes températures.

Tableau II- 16 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur la céramique  $\alpha$   $Al_2O_3$  (SCT)

$T_{Cons.}$ (°C)	C. $C_3H_8$ (%)	S. $C_3H_6$ (%)	CO/CO <sub>2</sub>	Rdt. $C_3H_6$ (%)
300	0	/	/	/
350	0.3	100	0	0.3
400	0.6	100	0	0.6
450	1.12	100	0	1.1

Ainsi, le réacteur en inox et le tube en alumine sont relativement inactifs vis à vis du propane jusqu'à des températures inférieures à 450°C. Au delà de cette température, le processus d'activation de l'alcane en phase homogène ne peut plus être négligé.

#### B) Performances catalytiques obtenues sur les oxydes de vanadium supportés

Les performances catalytiques enregistrées sur les différents systèmes catalytiques  $V_2O_5/TiO_2$  ou sur  $V_2O_5/\gamma Al_2O_3$  sont regroupées dans les trois tableaux suivants.

**Tableau II- 17 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le système( $V_2O_5/TiO_2$ )SG**

$T_{Cons.}$ (°C)	C. $C_3H_8$ (%)	S. $C_3H_6$ (%)	CO/CO <sub>2</sub>	Rdt. $C_3H_6$ (%)
300	1.3	100	0	1.3
350	3.0	100	0	3.0
375	6.1	63.7	0	3.9
400	15.4	29.4	1.9	4.5
425	23.2	20.7	2.0	4.8
450	33.2	14.2	2.3	4.7

**Tableau II- 18 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le système ( $V_2O_5/TiO_2$ )AQ**

$T_{Cons.}$ (°C)	C. $C_3H_8$ (%)	S. $C_3H_6$ (%)	CO/CO <sub>2</sub>	Rdt. $C_3H_6$ (%)
300	9.8	43.7	0	4.2
325	14.6	31.4	0	4.6
350	19.7	22.9	0	4.5
375	25.5	16.9	0	4.3
400	29.7	13.8	0.5	4.1

Tableau II- 19 : Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le système  $(V_2O_5/\gamma Al_2O_3)AQ$ 

$T_{Cons.} (°C)$	$C. C_3H_8 (%)$	$S. C_3H_6 (%)$	<i>Autres</i>	$CO/CO_2$	$Rdt. C_3H_6 (%)$
300	0.7	100	/	/	0.7
350	1.2	100	/	/	1.2
375	2.6	62.8	0	0	1.6
400	3.1	59.4	0	0	1.8
425	7.7	29.2	0	2.2	2.2
450	9.8	24.0	1.2	2.3	2.4
475	12.0	22.8	1.6	2.2	2.7
500	16.3	15.8	3.1	1.2	2.6

C) Performances catalytiques obtenues sur le systèmes binaire  $CeNi_{0.2}O_y$ 

Les résultats obtenus en déshydrogénation oxydante du propane mesuré sur le  $CeNi_{0.2}O_y$  préparé dans la TEA sont rassemblés dans le Tableau II- 20. Le test O.D.H. correspondant à l'échantillon synthétisé par coprécipitation des nitrates dans la potasse a été effectué, les performances sont présentées dans le Tableau II- 21.

Tableau II- 20: Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le système  $CeNi_{0.2}O_y$  (TEA)

$T_{Cons.} (°C)$	$C. C_3H_8 (%)$	$S. C_3H_6 (%)$	$CO/CO_2$	$Rdt. C_3H_6 (%)$
200	0.9	100	/	0.9
225	2.5	61.6	0	1.6
250	5.8	50.3	0	2.9
275	11.6	36.5	0	4.2
300	21.1	24.7	0	5.2
325	31.3	17.8	0	5.6
350	37.9	12.9	0	4.9

Tableau II- 21: Résultats obtenus en O.D.H. du propane sur le système  $CeNi_{0.2}O_y$  (KOH)

$T_{Cons.}$ (°C)	C. $C_3H_8$ (%)	S. $C_3H_6$ (%)	CO/CO <sub>2</sub>	Rdt. $C_3H_6$ (%)
250	0	/	/	/
300	0	/	/	/
350	0.1	100	0	0.1
400	0.2	100	0	0.2
450	1.0	40.8	0	0.4
500	3.6	50.6	0	1.8

#### D) Analyse des résultats

Dans un premier temps, il est très important de signaler que quelque soit le système étudié dans ce travail, *l'analyse des produits issus de la réaction des compartiment internes ou externes n'a jamais décelé de différence de composition de la phase gazeuse*. Cette observation indique que nos membranes catalytiquement actives lors du test laissent passer tous les réactifs et produits gazeux sans distinction particulière. Cette constatation a déjà été mis en évidence par A. Pantazidis et *coll.* sur des membranes poreuses de type V-Mg-O, NiO/ $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> actives en O.D.H. du propane. Ainsi, ces phases actives déposées sous forme de couches sur un support céramique ne permettent pas de limiter la diffusion de l'oxygène moléculaire sous forme d'ions O<sup>2-</sup>, comme cela est préconisé dans la littérature pour améliorer la sélectivité en oléfines.

La Figure II- 13, présentée sur la page suivante, reporte le rendement en propène mesuré sur les différents échantillons testés en O.D.H. du propane en fonction de la température.

Parmi les différentes formulations testées, le système  $CeNi_{0.2}O_y$  (TEA) présente les meilleures caractéristiques oxydeshydrogénantes, avec un rendement optimal en propène de 5,6 % à 325°C, ce qui correspond à une conversion du propane de 30 % environ. Ainsi, ce meilleur rendement dépasse de 1 % environ ceux mesurés sur les oxydes de vanadium supportés sur oxyde de titane. L'absence de CO dans les produits de réaction confirme les précédents résultats obtenus sur les catalyseurs massiques Ce-Ni-O (TEA).

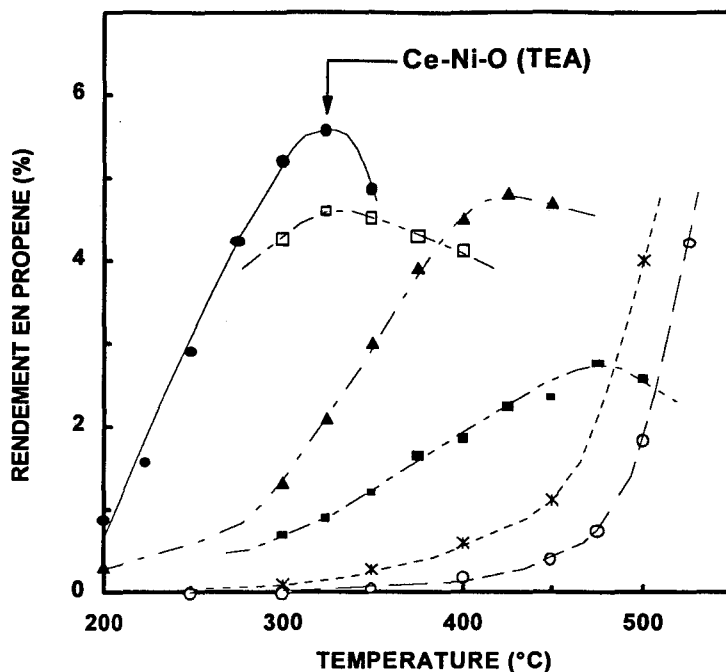


Figure II- 13 : Rendement en propène (%) en O.D.H. du propane en fonction de la température pour les catalyseurs :  $\alpha$   $Al_2O_3$  (\*);  $(V_2O_5/TiO_2)SG$  ( $\blacktriangle$ );  $(V_2O_5/TiO_2)AQ$  ( $\square$ );  $(V_2O_5/\gamma Al_2O_3)AQ$  ( $\blacksquare$ );  $CeNi_{0.2}O_y$  (TEA) ( $\bullet$ );  $CeNi_{0.2}O_y$  (KOH) ( $\circ$ ).

Par comparaison avec la poudre  $CeNi_{0.2}O_y$  testée dans le réacteur à lit fixe, une amélioration de plus de 1% du rendement optimal en propène est enregistrée pour cette même formulation supportée sur  $\alpha$   $Al_2O_3$ . En outre, à 30 % de conversion du propane (optimum catalytique dans le R.C.M.), une différence de 7 % en sélectivité en propène est mesurée au profit du réacteur membranaire :

- $CeNi_{0.2}O_y$  (poudre)  $\Leftrightarrow$  Sélectivité en  $C_3H_6$  : 11 %
- $CeNi_{0.2}O_y$  (TEA) /  $\alpha$   $Al_2O_3$   $\Leftrightarrow$  Sélectivité en  $C_3H_6$  : 18 %

En ce qui concerne le système  $CeNi_{0.2}O_y$  (KOH), l'effet poison du potassium est clairement mis en évidence. En effet, les performances enregistrées jusqu'à 450°C sont nettement inférieures au blanc réalisé sur  $\alpha$   $Al_2O_3$ . Au delà de cette température, l'augmentation du rendement est justifiée par l'intensification du processus d'activation homogène.

Pour les deux systèmes  $V_2O_5/TiO_2$  étudiés, les rendements en propène atteignent approximativement la même valeur ( $\approx 4,7\%$ ) mais un écart en température de  $100^\circ C$  est observé. Cette différence se fait au profit du solide préparé à partir du précurseur  $NH_4VO_3$ .

La nature du support sur lequel est déposé l'oxyde de vanadium influence fortement les résultats catalytiques. En effet, la comparaison entre  $(V_2O_5/TiO_2)AQ$  et  $(V_2O_5/\gamma Al_2O_3)AQ$  montre l'obtention de moins bonnes performances lorsque le support alumine  $\gamma$  est utilisé et ceci à des températures plus élevées ( $\approx 150^\circ C$ ).

### *II - B - 4 - 3. Influence de la teneur en nickel des systèmes Ce-Ni-O sur les performances catalytiques*

Les meilleures performances oxydeshydrogénantes obtenues sur le système  $CeNi_{0,2}O_y$  (TEA) dans le réacteur monolithique nous ont encouragé à poursuivre cette étude sur les composés  $CeNi_xO_y$  déposés sur  $\alpha Al_2O_3$ . De manière analogue à l'étude concernant les catalyseurs massiques, l'influence de la teneur en nickel dans les systèmes  $CeNi_xO_y/\alpha Al_2O_3$  en O.D.H. du propane dans le réacteur monolithique a été étudiée. En accord avec les premiers résultats présentés, l'agent précipitant choisi correspond bien évidemment à la TEA.

La Figure II- 14 (a-g), présentée dans les pages qui suivent, rassemble les performances catalytiques enregistrées en O.D.H. du propane en fonction de la température de test sur les composés  $CeNi_xO_y$  à teneur variable en nickel ( $0 \leq x \leq 3$ ).

Quelque soit le système  $CeNi_xO_y$  testé et quelque soit la température de réaction, il est important de rappeler qu'il n'a jamais été détecté de CO provenant de la transformation du propane.



A l'instar de la cérine étudiée sous forme de poudre dans la partie A de ce chapitre, le composé  $\text{CeO}_2/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  présente des propriétés oxydéshydrogénantes très mauvaises. Celui-ci ne peut être considéré comme "sélectif" en O.D.H. du propane puisque le premier produit formé dès les plus faibles conversions correspond au  $\text{CO}_2$ . En outre, le rendement optimal en propène ne dépasse pas le seuil de 1 %. Cette valeur est très faible, comparée à celles obtenues sur tous les oxydes contenant du nickel. Ces premières observations confirment par conséquent le rôle clé joué par l'élément nickel pour cette réaction catalytique.

Pour tous les systèmes mixtes  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  ( $x \geq 0,2$ ) supportés sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'élévation de la température de 200°C à approximativement 450°C entraîne une augmentation de la conversion du propane jusqu'à 40 % environ. La diminution de la sélectivité en propène, parallèlement observée au delà de 250°C, est plus ou moins brutale selon la valeur du rapport atomique Ni/Ce. Les performances enregistrées aux plus fortes températures correspondent également à des conversions de dioxygène très élevées comprises entre 90 et 94 %, ce qui nous a empêché de poursuivre le test plus haut en température afin d'éviter la consommation totale de  $\text{O}_2$ .

Les systèmes catalytiques, dont les rapports atomiques Ni/Ce sont supérieurs à 1, enregistrent les rendements les plus élevés en propène ( $\approx 9,5$  %) pour des températures proches de 425°C environ.

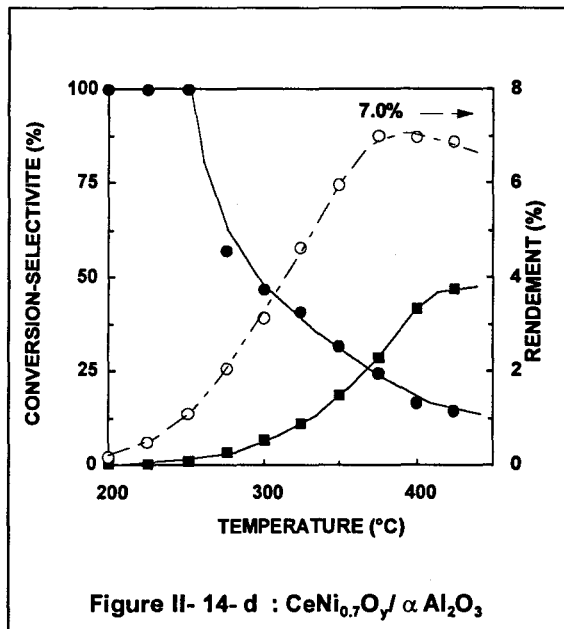
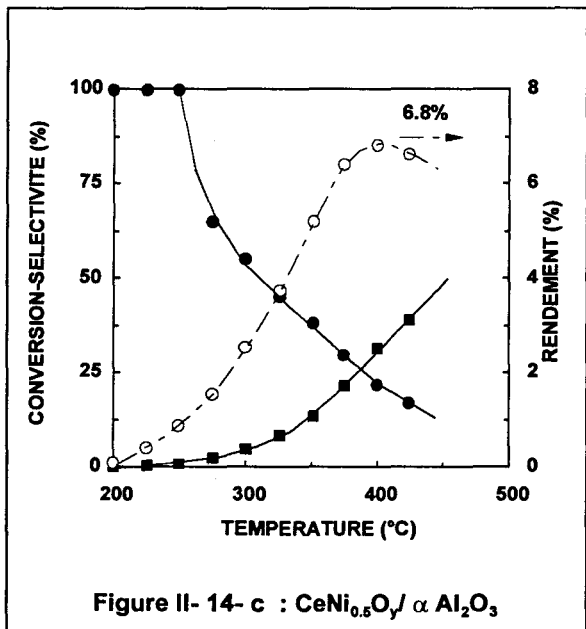
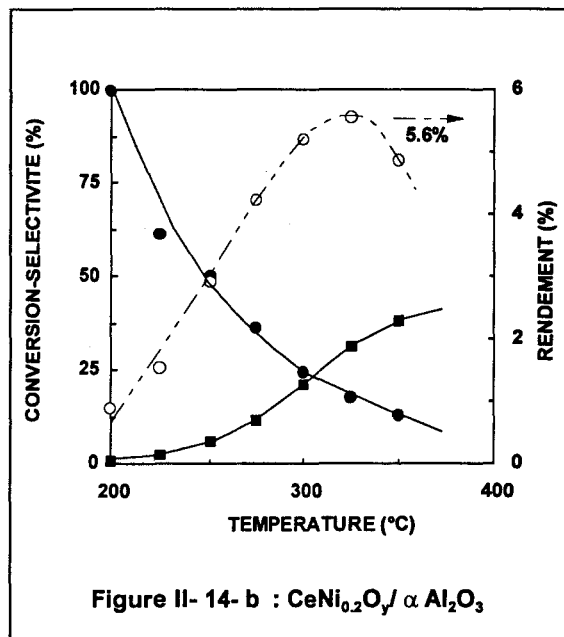
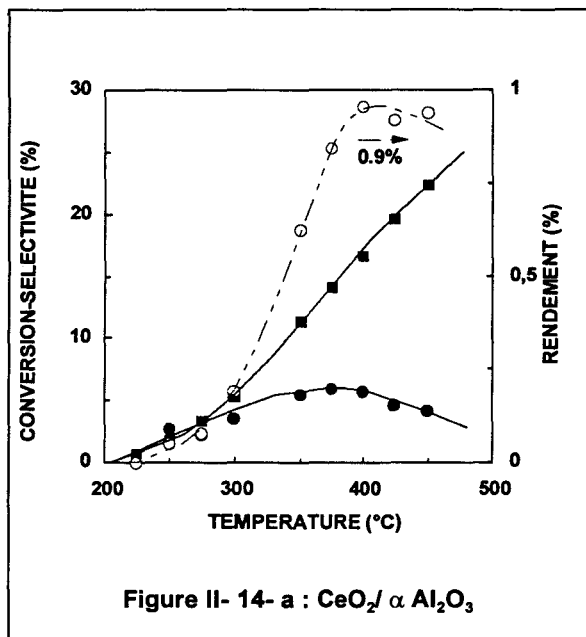


Figure II-14 : Conversion du propane (■), sélectivité en propène (●) et rendement en propène (○) en fonction de la température obtenus sur  $\text{CeNi}_x\text{O}_y/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  avec x égal à 0; 0,2; 0,5; 0,7; 1, 2 et 3.

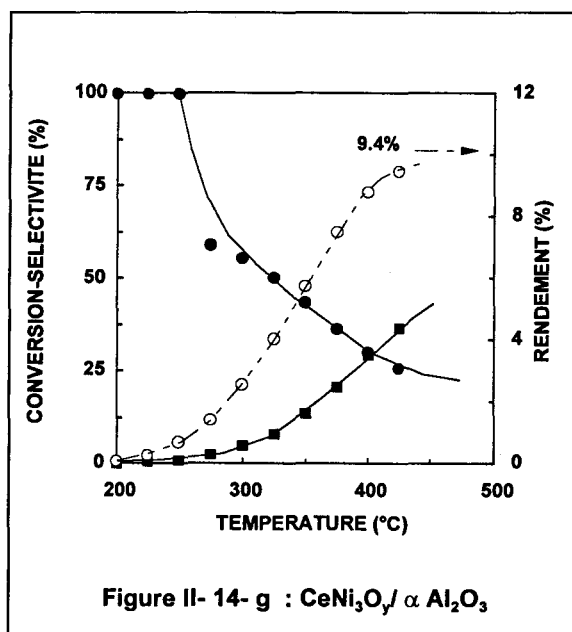
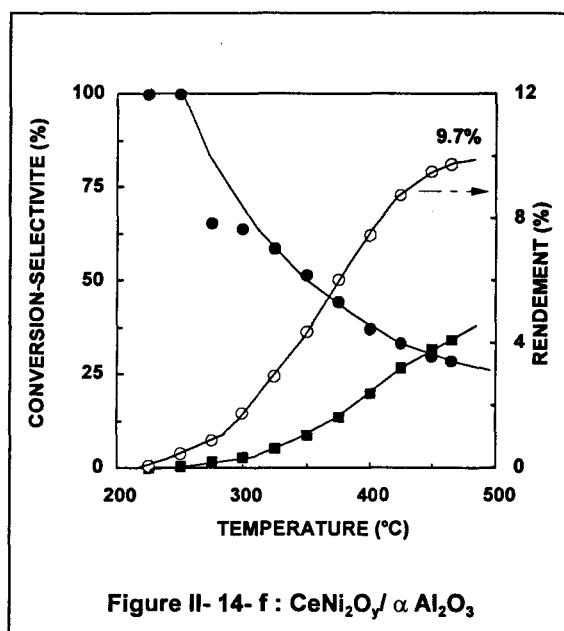
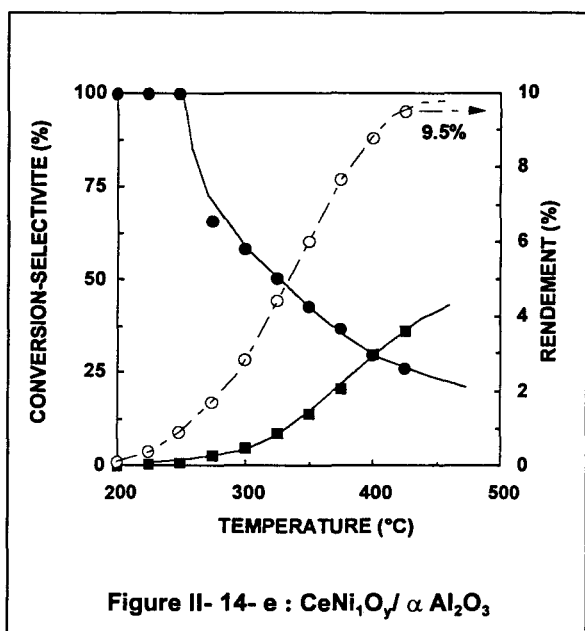


Figure II- 14 : Conversion du propane (■), sélectivité en propène (●) et rendement en propène (○) en fonction de la température sur  $CeNi_xO_y / \alpha Al_2O_3$  avec x égal à 0; 0,2; 0,5; 0,7; 1, 2 et 3.

## Analyse des résultats.

La Figure II- 15 (a et b) compare les performances catalytiques obtenues en O.D.H. du  $C_3H_8$  dans le réacteur monolithique et dans le réacteur à lit fixe sur les systèmes  $CeNi_xO_y$ . A ce titre, l'influence de la stoechiométrie en nickel sur la sélectivité en propène à 20 et 35 % de conversion du propane et sur le rendement optimal en propène est montrée. L'estimation des sélectivités en propène à conversion équivalente a été précédemment explicitée dans la partie II-A-2 de ce travail.

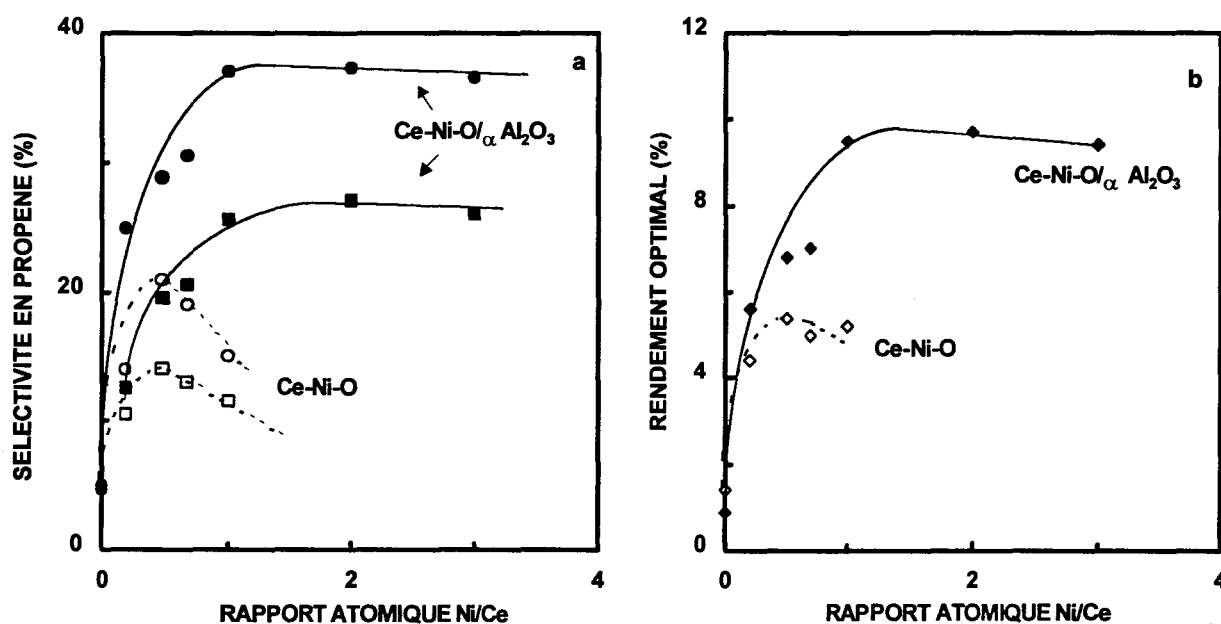


Figure II- 15 : Effet de la teneur en nickel dans les séries de catalyseurs  $CeNi_xO_y/\alpha Al_2O_3$  ( $\blacklozenge, \bullet, \blacksquare$ ) et  $CeNi_xO_y$  massiques ( $\diamond, \circ, \square$ ) testés respectivement dans le réacteur monolithique et dans le réacteur à lit fixe en O.D.H. du propane sur : - (a) la sélectivité en propène à 20 % ( $\bullet, \circ$ ) et 35 % ( $\blacksquare, \square$ ) de conversion du propane , - (b) le rendement optimal en propène ( $\blacklozenge, \diamond$ ).

Il a été montré dans la partie A de ce chapitre que le comportement des catalyseurs massiques  $CeNi_xO_y$  en O.D.H. du propane est influencé par la quantité de nickel présent dans le solide. En particulier, lorsque le rapport atomique Ni/Ce atteint 0,5, les performances enregistrées mettent en évidence l'obtention d'un rendement optimal en propène de 5,4 % à 400°C, comme cela est rappelé sur la Figure II- 15- a.

Les résultats catalytiques obtenus en O.D.H. du propane dans le réacteur à membrane varient en fonction de la valeur du rapport atomique Ni/Ce. Néanmoins, cette évolution est différente de celle observée sur les catalyseurs massiques binaires. Deux régions sont principalement mises en évidence pour les systèmes Ce-Ni-O/  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

- $0 \leq x \leq 1$      $\Rightarrow$  augmentation du rendement optimal en propène de 1 % à 9,5 % environ.
- $x > 1$          $\Rightarrow$  stabilisation du rendement vers 9,5 %

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que l'allure de la courbe de rendement en fonction de la teneur en nickel dans les systèmes CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très similaire à celles obtenues lors de l'étude des composés massiques ternaires du type CeAl<sub>0,1</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub> et CeAl<sub>0,5</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (cf Figure II- 10 et Figure II- 11).

En outre, quelque soit la teneur en nickel considérée, les performances enregistrées dans le réacteur à membrane sont toujours supérieures à celles obtenues dans le réacteur classique. En effet, les tests réalisés dans le réacteur à membrane permettent l'obtention de rendements optimaux en propène nettement plus élevés (Figure II- 15-a), ce qui va évidemment de paire avec une sélectivité en oléfine accrue (Figure II- 15-b). Ainsi, l'écart entre les performances catalytiques est maximal lorsque le rapport atomique Ni/Ce atteint 1, correspondant à une amélioration sensible du rendement en propène de 4,5 %.

## II - C. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS CATALYTIQUES EN O.D.H. DU PROPANE

La Figure II- 16 ci-dessous rassemble les meilleurs résultats catalytiques obtenus en O.D.H. du propane publiés dans la littérature. A titre comparatif, les performances catalytiques les plus intéressantes obtenues dans ce travail ont été également ajoutées.

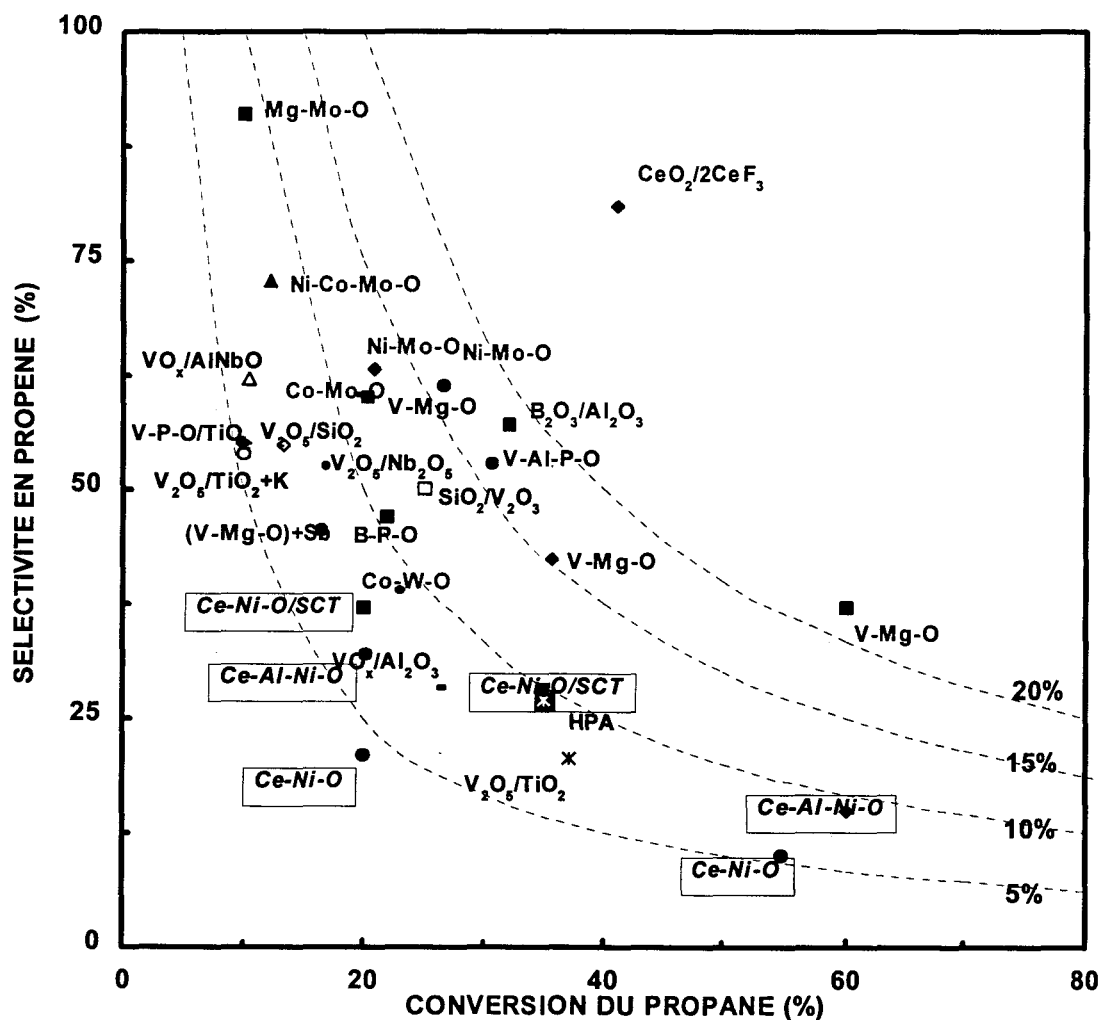


Figure II- 16 : Performances catalytiques des systèmes oxydes les plus performants en O.D.H. du propane reportés dans la littérature et celles des meilleurs systèmes Ce-Ni-O étudiés (en encadré)

Les références des systèmes étudiés dans la littérature sont identiques à celles déjà indiquées dans la figure I- 5, précédemment présentée dans la revue bibliographique du premier chapitre.

Parmi les divers solides testés dans ce travail, les meilleurs catalyseurs sont les systèmes mixtes Ce-Ni-O. En effet, ils présentent l'avantage d'activer la molécule de propane à des températures modérées (300°C pour les catalyseurs massiques) et de ne pas favoriser la formation de CO. Le solide  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$  présente les meilleures performances catalytiques de tous les systèmes binaires testés avec un rendement optimal de 5,4 % à 400°C. L'ajout d'aluminium en faible quantité dans les systèmes Ce-Ni-O permet d'améliorer les performances oxydeshydrogénantes de ces systèmes. Ainsi, des rendements en propène proches de 10 % ont été obtenus.

Néanmoins, la Figure II- 16 met également clairement en évidence que, dans nos conditions expérimentales, les systèmes catalytiques Ce-Ni-O présentent des performances relativement modestes par rapport aux meilleurs systèmes de la littérature. Par ailleurs, l'effet bénéfique mesuré sur les systèmes  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  lorsque les tests catalytiques O.D.H. du propane sont réalisés dans le réacteur monolithique est nettement mis en évidence. A ce stade de l'étude, différentes hypothèses peuvent être proposées pour justifier ce phénomène :

- une configuration "particulière" du réacteur à membrane (arrivée séquencée du dioxygène, systèmes catalytiques déposés sous forme de couche...).
- la participation d'une phase active ternaire du type Ce-Al-Ni-O.
- l'association des deux hypothèses précédentes.

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude et la caractérisation des solides massiques Ce-Ni-O préparés par coprécipitation dans la triéthylamine dans l'objectif de déterminer la nature des sites actifs et de mieux comprendre leur fonctionnement lors de la réaction de déshydrogénation oxydante du propane.

**II - D. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II**

- [1] - M. A. Chaar, D. Patel, H. H. Kung; *J. Catal.*; **109**, 463, (1988).
- [2] - N. Boisdron, A. Monnier, L. Jalowiecki-Duhamel, Y. Barbaux; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2899, (1995).
- [3] - C. Mazzocchia, C. Aboumradi, C. Diagne, E. Tempesti, J. M. Herrmann, G. Thomas, *Catal. Letters*, **10**, 181, (1991).
- [4] - D. L. Stern, R. K. Grasselli; *J. Catal.*, **167**, 550, (1997).
- [5] - Y. -S. Yoon, W. Ueda, Y. Moro-oka; *Topics in Catalysis*, **3**, 265, (1996).
- [6] - W. Zhang, X. Zhou, D. Tang, H. Wan, K. Tsai; *Catal. Letters*, **23**, 103, (1994).
- [7] - P. Moriceau; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1997).
- [8] - U. Balachandran, J. T. Dusek, R. L. Mieville, R. P. Poeppel, M. S. Kleefisch, S. Pei, T. P. Kobylinski, C. A. Udovich, A. C. Bose; *Appl. Catal.*, **133**, 19, (1995).
- [9] - A. Pantazidis, J. A. Dalmon, C. Mirodatos; *Catal. Today*, **25**, 403, (1995).
- [10] - G. Capannelli, E. Carosini, O. Monticelli, F. Cavani, F. Trifiro; *Catal. Letters*, **39**, 241, (1996).
- [11] - D. Courcot; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1994).
- [12] - H. Diaz, J. P. Marcq, M. Pinabiau, Y. Barbaux; *Eur. Patent 8 508 210*, to B. P. France, (1986).



- [13] - M. P. Sohier; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, (1989).
- [14] - C. Lamonier-Dulongpont; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1994).
- [15] - M. P. Sohier, G. Wrobel, J. P. Bonnelle, J. P. Marcq; *Appl. Catal.*, **84**, 169, (1992).
- [16] - G. Wrobel, M. P. Sohier, A. D'Huysser, J. P. Bonnelle, J. P. Marcq; *Appl. Catal.*, **101**, 73, (1993).
- [17] - G. Wrobel, C. Lamonier, A. Bennani, A. D'Huysser, A. Aboukais; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 2001, (1996).
- [18] - N. Boisdron; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, (1991).
- [19] - A. F. M. Leenaars, K. Keizer, A. J. Burggraaf; *J. Mat. Sci.*, **19**, 1077, (1984).
- [20] - A. Larbot, J. Fabre, C. Guizard, L. Cot; *J. Memb. Sci.*, **39**, 203, (1988).
- [21] - Y. S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro-oka, K. -W. Lee; *Catal. Today*, **24**, 327, (1995).
- [22] - S. Sugiyama, K. Sogabe, T. Miyamoto; H. Hayashi, J. B. Moffat; *Catal. Letters*, **42**, 127, (1996).
- [23] - R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Sloczynski, J. Stoch, K. Wcislo; *Appl. Catal.*, **125**, 129, (1995).
- [24] - D. Courcot, A. Ponchel, B. Grzybowska, Y. Barbaux, M. Rigole, M. Guelton, J. P. Bonnelle; *Catal. Today*, **33**, 109, (1997).
- [25] - H. H. Kung; *Advances in Catalysis*, **40**, 1, (1994).
- [26] - C. Guy; *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **47**, 1, (1992).

- [27] - J. N. Armor; *Appl. Catal.*, **49**, 1, (1989).
- [28] - H. P. Hsieh; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **33**, 1, (1991).
- [29] - T. Tsotsis, R. G. Minet, A. M. Champagnie, P. K. T. Liu; *Computer-aided Design of Catalysts*, Eds. E. R. Becker and C. J. Pereira, M. Dekker Inc. **Chapter 12**, 471, (1993).
- [30] - D. Eng, M. Stoukides; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **33**, 375, (1991).
- [31] - D. Casanave; *Thèse de Doctorat*, Université Claude Bernard-Lyon I, (1996).
- [32] - B. J. Wood; *J. Catal.*, **11**, 30, (1968).
- [33] - N. Itoh, *AIChE J.*, **33**, 1576, (1987).
- [34] - V. T. Zaspalis, W. van Praag, K. Keizer, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, A. J. Burggraaf; *Appl. Catal.*, **74**, 223, (1991).
- [35] - T. Matsuda, I. Koike, N. Kubo, E. Kikuchi; *Appl. Catal.*, **96**, 3, (1993).
- [36] - Y. Zhu, R. G. Minet, T. T. Tsotsis; *Catal. Letters*, **18**, 49, (1993).
- [37] - Z. D. Ziaka, R. G. Minet, T. T. Tsotsis; *J. Memb. Sci.*, **77**, 221, (1993).
- [38] - A. M. Champagnie, T. T. Tsotsis, R. G. Minet, E. Wagner; *J. Catal.*, **134**, 713, (1992).
- [39] - J. Deng, J. Wu; *Appl. Catal.*, **109**, 63, (1994).
- [40] - J. Deng, Z. Cao, B. Zhou, *Appl. Catal.*, **132**, 9, (1995).
- [41] - V. M. Gryaznov; *Platinum Metals Rev.*, **30**, 68, (1986).
- [42] - N. Itoh, R. Govind; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1557, (1989).
- [43] - N. Itoh, W. C. Xu, A. M. Sathe; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2614, (1993).
- [44] - N. Itoh, W. C. Xu; *Appl. Catal.*, **107**, 83, (1993).
- [45] - S. Uemiya, I. Koike, E. Kikuchi; *Appl. Catal.*, **76**, 171, (1991).]
- [46] - S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda, E. Kikuchi; *Appl. Catal.*, **67**, 223, (1991).
- [47] - A. Bielanski, J. Haber; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **19**, 1, (1979).

- [48] - K. Omata, S. Hashimoto, K. Tominaga, K. Fujimoto; *Appl. Catal.*, **52**, L1, (1989).
- [49] - K. Fujimoto, K. Omata, J. Yoshihara; *Appl. Catal.*, **67**, L21, (1991).
- [50] - T. Nozaki, O. Yamazaki, K. Omata, K. Fujimoto; *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2945, (1992).
- [51] - T. Hibino, T. Sato, K. Ushiki; Y. Kuwahara; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 4419, (1995).
- [52] - J. E. t Elshof, H. J. M. Bouwmeester, H. Vervweij; *Appl. Catal.*, **130**, 195, (1995).
- [53] - J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria; *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2015, (1994).
- [54] - U. Balachandran, J. T. Dusek, S. M. Sweeney, R. P. Poeppe, R. L. Mieville, P. S. Maiya, M. S. Kleefisch, S. Pei, T. P. Kobylinski, C. A. Udovich, A. C. Bose; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74**, 1, (1995).
- [55] - U. Balachandran, J. T. Dusek, P. S. Maiya, B. Ma, R. L. Mieville, M. S. Kleefisch, C. A. Udovich; *Catal. Today*, **36**, 265, (1997).
- [56] - S. Hamakawa, T. Hayakawa, A. P. E. York, T. Tsunoda, Y. S. Yoon, K. Suzu, M. Shimizu, T. Takehira; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1264, (1996).
- [57] - R. M. Martin-Aranda, M.F. Portela, L. M. Madeira, F. Freire, M. Oliveira; *Appl. Catal.*, **127**, 201, (1995).
- [58] - B. Grzybowska, P. Mekss, R. Grabowski, K. Wcislo, Y. Barbaux, L. Gengembre; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **82**, 151, (1994).

Chapitre III :

*CARACTERISATION DES  
CATALYSEURS A L'ETAT CALCINE*

## INTRODUCTION

Parmi l'ensemble des catalyseurs testés, les oxydes mixtes de cérium et de nickel sont les solides qui présentent les meilleures performances en oxydeshydrogénation du propane. C'est la raison pour laquelle nous nous limiterons dans ce chapitre à la caractérisation des oxydes massiques Ce-Ni-O et Ce-Al-Ni-O.

Il a été montré que la teneur en nickel présent dans les composés binaires ou ternaires influence le comportement catalytique de ces oxydes. En effet, l'analyse des résultats catalytiques du chapitre II en fonction de la teneur en nickel des solides privilégie l'existence de sites actifs contenant l'élément nickel, sites qui se différencient ensuite en fonction de la nature des atomes voisins du nickel. L'environnement de ce métal semble donc jouer un rôle clé dans l'orientation des sélectivités de la réaction.

L'objectif de ce chapitre est donc de déterminer le type d'environnement dans les catalyseurs à base de nickel et de cérium des atomes de nickel, favorable à la formation de produits déshydrogénés en O.D.H. du propane. Ainsi, les caractérisations physico-chimiques effectuées sur les oxydes massiques par diffraction de rayons X, par analyse de surface et par microscopie électronique devraient apporter des renseignements intéressants concernant la structure des catalyseurs à l'état calciné.

Le plan de ce chapitre se divise en deux parties principales :

- ☛ partie A : Etude des oxydes binaires  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$
- ☛ partie B : Etude des oxydes ternaires  $\text{CeAl}_2\text{Ni}_x\text{O}_y$

### III - A. CARACTERISATION DES OXYDES BINAIRES Ce-Ni-O

#### III - A - 1. Aires spécifiques

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des aires spécifiques mesurées par adsorption de N<sub>2</sub> à -196°C sur les catalyseurs mixtes à base de cérium et à teneur variable en nickel, déjà présentées dans le chapitre précédent (paragraphe II-A-1-3).

*Tableau III- 1 : Aire spécifique (A.S.) de la cérine et des catalyseurs binaires massiques calcinés à 500°C : CeNi<sub>0,01</sub>O<sub>y</sub>, CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>, CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> et CeNi<sub>1</sub>O<sub>y</sub>.*

<i>Nomenclature</i>	<i>A. S.(m<sup>2</sup>/g)</i>
<b>CeO<sub>2</sub></b>	79
<b>CeNi<sub>0,01</sub>O<sub>y</sub></b>	106
<b>CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub></b>	102
<b>CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub></b>	83
<b>CeNi<sub>0,7</sub>O<sub>y</sub></b>	96
<b>CeNi<sub>1</sub>O<sub>y</sub></b>	105

#### III - A - 2. Diffraction de rayons X

##### *III - A - 2 - 1. Présentation de l'appareillage*

L'étude cristallographique de nos composés a été réalisée sur un diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur secondaire, dont la tension est ajustée à 50 kV. Son principe découle du montage classique des chambres à focalisation. De la source fixe, le faisceau RX atteint l'échantillon qui est mobile autour de son axe de support. Le faisceau diffracté vérifie la loi de Bragg  $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$  et est détecté par un compteur à scintillation. A un angle  $\theta$  correspond un déplacement  $2\theta$  du compteur sur le cercle de diffraction.

L'échantillon sous forme de poudre est pressé fortement sur une plaque de verre dépolie, elle-même fixée sur un porte-échantillon tournant afin d'éviter d'éventuelles orientations préférentielles. Les diffractogrammes sont enregistrés dans un domaine de  $2\theta$  compris entre 15 et  $80^\circ$  avec un pas de mesure de  $0,02^\circ$ . Pour améliorer le rapport signal sur bruit, un temps d'intégration de 12 secondes a été choisi.

Le logiciel DIFFRACT-AT permet ensuite l'exploitation des enregistrements préalablement corrigés des contributions de  $K\alpha_2$ .

### III - A - 2 - 2. Structure cristallographique des oxydes binaires Ce-Ni-O calcinés

La Figure III- 1 rassemble les diffractogrammes des solides calcinés  $CeNi_xO_y$  pour des rapports atomiques Ni/Ce compris entre 0 et 1.

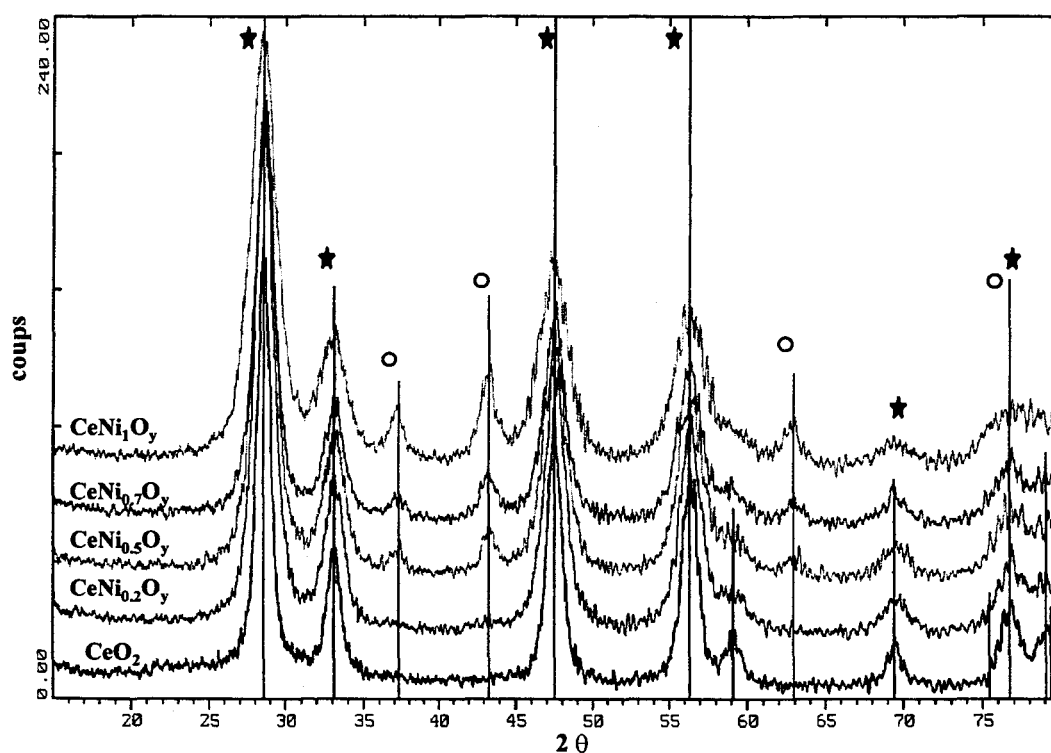


Figure III- 1 : Diffractogrammes des oxydes  $CeNi_xO_y$  calcinés sous air à  $500^\circ C$  :  $x = 0; 0,2; 0,5; 0,7$  et  $1$ . -  $CeO_2$  (★);  $NiO$  (○)

La structure cristallographique majoritaire de ces composés correspond à l'oxyde de cérium de type fluorine  $\text{CeO}_2$  - *fichier JCPDS 34-394*. Cette structure représente d'ailleurs l'unique phase identifiable pour le solide  $\text{CeNi}_{0,2}\text{O}_y$ .

Pour des rapports atomiques Ni/Ce supérieurs ou égaux à 0,5, l'apparition de nouveaux pics de diffraction est attribuée à la présence de cristallites d'oxyde de nickel ayant une structure cubique - *fichier JCPDS 4-0835*. Cette observation avait déjà été faite par C. Lamonier sur un composé  $\text{CeNi}_{0,5}$  calciné à 450°C [1].

#### A) Analyse des positions des raies de $\text{CeO}_2$

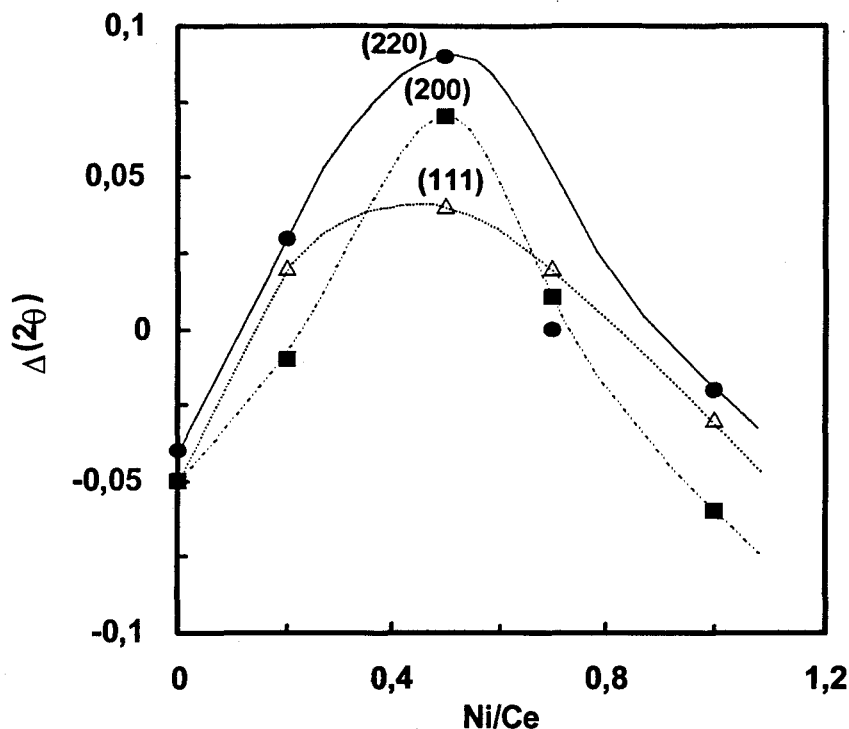
La position des pics de diffraction des plans réticulaires (111), (200) et (220) de  $\text{CeO}_2$  a été mesurée sur les solides de la série  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$ . Les résultats sont regroupés dans le Tableau III- 2. L'erreur sur la position des pics est estimée à environ  $\pm 0,05^\circ$ .

*Tableau III- 2 : Position des pics attribuables à la diffraction des plans réticulaires (111), (200), (220) de  $\text{CeO}_2$  et écarts de position en  $2\theta$  par rapport au fichier JCPDS 34-394 sur les catalyseurs  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  avec  $x$  égal à 0; 0,2; 0,5; 0,7 et 1.*

Catalyseur	pic (111)		pic (200)		pic (220)	
	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta)^\circ$	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta)^\circ$	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta)^\circ$
$\text{CeO}_2$	28.53	-0.05	33.06	-0.05	47.48	-0.04
$\text{CeNi}_{0,2}\text{O}_y$	28.60	0.02	33.10	-0.01	47.55	0.03
$\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$	28.62	0.04	33.18	0.07	47.61	0.09
$\text{CeNi}_{0,7}\text{O}_y$	28.60	0.02	33.12	0.01	47.52	0.00
$\text{CeNi}_1\text{O}_y$	28.55	-0.03	33.05	-0.06	47.50	-0.02

L'examen attentif met en évidence des écarts par rapport au fichier référence JCPDS en fonction du taux de nickel. La Figure III- 2, présentée sur la page suivante, visualise ces décalages.





*Figure III- 2 : Ecart des positions des pics de diffraction relatifs à la structure  $\text{CeO}_2$  par rapport au fichier JCPDS 34-394, en fonction du rapport atomique Ni/Ce dans les catalyseurs  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  : (111) ( $\Delta$ ), (200) ( $\blacksquare$ ), (220) ( $\bullet$ ).*

Une augmentation des déplacements des raies de  $\text{CeO}_2$  vers les plus grandes valeurs de  $2\theta$  est observée lorsque le rapport atomique Ni/Ce croît jusqu'à 0,5. Or, il est connu que de tels déplacements vont dans le sens d'une diminution du paramètre de maille. En accord avec les travaux de C. Lamonier [1], cette évolution peut s'expliquer par la substitution de cations  $\text{Ce}^{4+}$  du réseau cristallin de  $\text{CeO}_2$  par des cations  $\text{Ni}^{2+}$  de rayons ioniques plus petits (rayon ionique de  $\text{Ni}^{2+}$  : 0,7 Å et de  $\text{Ce}^{4+}$  : 0,9 Å).

Ainsi, la formation d'une solution solide à base de cérium et de nickel est envisageable pour les solides  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  de rapport atomique Ni/Ce inférieur ou égal à 0,5. La plus grande teneur en cations  $\text{Ce}^{4+}$  substitués dans le réseau de la cériine est obtenue pour le composé  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$ . Au delà de cette quantité de nickel, les écarts en  $2\theta$  diminuent, ce qui va dans le sens d'une ségrégation plus importante des phases oxyde de cérium et oxyde de nickel.

### B) Détermination de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer

La taille des cristaux ( $D_{hkl}$ ) de nos composés peut être estimée à partir de la largeur des pics de diffraction et en utilisant la formule de Scherrer :  $D_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$

$\beta_{hkl}$  correspond à la largeur intégrale du pic, calculée à partir de la surface totale du pic divisée par l'intensité maximale. Cette valeur est corrigée préalablement des contributions de  $K\alpha_2$ .

Les raies de diffraction de  $CeO_2$  choisies pour le calcul des tailles de cristallites sont les pics correspondant à la diffraction des plans réticulaires (111), (200), (220), et (311). En ce qui concerne l'oxyde de nickel, les tailles des cristaux sont déterminées à partir des pics de diffraction (111), (200) et (220). Les valeurs moyennes ainsi obtenues sont rassemblées dans le Tableau III- 3 suivant.

*Tableau III- 3 : Taille de cristallites des oxydes simples ( $CeO_2$ , NiO) et des oxydes binaires  $CeNi_xO_y$  calcinés à 500°C*

<i>Catalyseur</i>	<i>D CeO<sub>2</sub> (Å)</i>	<i>D NiO (Å)</i>
<b>CeO<sub>2</sub></b>	70	/
<b>CeNi<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub></b>	50	/
<b>CeNi<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub></b>	50	80
<b>CeNi<sub>0.7</sub>O<sub>y</sub></b>	50	80
<b>CeNi<sub>1</sub>O<sub>y</sub></b>	40	80
<b>NiO</b>	/	> 200

Tous les composés mixtes Ce-Ni-O présentent des tailles de cristallites de  $CeO_2$  ou de NiO toujours inférieures à celles des oxydes simples, ce qui peut être expliqué par une augmentation du désordre cristallographique. Cependant l'ajout de nickel ne modifie pas de façon significative la taille moyenne des grains de cérium. Les cristallites de NiO dans les oxydes binaires sont environ deux fois plus grands que ceux correspondant à  $CeO_2$ , leurs tailles demeurant très éloignées de celles mesurées sur le composé massique.

### III - A - 3. Microscopie Electronique

L'analyse des échantillons  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$ ,  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  et  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$  calcinés à 500°C sous air est réalisée sur un microscope PHILIPS CM 30, avec une tension accélératrice fixée à 300 kV. Ce microscope offre également la possibilité de travailler en mode diffraction.

#### *III - A - 3 - 1. Microscopie électronique à transmission (M.E.T.)*

Les photographies des composés  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$ ,  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  et  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$ , sont présentées respectivement sur les Figure III- 3, Figure III- 4 et Figure III- 5.

##### A) $\text{CeNi}_1\text{O}_y$

D'après les clichés de la Figure III- 3, la morphologie de l'oxyde  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$  n'est pas homogène. La présence de deux types de cristaux de formes différentes est mise en évidence. La première espèce d'agrégats correspond à de petits grains de forme ronde qui mesurent environ 30 Å. Par comparaison avec des études de microscopie précédemment réalisées au laboratoire, cette morphologie est très semblable à celle de la cérine [1,2].

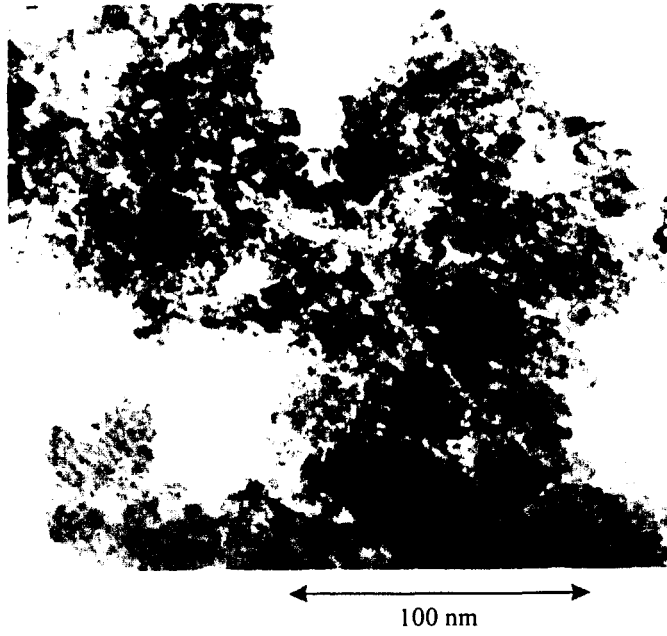
La seconde espèce correspond à des grains de plus grande taille d'environ 80-90 Å. Ces cristaux sont caractérisés en microscopie électronique par leur transparence et par des bords droits et anguleux. Par comparaison avec les clichés publiés dans la littérature [1,2], cette géométrie particulière de cristaux est attribuée à l'oxyde de nickel.

##### B) $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$

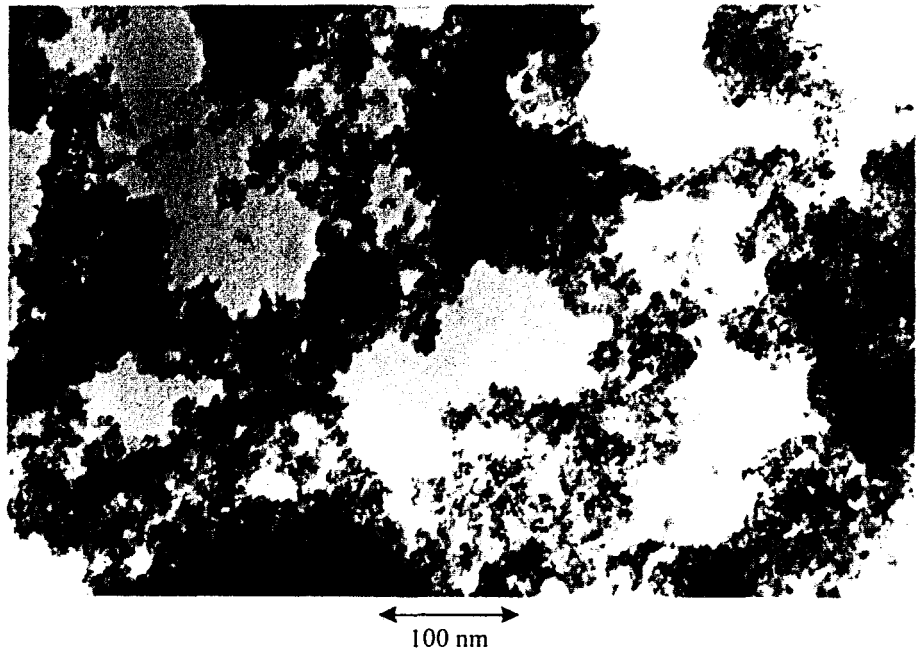
Les clichés de la Figure III- 4 montrent que la morphologie du catalyseur  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  est relativement homogène, contrairement à celle de l'oxyde  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$ . Elle est constituée en très grande majorité de grains de forme arrondie de dimension voisine de 50 Å. On constate, sur la photo, la présence de quelques rares cristaux de NiO ( $\approx 100$  Å), qui se caractérisent par des bords droits et par une légère transparence. Mais cette présence demeure très ponctuelle.



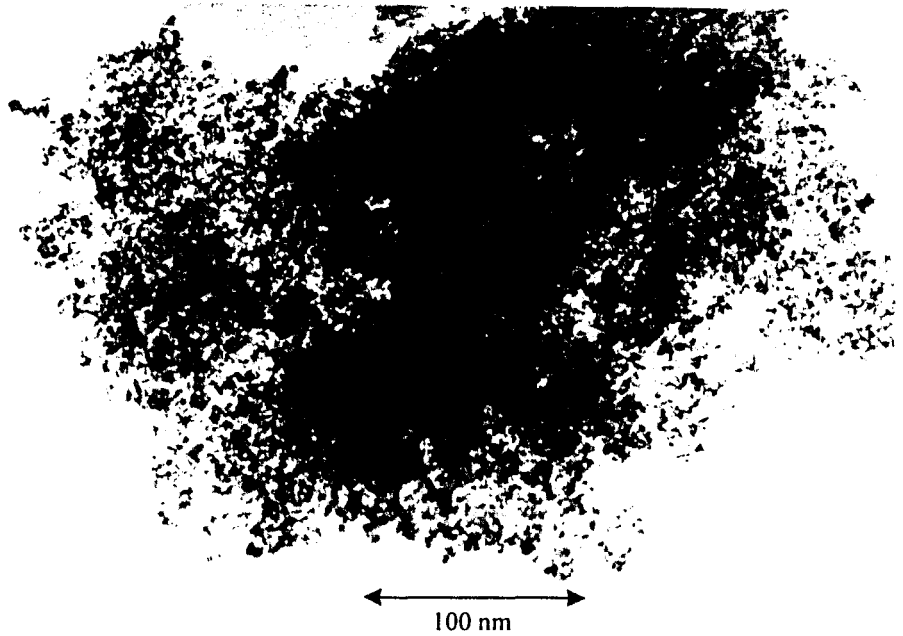
*Figure III- 3 : CeNi<sub>1</sub>O<sub>y</sub>*



*Figure III- 4 : CeNi<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub>*



*Figure III- 5 : CeNi<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub>*



C)  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$ 

La photographie relative à l'échantillon  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  est présentée sur la Figure III- 5 et met en évidence une morphologie homogène, avec la présence de petits grains dont la forme semble arrondie. La taille de ces cristaux vaut en moyenne 40 Å. Par comparaison avec les études M.E.T. déjà effectuées au laboratoire sur des oxydes à base de cérium, la morphologie de l'échantillon  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  (petites particules rondes) ressemble à celle de la cérine. Par contre, aucune structure attribuable à NiO n'est mise en évidence sur le cliché de ce composé.

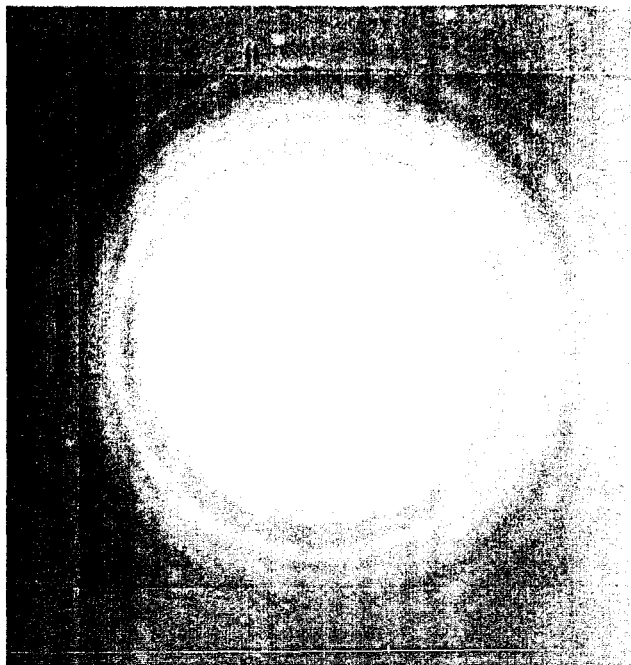
*III - A - 3 - 2. Diffraction électronique*

La microdiffraction électronique offre l'avantage de pouvoir déterminer la nature des structures qui diffractent. Les diagrammes de diffraction électronique sont obtenus en sélectionnant des surfaces ( $1 \mu\text{m}^2$ ) sur les clichés pris en M.E.T. Les diagrammes de diffraction des solides  $\text{CeO}_2$  et NiO présentés dans la thèse de C. Lamonier seront utilisés comme référence [1]. La Figure III- 6, la Figure III- 7 et la Figure III- 8 représentent les diagrammes de diffraction électronique des systèmes binaires  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$ ,  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  et  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  calcinés à 500°C.

A)  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$ 

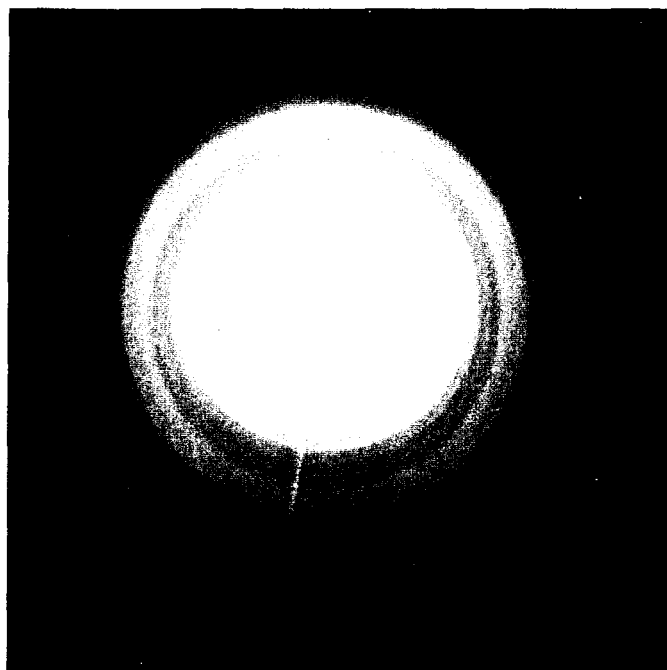
Pour le solide  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$ , les anneaux correspondant à la diffraction de la cérine sont tous complets et non ponctués. Par conséquent, la dimension des agrégats de  $\text{CeO}_2$  est très uniforme sur cet échantillon. Par contre, la présence de ponctuations dans les anneaux de NiO suppose une orientation préférentielle des cristaux et/ou l'existence d'agrégats d'oxyde de nickel de taille différente.

Or, les images en transmission n'ont montré que la présence de gros agrégats de NiO (80-90 Å). Par conséquent il est tout à fait envisageable que des grains de NiO, de petites tailles ( $\leq 30$  Å), puissent se confondre dans la structure globale de la cérine. Cette hypothèse s'appuie également sur le fait que la "transparence" des cristaux de NiO en microscopie pourrait les rendre invisibles par rapport à ceux de la cérine.

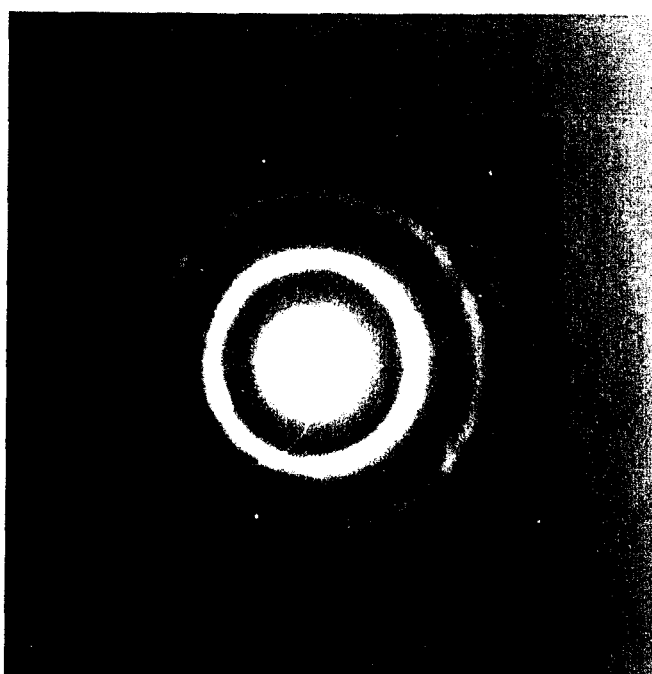


*Figure III- 6 : Diagramme de diffraction électronique du solide  $CeNi_1O_y$*

*Figure III- 7 : Diagramme de diffraction électronique du solide  $CeNi_{0,5}O_y$*



*Figure III- 8 : Diagramme de diffraction électronique du solide  $CeNi_{0,2}O_y$*



**B) CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>**

L'analyse par diffraction électronique du catalyseur CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> met en évidence deux types d'anneaux concentriques complets, attribués respectivement aux structures cérine et oxyde de nickel. En outre quelque soit l'oxyde CeO<sub>2</sub> ou NiO, aucune ponctuation ou irrégularité n'est observée dans les anneaux de diffraction, en accord avec des tailles de cristaux de CeO<sub>2</sub> et de NiO homogènes.

**C) CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>**

Les anneaux concentriques complets sont attribués exclusivement à la diffraction électronique des petits cristallites d'oxyde de cérium. En outre, on constate la présence de quelques ponctuations sur ces anneaux, certainement dues à une orientation préférentielle de certains cristaux, les grains d'oxyde de cérium étant de taille très homogène.

Les anneaux complets relatifs à la diffraction de NiO ne sont pas observés. L'apparition de taches, en dehors des anneaux de CeO<sub>2</sub>, s'explique par la diffraction de quelques cristaux d'oxyde de nickel, lesquels ne seraient pas en nombre suffisant pour obtenir les anneaux complets. Or, les images obtenues par M.E.T. ont montré que cet oxyde présente une morphologie très proche de celle de la cérine. On peut par conséquent supposer que la taille de ces grains de NiO est petite, ce qui justifierait également le fait que ces cristallites ne soient pas visibles en DRX.

**III - A - 3 - 3. Discussion**

La microscopie électronique associée à la microdiffraction a permis d'obtenir des informations importantes qui concernent la structure des oxydes mixtes de cérium et de nickel, complétant ainsi la première étude réalisée par diffraction de rayons X.

Pour l'oxyde CeNi<sub>1</sub>O<sub>y</sub>, de gros agrégats de NiO (80-90 Å) apparaissent clairement, en accord avec les diagrammes DRX présentés précédemment. En outre, la microscopie électronique semble également révéler la présence de cristallites de NiO nettement plus petits.



Nous soupçonnons que ces petits cristaux de NiO sont présents dans les trois échantillons. De plus, d'après les informations obtenues sur le solide  $\text{CeNi}_{0,2}\text{O}_y$  par DRX et par microscopie électronique, il semble probable que ces petits cristaux de NiO aient une taille inférieure à celle correspondant à la cérine (30 Å). Or, la limite de détection par diffraction de rayons X des petits cristallites généralement considérée est inférieure environ à 20 Å. Ainsi, en tenant compte de ce paramètre, l'existence de petits agrégats de NiO plus petits que 20 Å est envisageable dans nos composés.

La microscopie électronique n'apporte pas d'informations supplémentaires sur la formation d'une solution solide de cérium et de nickel pour les oxydes  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  de rapport atomique Ni/Ce inférieur ou égal à 0,5.

### III - A - 4. Spectroscopie de Photoélectrons Induits par Rayons X

#### *III - A - 4 - 1. Conditions expérimentales*

Les analyses S.P.X. ont été effectuées sur le spectromètre LEYBOLD HERAUS à partir d'une source de rayons X provenant de la transition  $K\alpha_{1,2}$  de l'aluminium, d'énergie 1486,6 eV. Cet appareil est équipé d'un groupe de pompage performant, d'un analyseur d'énergie, et de systèmes de détection numérique et analogique. Cette technique d'analyse est présentée dans l'annexe III.

#### A) Préparation des échantillons

Les échantillons sont broyés, puis déposés uniformément sur une lame d'or. Une goutte d'éthanol est alors ajoutée pour permettre une meilleure cohésion du solide avec le support. Lorsque le dépôt est sec, la plaque contenant l'échantillon est introduite dans la chambre de prétraitement du spectromètre.

Le catalyseur, avant d'être analysé, subit une recalcination in-situ à 500°C sous air, pendant 2 heures, dans la chambre de prétraitement.

### B) Conditions d'analyse des spectres

En l'absence de référence fixe externe (par exemple carbone de contamination), les énergies de liaison des différents éléments sont calculées à partir de l'énergie de liaison du pic  $u'''$  du niveau 3d du cérium. Cette énergie est fixée à 916,7 eV [3].

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X offre la possibilité d'effectuer une analyse semi-quantitative des différents éléments présents à la surface du solide. Les rapports atomiques sont calculés à partir de l'équation suivante, justifiée dans l'annexe III :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A}{N_B} \times \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \times \left( \frac{E_{cin_A}}{E_{cin_B}} \right)^{1,77}$$

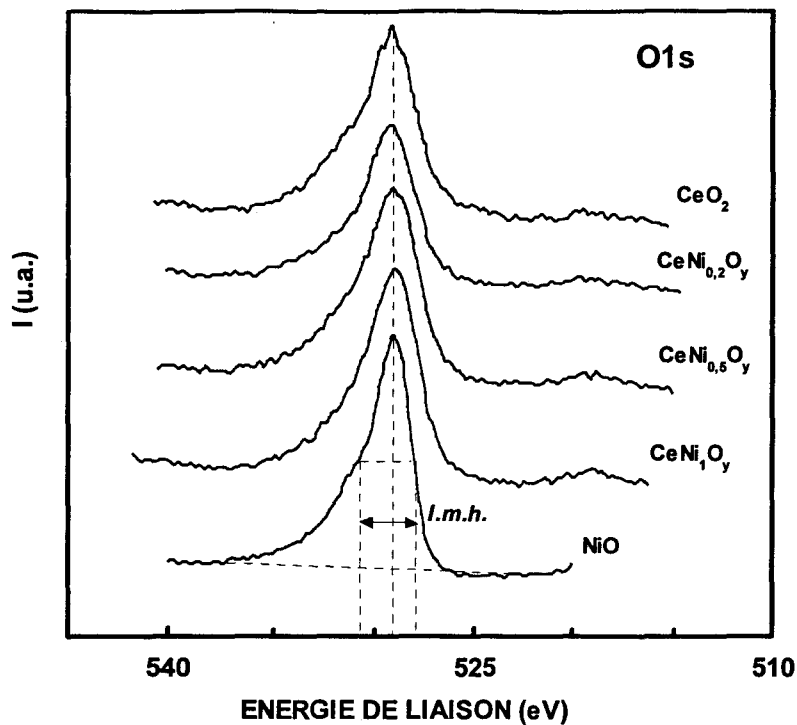
Pour l'analyse des oxydes mixtes à base de cérium et de nickel, soulignons que les raies 2p<sub>1/2</sub> et 3s du nickel interfèrent respectivement avec les photopics 3d et 4d du cérium. Par conséquent, les intégrations des niveaux 3d et 4d du cérium tiennent compte de la contribution du nickel. L'intégration des photopics des spectres expérimentaux a été effectuée dans les conditions suivantes :

- ☞ *Ce3d* : ligne de base non linéaire, tracée à partir de -6 eV du pic  $u'''$  corrigée des transitions  $K\alpha_{3,4}$
- ☞ *Ce4d* : ligne de base non linéaire, tracée à partir de -24 eV du pic  $Ce4d^{5/2}$  corrigée des transitions  $K\alpha_{3,4}$
- ☞ *O1s* : ligne de base non linéaire tracée à partir de -8 eV du pic *O1s*
- ☞ *Ni2p3/2* : ligne de base linéaire

### III - A - 4 - 2. Résultats SPX obtenus sur les oxydes binaires Ce-Ni-O calcinés

#### A) Etude de la raie *O1s*

Les photopics *O1s* des solides  $CeNi_xO_y$ , x variant de 0 à 1, et celui de NiO sont reportés sur la Figure III- 9. Toutes les énergies de liaison relevées sur les photopics *O1s* des oxydes présentés sur cette figure sont proches de 529,1 eV à  $\pm 0,1$  eV, ce qui correspond à une valeur typique d'une espèce oxygène de réseau  $O^{2-}$ .



*Figure III- 9 : Spectres SPX O1s de  $CeO_2$ ,  $CeNi_{0,2}O_y$ ,  $CeNi_{0,5}O_y$ ,  $CeNi_1O_y$  et  $NiO$  calcinés sous air à  $500^\circ C$ .*

Remarquons que l'allure de la raie O1s des oxydes mixtes ne varie quasiment pas en fonction de la teneur en nickel, l'oxyde de nickel présentant quant à lui une raie plus étroite que celles des composés à base de cérium.

#### B) Etude de la raie Ce3d

La Figure III- 10 présente les spectres de photoélectrons induits par rayons X des niveaux Ce3d et Ni2p des catalyseurs recalcinés à  $500^\circ C$  in-situ pour la série  $CeNi_xO_y$ , avec x variant de 0 à 1.

Selon T. L. Barr, le multiplet du cérium 3d, réalisé sur un solide  $CeO_2$  de grande pureté, se compose de trois doublets notés  $(u, v)$ ,  $(u'', v'')$  et  $(u''', v''')$  [4]. Ces caractéristiques se retrouvent sur les spectres expérimentaux du niveau Ce3d des oxydes à base de cérium qui contiennent donc tous l'élément cérium au degré d'oxydation +IV.

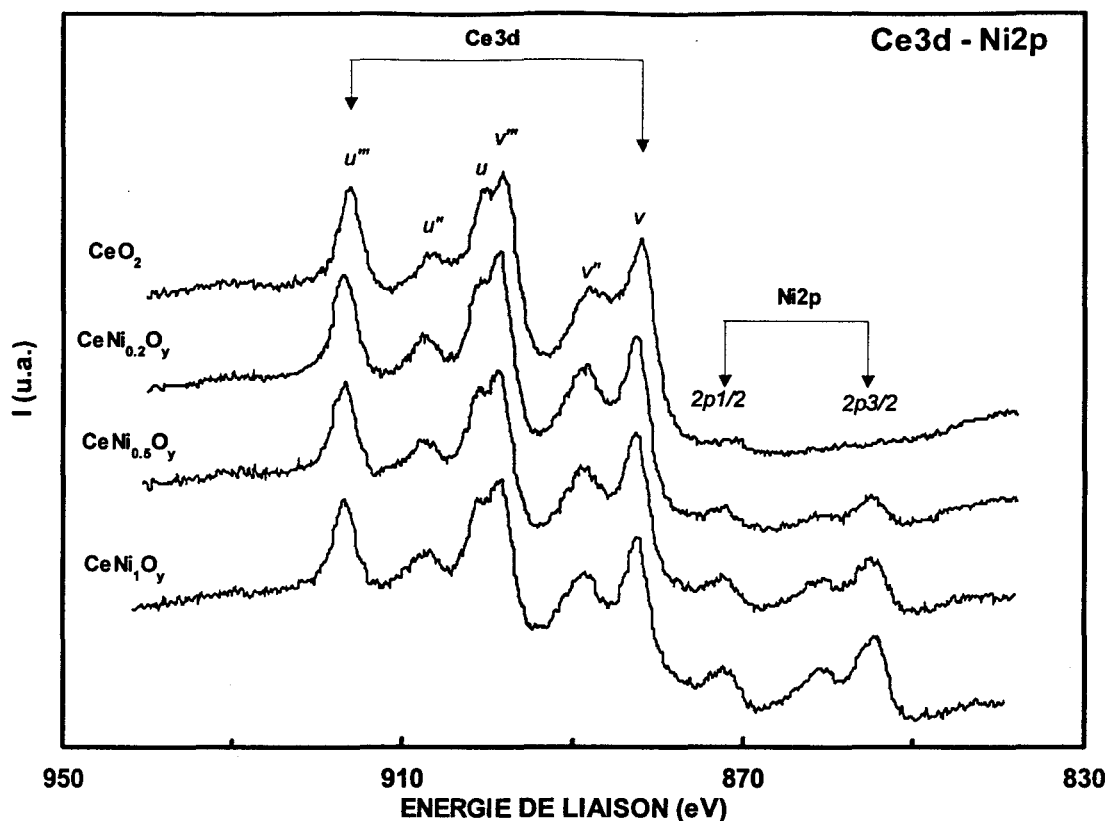


Figure III- 10 : Spectres SPX des niveaux Ce3d et Ni2p dans les oxydes  $CeNi_xO_y$ , calcinés ( $0 \leq x \leq 1$ )

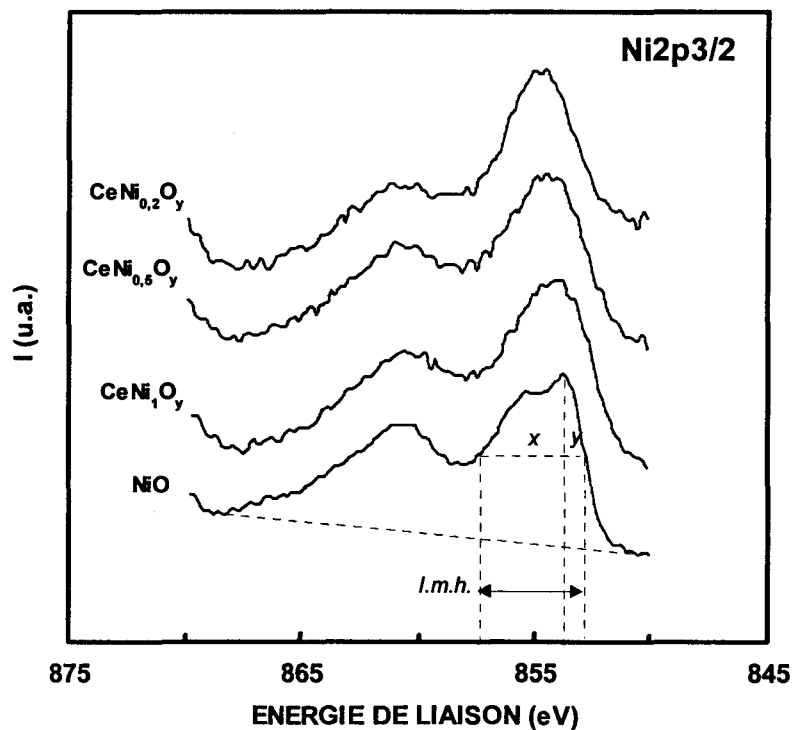


Figure III- 11 : Spectres SPX Ni2p3/2 des oxydes  $CeNi_{0.2}O_y$ ,  $CeNi_{0.5}O_y$ ,  $CeNi_1O_y$  et NiO.

C) Etude de la raie Ni2p<sub>3/2</sub>

L'allure des photopics Ni2p<sub>3/2</sub> des oxydes mixtes CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, présentée sur la Figure III- 11, est très semblable d'un échantillon à l'autre. La présence d'un pic satellite (shake-up) et d'un pic principal est observée pour tous les solides calcinés. Seul l'échantillon CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> présente un pic satellite moins marqué comparativement aux autres oxydes étudiés.

Le peu de distinction évidente entre les raies Ni2p<sub>3/2</sub> de ce type de composés nous ont amené à examiner plus dans le détail ces photopics. Dans ce but, les paramètres suivants ont été plus particulièrement étudiés, et sont symbolisés à titre d'exemple sur le spectre de NiO de la Figure III- 11 :

- ☞  $E_l$            Energie de liaison du pic principal, exprimée en eV
- ☞  $l.m.h.$         Largeur à mi-hauteur du pic principal (eV)
- ☞  $f_d$             Facteur de dissymétrie (y/x) :
  - si  $f_d = 1$  ⇨ pic symétrique
  - si  $f_d < 1$  ⇨ pic dissymétrique vers les  $E_l$  plus basses

Les résultats de cette analyse sont reportés dans le Tableau III- 4 ci-dessous.

**Tableau III- 4** : Energie de liaison ( $E_l$ ), largeur à mi-hauteur ( $l.m.h.$ ), et facteur de dissymétrie ( $f_d$ ) des photopics Ni2p<sub>3/2</sub> des oxydes CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> :  $x = 0,2; 0,5, 1$  et NiO

<i>Catalyseur</i>	$E_l$ (eV)	<i>l.m.h.</i> (eV)	$f_d$
CeNi <sub>0,2</sub> O <sub>y</sub>	854.8	3.4	1.0
CeNi <sub>0,5</sub> O <sub>y</sub>	854.5	4.5	0.8
CeNi <sub>1</sub> O <sub>y</sub>	854.5	4.8	0.8
NiO *	853.8	4.7	0.3

NiO\* (\* Référence pic O1s)

Les caractéristiques spectrales de la raie Ni2p<sub>3/2</sub> des oxydes mixtes CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> diffèrent fortement de celles obtenues pour l'oxyde de nickel massique. En effet, l'enveloppe du photopic Ni2p<sub>3/2</sub> de l'oxyde de nickel massique, qui se caractérise notamment par un pic satellite intense et par un dédoublement du pic principal, est très différente de celles observées sur les oxydes mixtes. Sachant que dans NiO massique, le nickel Ni<sup>2+</sup> est en coordinance octaédrique d'ions O<sup>2-</sup>, il apparaît par conséquent que l'environnement du nickel dans les solides binaires CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> diffère notablement de celui présent dans l'oxyde massique.

De plus, les énergies de liaison du niveau Ni2p<sub>3/2</sub> des catalyseurs CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sont voisines de 854,5 eV. Cette valeur recoupe celle de résultats déjà publiés au laboratoire par C. Lamonier sur un solide de formule CeNi<sub>0,5</sub> [1] dans lequel le nickel introduit dans le réseau de la cérine forme une solution solide homogène, impliquant bien évidemment des interactions fortes entre le cérium et le nickel. Le même type d'interactions peut également rendre compte des valeurs des énergies d'électrons Ni2p<sub>3/2</sub> mesurées sur nos composés CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Cependant, compte tenu des études de diffraction de rayons X et de microscopie électronique, deux origines différentes peuvent justifier l'existence d'interactions préférentielles cérium-nickel dans les composés CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> : - la présence de nickel dans le réseau de la cérine mais aussi la présence d'interfaces réactionnelles entre des agrégats de NiO et la cérine.

Ces deux hypothèses peuvent être retenues pour les composés CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> et CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>. Par contre, en ce qui concerne le solide CeNi<sub>1</sub>O<sub>y</sub>, la disparition de la solution solide ayant été clairement mise en évidence par DRX, la première possibilité est donc exclue (cf Figure III-2).

En outre, l'examen attentif des raies Ni2p<sub>3/2</sub> des oxydes binaires met en évidence un élargissement de celles-ci lorsque la teneur en nickel croît. Pour le solide CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>, les caractéristiques spectrales de la raie (pic symétrique et étroit) sont en faveur d'un seul type de nickel de surface tandis que pour des rapports atomiques Ni/Ce supérieurs à 0,2, au moins deux sortes de nickel de surface peuvent coexister.

**Tableau III- 5 : Compositions massiques et compositions de surface des oxydes après calcination à 500°C.**

<b>Catalyseur</b>	<b>Ni/Ce</b> <i>MASSE</i>	<b>Ni2p<sub>3/2</sub>/Ce3d</b> <i>SPX</i>	<b>O1s/Ce3d</b> <i>SPX</i>	<b>CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub></b> <i>SPX</i>
<b>CeO<sub>2</sub></b>	/	/	1.71	CeO <sub>1.71</sub>
<b>CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub></b>	0.20	0.16	1.65	CeNi <sub>0,16</sub> O <sub>1.65</sub>
<b>CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub></b>	0.50	0.37	2.00	CeNi <sub>0,36</sub> O <sub>2.00</sub>
<b>CeNi<sub>1</sub>O<sub>y</sub></b>	0.97	0.61	2.31	CeNi <sub>0,61</sub> O <sub>2.31</sub>
<b>NiO</b>	/	/	/	NiO <sub>0,99</sub>

Les compositions superficielles des composés calcinés à 500°C, rassemblées dans le Tableau III- 5, mettent en évidence des rapports atomiques Ni/Ce de surface plus faibles que les teneurs nominales et confirment la possibilité d'un phénomène de ségrégation. Ce processus semble s'accroître lorsque le rapport atomique Ni/Ce devient supérieur à 0,5.

Le rapport O1s/Ce mesuré dans la cérine (O/Ce = 1,7) met en évidence un déficit en oxygène de surface, qui peut être attribué à la présence de lacunes anioniques d'oxygène. En effet, la structure fluorine CeO<sub>2</sub> est susceptible de tolérer la présence d'un nombre important de lacunes anioniques d'oxygène[5]. Cependant, A. E. Hugues et coll. [6] ont montré sur le composé CeO<sub>2</sub> une diminution du rapport atomique de surface O/Ce avec un temps prolongé d'exposition sous RX. Ils justifient ce phénomène par la formation sous faisceau d'espèces réduites Ce<sup>3+</sup> et de lacunes anioniques. Or dans nos conditions expérimentales, l'analyse de la zone O1s est effectuée après au moins une heure d'irradiation. Cette durée d'exposition pourrait donc également contribuer à la sous-stœchiométrie en oxygène.

Si la structure des oxydes mixtes CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> correspond à l'addition de deux phases distinctes d'oxyde de cérium (O/Ce = 1,7) et d'oxyde de nickel (O/Ni = 1), alors le rapport atomique O1s/Ce3d devrait pouvoir se décomposer totalement de la manière suivante :

- CeNi<sub>1</sub>O<sub>y</sub> : CeO<sub>1,7</sub> + 0,61 NiO ⇔ O/Ce = 2,31 or  $(n_{O1s} / n_{Ce})_{SPX} = 2.31$
- CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> : CeO<sub>1,7</sub> + 0,37 NiO ⇔ O/Ce = 2,07 or  $(n_{O1s} / n_{Ce})_{SPX} = 2.00$
- CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> : CeO<sub>1,7</sub> + 0,16 NiO ⇔ O/Ce = 1,86 or  $(n_{O1s} / n_{Ce})_{SPX} = 1,65$

Ce calcul élémentaire confirme que la structure du composé  $CeNi_1O_y$  présente une forte ségrégation entre les phases oxyde de cérium et oxyde de nickel. Par contre, la ségrégation semble plus faible dans le composé  $CeNi_{0.2}O_y$ , par ailleurs très lacunaire en oxygène. Enfin, une organisation intermédiaire du nickel dans le catalyseur  $CeNi_{0.5}O_y$  est privilégiée.

### *III - A - 4 - 3. Discussion*

A ce stade de l'étude, il semble nécessaire de rappeler quelques points importants concernant ce type de composés. Comme cela a déjà été indiqué précédemment, les oxydes mixtes de cérium et de nickel ont fait l'objet de nombreuses recherches au sein du laboratoire [1,2]. Il est logique que la structure des composés  $CeNi_xO_y$  préparés par coprécipitation dépende de la quantité de nickel présent dans la formulation catalytique :

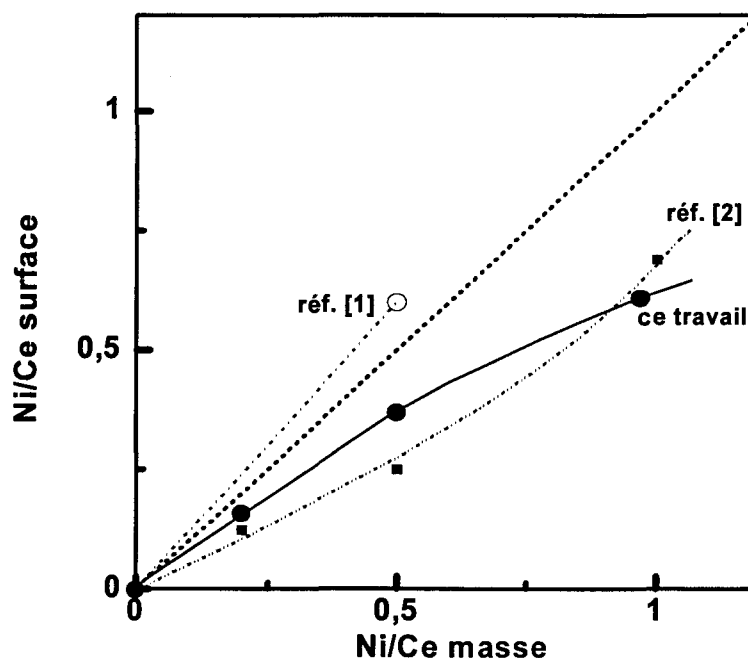
- pour des rapports atomiques Ni/Ce inférieurs ou égaux à 0,5, l'existence d'une solution solide de cérium et de nickel est privilégiée.
- Au delà de 0,5, vient s'ajouter à la solution solide de nickel et de cérium, la formation de cristallites de NiO, dont la taille croît avec l'augmentation de la teneur. Néanmoins, l'incorporation de nickel dans le réseau de  $CeO_2$  a tendance à diminuer quand la charge en nickel augmente.

Les auteurs s'accordent pour affirmer que la saturation de la solution solide est atteinte pour 0,5 mole de nickel incorporée par mole de cérium. Les arguments expérimentaux favorables à la formation d'une solution solide homogène sont :

- des rapports atomiques Ni/Ce de surface équivalents aux teneurs nominales.
- la présence en DRX de déplacement des pics de la cérium vers les plus grandes valeurs de  $2\theta$ .
- l'absence de cristallites de NiO en diffraction de rayons X ou électronique.



Un seul de ces points est mis en évidence sur certains de nos échantillons et concerne le déplacement en DRX des pics de diffraction de  $\text{CeO}_2$  vers les plus grandes valeurs de  $2\theta$ . Ainsi, la structure des composés  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  ne correspond pas totalement à celle d'une solution solide homogène de cérium et de nickel. L'existence de petits agrégats de NiO, envisagée à partir des résultats de microscopie électronique, et la présence de gros cristallites de cet oxyde peuvent expliquer le défaut de nickel mesuré en surface, qui est visualisé sur la Figure III- 12. La bissectrice indiquée sur cette figure correspond à une distribution homogène du nickel au sein du solide. Sur nos composés  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$ , l'écart par rapport à une telle distribution s'accroît lorsque le rapport atomique Ni/Ce devient supérieur à 0,5. Ceci correspond à la formation observable en DRX et en microscopie, de gros cristallites de NiO en quantités de plus en plus importantes.



**Figure III- 12 :** Variations des rapports Ni/Ce de surface en fonction du rapport massique pour divers systèmes Ce-Ni-O préparés par coprécipitation: ce travail (●), "KOH - calcination 300°C" (○) Réf. [1] "TEA - calcination 450°C" (■) Ref. [2].

L'examen de la Figure III- 12 fait également ressortir que le mode de préparation des oxydes mixtes de cérium et de nickel influence leurs compositions superficielles.

Seul le solide  $CeNi_{0,5}$  calciné à  $300^{\circ}C$  étudié par C. Lamonier [1], présente une répartition sensiblement homogène du nickel en surface, en accord avec une incorporation maximale de ce cation dans la cérine. Les températures élevées favorisant la ségrégation entre les phases oxydes, il est logique que la meilleure distribution du nickel soit obtenue pour la plus basse température de calcination utilisée.

Les deux séries d'oxydes coprécipités dans la TEA mettent nettement en évidence une moins bonne distribution de nickel en surface, ce qui les différencie ainsi du solide étudié par C. Lamonier. Néanmoins, il est difficile de conclure quant à l'origine exacte de cette disparité : température de calcination plus élevée ( $\geq 450^{\circ}C$ ) et/ou choix de l'agent précipitant.

Par ailleurs, nous ne pouvons pas exclure l'existence d'un processus de ségrégation entre les phases oxydes  $NiO$  et  $CeO_2$  des catalyseurs  $CeNi_x$  étudiés par G. Wrobel et *coll.* lorsque  $x$  est inférieur ou égal à 0,5 [2]. Cette possibilité n'avait pas été retenue par ces auteurs dans leur travail.

#### ***III - A - 4 - 4. Application de la Spectroscopie de Photoélectrons Induits par Rayons X au décapage ionique de surface***

Aussi, pour mieux discerner la distribution des atomes de nickel dans les solides mixtes  $CeNi_xO_y$ , il a été envisagé d'étudier leur profil de répartition dans le solide par décapage ionique.

##### **A) Principe expérimental**

Pressé sur de l'indium, l'oxyde est tout d'abord soumis à un flux d'ions  $Ar^+$ . Sous l'effet du bombardement des ions, les particules de la surface du solide sont éjectées. On parle dans ce cas de décapage ionique de la surface. Il sera admis, par simplification, que l'épaisseur enlevée en surface est proportionnelle à la durée de l'exposition sous flux ionique. Des phénomènes de formation de cratères, de diffusion, d'implantations d'atomes ou de décapage préférentiel sont susceptibles de se produire, mais seront négligés dans cette étude.

Conditions expérimentales du bombardement de la surface par les ions Ar<sup>+</sup> :

- énergie des ions : 2000 eV
- décharge : 6 mA - 580 V
- durée du bombardement variant de 0 à 60 minutes

La surface du solide est soumise pendant un temps t au flux d'ions Ar<sup>+</sup>, puis l'effet du décapage de la surface est analysé par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la zone 3d du cérium et 2p du nickel, ainsi qu'à celle de l'oxygène O1s.

**B) Résultats du décapage ionique effectué sur les oxydes mixtes CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>**

Les résultats de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X des oxydes mixtes de cérium et de nickel ayant subi préalablement un bombardement d'ions argon, sont présentés en fonction du temps cumulé sous faisceau dans le Tableau III- 6.

*Tableau III- 6 : Intensités absolues des photopics liées au cérium 3d, et au nickel 2p<sub>3/2</sub>, et rapports atomiques de surface (Ni/Ce) en fonction du temps cumulé sous flux d'ions argon.*

1 <sup>er</sup> dépôt CeNi <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	temps de décapage (min.)								
	0	1.5	5	10	15	30	40	50	60
Int. <sub>Ce</sub>	159415	169540	175327	/	/	/	/	177014	/
Int. <sub>Ni</sub>	6470	6040	5240	/	/	/	/	4040	/
(n <sub>Ni</sub> /n <sub>Ce</sub> )	0.14	0.11	0.09	/	/	/	/	0.07	/
2 <sup>ème</sup> dépôt CeNi <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	0	1.5	5	10	15	30	40	50	60
Int. <sub>Ce</sub>	122250	/	141561	/	150716	151605	/	/	/
Int. <sub>Ni</sub>	5367	/	4208	/	4063	3719	/	/	/
(n <sub>Ni</sub> /n <sub>Ce</sub> )	0.14	/	0.09	/	0.08	0.08	⊥	⊥	⊥
CeNi <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	0	1.5	5	10	15	30	40	50	60
Int. <sub>Ce</sub>	/	134610	143287	/	148275	154220	/	160827	/
Int. <sub>Ni</sub>	/	12530	12175	/	11600	10120	/	9196	/
(n <sub>Ni</sub> /n <sub>Ce</sub> )	/	0.29	0.26	/	0.24	0.20	/	0.19	⊥
CeNi <sub>1</sub> O <sub>y</sub>	0	1.5	5	10	20	30	40	50	60
Int. <sub>Ce</sub>	79766	91315	88135	90615	94824	96768	97025	99596	97336
Int. <sub>Ni</sub>	15808	16557	15430	15370	14406	13361	11818	11753	11146
(n <sub>Ni</sub> /n <sub>Ce</sub> )	0.61	0.56	0.54	0.53	0.47	0.43	0.38	0.36	0.35

Sur tous les oxydes binaires décapés, une augmentation du signal du cérium 3d est enregistrée en fonction du temps, tandis qu'une évolution inverse est mise en évidence pour le nickel 2p<sub>3/2</sub>. Ces observations correspondent à une répartition plus importante du nickel en surface.

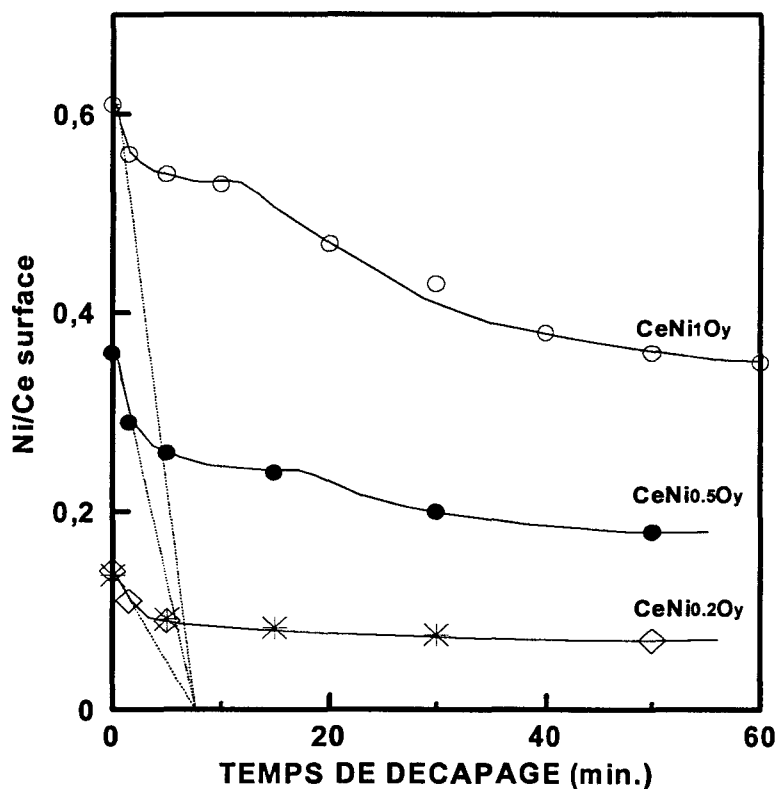


Figure III- 13 : Composition atomique de surface Ni/Ce pour les solides  $CeNi_{0,2}O_y$  [1<sup>er</sup> dépôt (■) - 2<sup>ème</sup> dépôt (\*)];  $CeNi_{0,5}O_y$  (●) et  $CeNi_1O_y$  (O) en fonction du temps de bombardement sous ions argon.

L'évolution du rapport Ni/Ce en fonction du temps de décapage, présentée sur la Figure III- 13, met en évidence pour les trois catalyseurs une brusque décroissance dans les cinq premières minutes de décapage puis le rapport tend à se stabiliser vers une valeur limite qui est atteinte environ au bout de 15 minutes. Ainsi, la diminution du rapport atomique Ni/Ce est estimée à :

- 0,06 pour le solide  $CeNi_{0,2}O_y$ .
- 0,12 pour le solide  $CeNi_{0,5}O_y$
- 0,09 pour le solide  $CeNi_1O_y$ .

Il est intéressant de noter que les tangentes tracées au temps initial coupent toutes l'axe des abscisses à environ 8 minutes. Si l'on admet qu'il existe une relation de proportionnalité entre la durée du bombardement et l'épaisseur enlevée, ces résultats sont en faveur d'un processus de décapage homogène sur les premières couches, justifié par la présence d'espèces communes à la surface des oxydes mixtes.

Après une heure sous flux d'ions argon, les stœchiométries de surface du nickel par rapport au cérium sur les trois oxydes  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  calcinés ont chuté de 50 % environ par rapport à leur valeur initiale. Cependant les variations Ni/Ce sont plus complexes pour les solides aux plus fortes teneurs en nickel ( $x = 0,5$  et  $1$ ), en accord avec l'hypothèse d'un nombre d'espèces de nickel de surface plus important. En effet par comparaison avec l'échantillon  $\text{CeNi}_{0,2}\text{O}_y$ , une nouvelle diminution du rapport Ni/Ce, plus lente que la première, apparaît au bout d'un quart d'heure de décapage environ. Cette seconde chute est nettement moins marquée pour le solide  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$  que pour le composé  $\text{CeNi}_1\text{O}_y$  : 0,06 atome de Ni par atome de cérium par rapport à 0,16.

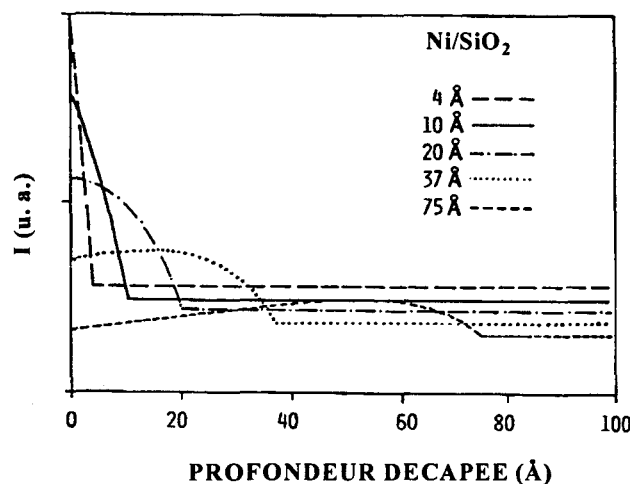
### C) Présentation du modèle

Dans la littérature, l'utilisation de la technique du décapage ionique pour la caractérisation de catalyseurs demeure encore relativement limitée. De ce fait, seuls quelques modèles interprètent le comportement des solides soumis à un flux d'ions argon. Dans ce cadre, A. R. Gonzalez-Elipe et *coll.* ont corrélé par décapage ionique la structure de catalyseurs supportés [7]. Un modèle théorique a été développé, dont l'application permet d'obtenir des informations sur la taille de particules supportées ou encore sur l'existence éventuelle de solution solide. Nous nous proposons de le décrire. La représentation structurale du catalyseur, présentée sur la Figure III- 14 correspond à des particules cubiques, toutes de tailles identiques, déposées sur un support. Lorsque la surface du solide est soumise aux flux d'ions argon pendant un certain temps, une couche d'épaisseur  $a$  est enlevée (Figure III- 15). Pour simplifier les expressions des intensités SPX, ce modèle théorique ne tient pas compte de l'existence de décapage préférentiel, d'implantation d'ions ou de phénomène diffusionnel. Les intensités présentées dans les équations suivantes, sont déterminées à partir des pics des photoélectrons émergents de la phase dispersée. Deux contributions principales doivent prises en considération, celle relative au substrat (S) et celle liée au support (B).

- A : nombres de particules par unité de surface.
- D : nombre de particules dans le support à une profondeur y par tranche d'unité de surface d'épaisseur dy.
- $\lambda_m$  : libre parcours moyen des photoélectrons de la phase dispersée à travers la particule (Å)
- $\lambda_s$  : libre parcours moyen des photoélectrons de la phase dispersée à travers le support (Å)

<i>avant décapage ionique</i>	<i>après décapage d'une épaisseur a</i>
<b>Figure III- 14</b> : Schéma de la structure initiale du catalyseur [7].	<b>Figure III- 15</b> : Schéma de la structure décapée d'une épaisseur a [7].
❶ contribution de la surface au signal SPX :	❷ contribution de la surface au signal SPX :
$I_s \cong \lambda_m A d^2 \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_m}\right) \right)$	$I'_s \cong \lambda_m A d^2 \left( 1 - \exp\left(\frac{a-d}{\lambda_m}\right) \right)$
❸ contribution du support :	❸ contribution du support :
$I_B \cong \lambda_m \lambda_s D d^2 \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_m}\right) \right)$	$I'_B = I'_{B1} + I'_{B2} \cong \lambda_m D d^2 \left\{ \begin{aligned} & a + \lambda_m \left[ \exp\left(-\frac{d}{\lambda_m}\right) - \exp\left(\frac{a-d}{\lambda_m}\right) \right] \\ & + \lambda_s \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_m}\right) \right) \end{aligned} \right\}$
❹ intensité totale du signal SPX :	❹ intensité totale du signal SPX :
$I = I_s + I_B \cong \lambda_m d^2 \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_m}\right) \right) (A + D \lambda_s)$	<p>si <math>a &lt; d \Rightarrow I = I_B + I'_s</math></p> $\cong \lambda_m D d^2 \left\{ \begin{aligned} & a + \lambda_m \left[ \exp\left(-\frac{d}{\lambda_m}\right) - \exp\left(\frac{a-d}{\lambda_m}\right) \right] \\ & + \lambda_s \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_m}\right) \right) \end{aligned} \right\} + A d^2 \lambda_m \left[ 1 - \exp\left(\frac{a-d}{\lambda_m}\right) \right]$ <p>si <math>a &gt; d \Rightarrow I = I'_B</math></p>

A partir de l'équation finale ⑥, l'évolution théorique de l'intensité photoélectrique en fonction de l'épaisseur décapée peut être déduite pour différentes tailles de particules. A titre d'exemple la Figure III- 16 est reproduite de l'étude de A. R. Gonzalez-Elipe et *coll.* sur un catalyseur NiO/SiO<sub>2</sub> [7].



*Figure III- 16 : Profil d'intensité normalisée calculé en fonction de l'épaisseur décapée pour différentes tailles de particules Ni dispersées sur un support SiO<sub>2</sub>. [7].*

L'application de ce modèle pour de petites tailles de particules met en évidence au temps initial une décroissance très rapide du signal. Cette chute de l'intensité des photopics, attribuée à la phase dispersée, s'atténue avec la croissance des cristallites. Lorsque la phase active est totalement insérée dans le support et forme ainsi une solution solide parfaitement homogène, l'évolution du signal en fonction de l'épaisseur décapée est dans ce cas une constante [7].

#### D) Interprétation des courbes de décapage ionique

La décroissance brutale des rapports atomiques Ni/Ce observée sur les trois oxydes binaires étudiés (Figure III- 13), lors des premières minutes de décapage confirme l'absence de solution solide parfaitement homogène, et privilégie selon le modèle de A. R. Gonzalez-Elipe et *coll.* l'existence de petits cristallites en interaction avec des agrégats de taille plus importante.

Cette interprétation est en accord avec les résultats de microscopie électronique et de diffraction de rayons X. En effet, les seuls pics mis en évidence en DRX sur les composés  $CeNi_xO_y$ , sont attribués à la diffraction de cristaux dont la taille est estimée à environ 40 Å pour  $CeO_2$  et à 80-90 Å pour NiO. Or si des cristallites inférieurs à 20 Å existent dans les solides  $CeNi_xO_y$  présents, ils pourraient ne pas être détectés par la technique de diffraction de rayons X.

L'analyse des courbes de décapage ionique a montré au delà de 15 minutes, pour les solides  $CeNi_{0,5}O_y$  et  $CeNi_1O_y$ , une diminution moins rapide du rapport Ni/Ce, qui s'explique par la présence d'agrégats de plus grande taille. Cependant, cette seconde décroissance n'est probablement pas due aux mêmes phénomènes pour ces deux oxydes.

En ce qui concerne le solide  $CeNi_1O_y$ , l'incorporation de nickel dans  $CeO_2$  est inexistante, et ce composé après calcination peut être considéré comme complètement démixé en deux phases bien distinctes :  $CeO_2$  et NiO. La deuxième chute du rapport atomique Ni/Ce est attribuée au décapage de gros agrégats de NiO, dont la taille atteint environ 80-90 Å. Pour le composé  $CeNi_{0,5}O_y$ , la diffraction de rayons X a montré clairement une substitution optimale des cations  $Ce^{4+}$  du réseau de la cérine par des ions  $Ni^{2+}$ . L'allure du photopic du niveau  $2p_{3/2}$  du nickel ne vient pas contrarier cette hypothèse. Par conséquent, la seconde chute du rapport atomique Ni/Ce s'explique principalement par le décapage de grains de cérine dans lesquels une partie du nickel est incorporée. Néanmoins, la présence de gros cristallites de NiO (80-90 Å) doit participer également au processus de décapage. Mais cette contribution est supposée relativement minime par rapport à celle observée pour le solide  $CeNi_1O_y$ . En conclusion, malgré la présence d'une faible quantité de NiO dans le solide  $CeNi_{0,5}O_y$ , les oxydes mixtes dont la teneur en nickel est inférieure ou égale à 0,5 présentent des caractéristiques structurales similaires : petits agrégats de NiO supportés sur une solution solide de nickel et de cérium.



### III - A - 4 - 5. Modélisation des oxydes $CeNi_{0,2}O_y$ et $CeNi_{0,5}O_y$

D'après le comportement des composés  $CeNi_xO_y$  soumis à un bombardement d'ions argon, une structure commune constituée de petits cristallites sur un support de type cérine, modifiée ou non par du nickel, est privilégiée.

Les expériences de décapage ionique, en accord avec les résultats SPX, ne sont pas favorables à l'existence d'une solution solide parfaitement homogène. Pourtant l'incorporation d'ions  $Ni^{2+}$  dans le réseau de la cérine a été montrée dans les composés  $CeNi_xO_y$  de rapports atomiques Ni/Ce compris entre 0,2 et 0,5 avec, en particulier, l'apparition d'un optimum lorsque ce rapport atteint 0,5.

L'étape suivante de l'étude consiste maintenant à déterminer la taille des petits agrégats déposés sur le support. Pour y parvenir les hypothèses suivantes ont été émises, simplifiant la problématique en deux cas extrêmes.

- *hypothèse ①* : la solution solide est négligée  $\Leftrightarrow$  structure constituée de petits cristallites de NiO de taille  $d$  sur de la cérine pure.
- *hypothèse ②* : la solution solide est prise en considération  $\Leftrightarrow$  structure constituée de petits cristallites de NiO de taille  $d$  sur une solution solide à base de cérium et de nickel.

Bien que ces deux cas décrivent une structure simpliste des catalyseurs, cette modélisation offre l'avantage de pouvoir encadrer la taille des particules par défaut (cas ①) et par excès (cas ②). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux oxydes  $CeNi_{0,2}O_y$  et  $CeNi_{0,5}O_y$ . Le solide  $CeNi_1O_y$  a été délibérément exclu de cette étude car la présence de nombreux gros cristallites de NiO perturbe fortement ces modèles.

A) hypothèse ❶ : support cérine partiellement recouvert par des agrégats de NiO cubiques de taille d

Pour ce cas ❶, deux méthodes différentes ont été testées afin d'obtenir une estimation de la taille d des cristallites de NiO. La première correspond à la résolution de l'équation de F. P. J. M. Kerkhof et J. A. Moulijn [8].

*A<sub>1</sub> - Détermination de la taille des cristaux de NiO selon le modèle de F. P. J. M. Kerkhof et J. A. Moulijn [8].*

L'équation suivante, proposée par F. P. J. M. Kerkhof et J. A. Moulijn correspond aux rapports d'intensité mesurés par SPX dans le cas de catalyseurs supportés. Le paramètre s représente le support et p le promoteur.

$$\left( \frac{I_P}{I_S} \right)_{SPX} = \left( \frac{p}{s} \right)_B \times \left( \frac{T_P}{T_S} \right) \times \left( \frac{\sigma_P}{\sigma_S} \right) \times \left( \frac{\beta_1}{2} \right) \times \left( \frac{1 - \exp(-\alpha_1)}{\alpha_1} \right) \times \left( \frac{1 + \exp(-\beta_2)}{1 - \exp(-\beta_2)} \right) \quad [8]$$

avec

▪ $\lambda_{pp} = \lambda_{Ni}^{NiO} = 17 \text{ \AA}$	▪ $E_C^{Ce3d} = 585 \text{ eV}$	▪ $\alpha_1 = \frac{d}{\lambda_{pp}} = \frac{d}{17}$	▪ $\alpha_2 = \frac{d}{\lambda_{sp}} = \frac{d}{17}$
▪ $\lambda_{sp} = \lambda_{Ce}^{NiO} = 17 \text{ \AA}$	▪ $E_C^{Ni2p3/2} = 626 \text{ eV}$		
▪ $\lambda_{ss} = \lambda_{Ce}^{CeO2} = 20 \text{ \AA}$	▪ $t = \frac{2}{\rho_S \times S_0} = 35,5 \text{ \AA}$	▪ $\beta_1 = \frac{t}{\lambda_{ss}} = \frac{t}{20}$	▪ $\beta_2 = \frac{t}{\lambda_{ps}} = \frac{t}{17}$
▪ $S_0$ : aire spécifique du support (79 m <sup>2</sup> /g).			
▪ $\rho_S$ : densité de l'oxyde de cérium (7,13)			

L'équation précédente devient :

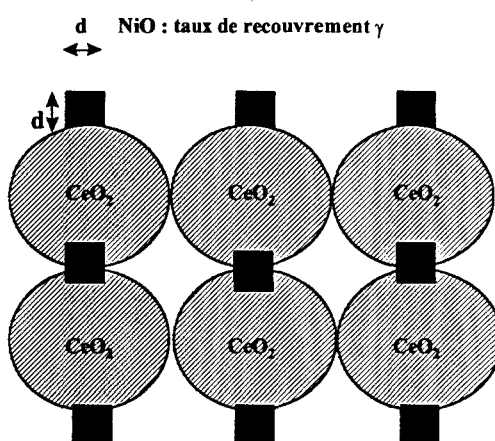
$$\left( \frac{I_P}{I_S} \right)_{SPX} = \left( \frac{p}{s} \right)_B \times 0.344 \times \left( \frac{1 - \exp(-\alpha_1)}{\alpha_1} \right) \quad \text{avec} \quad \left( \frac{p}{s} \right)_B = 0.2 \text{ ou } 0.5$$

La résolution de cette équation selon ce modèle permet d'obtenir dans un premier temps les valeurs de  $\alpha_1$  puis d'avoir ensuite accès aux tailles de particules "d" des agrégats sur le support.

Ainsi, la dimension des agrégats de NiO sur nos oxydes mixtes de cérium et de nickel  $CeNi_{0.2}O_y$  et  $CeNi_{0.5}O_y$  selon ce modèle est de l'ordre de grandeur de 15 Å, ce qui confirme les hypothèses effectuées après les caractérisations des solides par DRX, par microscopie électronique et par SPX.

### *A<sub>2</sub> - Autre méthode de détermination de la taille des cristaux de NiO*

Une représentation schématique du modèle utilisé est proposée ci-dessous :



L'équation ci-dessous est en fait analogue à celle qui traiterait de cristaux supportés sur un matériau infiniment épais, parce que la contribution des cristallites de NiO sous-jacents à ceux de surface peut être négligée. Ceci s'explique par le fait que les libres parcours moyens des photoélectrons, provenant de l'espèce nickel et traversant le support ou l'oxyde de nickel, sont suffisamment faibles devant le diamètre des grains de  $CeO_2$ .

L'analyse semi-quantitative des photoélectrons  $Ni2p_{3/2}$  et  $Ce3d$  induits par rayons X, selon ce modèle de structure conduit à l'équation suivante, explicitée dans l'annexe III.

$$\frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{17}\right)}{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \exp\left(-\frac{d}{17}\right)} = \left(\frac{I_{Ni}}{I_{Ce}}\right)_{SPX} \times \left(\frac{1}{2.15}\right) \times \left(\frac{51.62}{14.61}\right) \times \left(\frac{585}{626}\right)^{1.75}$$

A partir de la relation entre  $\gamma$  le taux de recouvrement et  $d$  la taille des agrégats ( $\text{\AA}$ ),

$$\gamma = \frac{x}{(1-x) \times d \times S_0 \times \rho_{\text{NiO}}},$$

la résolution de l'équation précédente aboutit pour les deux teneurs nominales en nickel étudiées à la détermination de la taille  $d$  de particules, présentée dans le Tableau III- 7. Avec  $S_0$  : aire spécifique du support  $\text{CeO}_2$  ( $79 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

$\rho_{\text{NiO}}$  : densité de l'oxyde de nickel (6.67)

$x$  : fraction en poids de NiO dans le catalyseur.

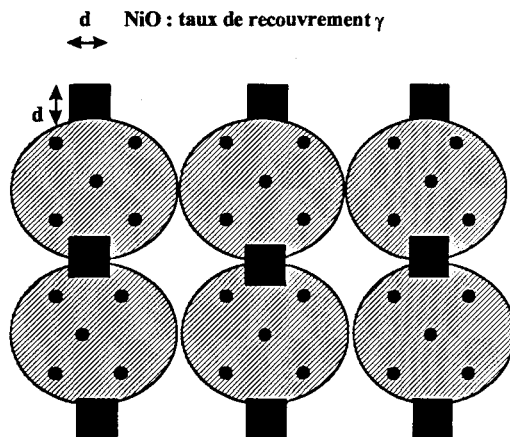
**Tableau III- 7 : Résultats de la modélisation SPX des oxydes  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  et  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$ , pour le cas ①.**

CAS ①	$\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$	$\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$
$\gamma$ : taux de recouvrement	$\frac{1.65}{d}$	$\frac{4.1}{d}$
$\left(\frac{n_{\text{Ni}}}{n_{\text{Ce}}}\right)_{\text{spx}}$	0.14	0.36
$\left(\frac{I_{\text{Ni}}}{I_{\text{Ce}}}\right)_{\text{spx}}$	0.051	0.120
$\frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{17}\right)}{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \exp\left(-\frac{d}{17}\right)}$	0.074	0.175
$d$ : taille de la particule ( $\text{\AA}$ )	<u>12</u>	<u>18</u>

Pour les deux échantillons  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  et  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$ , de petits agrégats de 12 et 18  $\text{\AA}$ , sont présents à la surface du solide et correspondent à un recouvrement respectif de 13 et 23 % sur le support  $\text{CeO}_2$ . Par conséquent, l'analyse semi-quantitative SPX, appliquée à ce modèle confirme l'existence de cristallites aux dimensions réduites, en accord avec l'application du modèle de . F. P. J. M. Kerkhof et J. A. Moulijn.

**B) hypothèse ② : support solution solide à base de cérium et de nickel partiellement recouvert par des agrégats de NiO cubiques de taille d**

En ce qui concerne ce deuxième cas, nous avons appliqué le même type de modèle que celui utilisé précédemment (cas ① - A<sub>2</sub>) :



La limite atteinte aux temps élevés de décapage, peut signifier que le rapport d'intensité pris en compte pour la résolution du cas ① (A<sub>2</sub>) est excessif, la contribution du nickel inséré dans le réseau de la cérine peut être, en effet, soustraite. L'équation du rapport d'intensité devient alors :

$$\frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{17}\right)}{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \exp\left(-\frac{d}{17}\right)} = \left( \left( \frac{I_{Ni}}{I_{Ce}} \right)_{SPX} - \left( \frac{I_{Ni}}{I_{Ce}} \right)_{SOL.SOLIDE} \right) \times \left( \frac{1}{2.15} \right) \times \left( \frac{51.62}{14.61} \right) \times \left( \frac{585}{626} \right)^{1.75}$$

Le taux de nickel maximal incorporé dans le réseau de CeO<sub>2</sub> a été estimé par différence entre le rapport Ni/Ce nominal et celui de surface :

- CeNi<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub> : (0,2-0,16) = 0,04 atome de nickel au plus incorporé par atome de cérium
- CeNi<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub> : (0,5-0,37) = 0,13 atome de nickel au plus incorporé par atome de cérium

Dans ce cas, les pourcentages maximaux de nickel incorporé dans ces deux oxydes mixtes sont du même ordre de grandeur et valent environ 30 %.

Tableau III- 8 : Résultats de la modélisation SPX des oxydes  $CeNi_{0.2}O_y$  et  $CeNi_{0.5}O_y$  pour le cas ②.

CAS ②	$CeNi_{0.2}O_y$	$CeNi_{0.5}O_y$
$\gamma$ : taux de recouvrement	$\frac{1.65}{d}$	$\frac{4.1}{d}$
$\left(\frac{n_{Ni}}{n_{Ce}}\right)_{spx}$	0.16	0.37
$\left(\frac{I_{Ni}}{I_{Ce}}\right)_{spx}$	0.051	0.120
$\left(\frac{I_{Ni}}{I_{Ce}}\right)_{sol.solide}$	0.019	0.044
$\frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{17}\right)}{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \exp\left(-\frac{d}{17}\right)}$	0.047	0.111
$d$ : taille de la particule (Å)	<u>31</u>	<u>36</u>

Comparativement au cas ①, un accroissement sensible de la dimension des cristallites d'oxyde de nickel est mis en évidence pour les deux oxydes étudiés lorsque la solution solide est prise en considération. La taille des agrégats de NiO, dans les solides  $CeNi_{0.2}O_y$  et  $CeNi_{0.5}O_y$  est estimée respectivement à 31 et 36 Å, ce qui correspond à un taux de recouvrement  $\gamma$  de 5 % et 11 %.

### III - A - 5. Conclusion

L'ensemble des techniques de caractérisation (DRX, microscopie électronique, SPX, décapage ionique couplé à l'analyse SPX) nous permettent d'avoir une idée plus précise de l'organisation structurale de nos composés Ce-Ni-O.

Pour le solide  $\text{CeNi}_{0,2}\text{O}_y$ , la formation de petits agrégats de NiO, sans interaction entre eux et lacunaires en oxygène supportés sur des grains de cérine, dans laquelle une partie des ions cérium est substituée par du nickel +II, est privilégiée. L'oxyde  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$  est celui qui possède le plus grand nombre d'agrégats de NiO de petites tailles. En outre, ce solide correspond également à celui qui intègre la plus grande proportion de nickel dans le réseau de la cérine. Ces deux types de nickel (petits agrégats et solution solide) présentent la caractéristique commune d'être à proximité de cations cérium et en interaction avec eux.

Au delà de 0,5 atome de nickel par atome de cérium, ces petits agrégats sont encore présents mais la solution solide tend à disparaître au profit principalement de la croissance de gros cristallites de NiO dont la taille est estimée à 80 - 90 Å.

Les résultats de déshydrogénation oxydante du propane ont montré, sur la série  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1, des performances optimales pour une teneur en nickel égale à 0,5. L'augmentation de la teneur en nickel n'engendrant ensuite aucune amélioration des résultats catalytiques.

Par comparaison avec les résultats obtenus sur la cérine seule, il est clairement montré que le nickel est l'espèce active dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane. Cependant, les performances catalytiques de la série  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  mettent en évidence que les sites les plus favorables au processus sélectif de déshydrogénation oxydante du propane sont constitués de nickel à proximité ou plus précisément en interaction avec du cérium.

## III - B. CARACTERISATION DES OXYDES TERNAIRES Ce-Al-Ni-O

## III - B - 1. Aires spécifiques

*Tableau III- 9 : Aires spécifiques (A.S.) des catalyseurs ternaires Ce-Al-Ni-O massiques calcinés à 500°C.*

<i>Catalyseur</i>	<i>A.S. (m<sup>2</sup>/g)</i>
$\text{CeAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_y$	142
$\text{CeAl}_{0.5}\text{Ni}_1\text{O}_y$	166
* $\text{CeAl}_{0.5}\text{Ni}_2\text{O}_y$	108
$\text{CeAl}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_y$	146
$\text{CeAl}_{0.5}\text{Ni}_5\text{O}_y$	143
$\text{CeAl}_{0.1}\text{Ni}_5\text{O}_y$	118
$\text{CeAl}_{0.1}\text{Ni}_1\text{O}_y$	130
$\text{CeAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_y$	149
$\text{CeAl}_1\text{Ni}_{0.5}\text{O}_y$	188

Les aires spécifiques des systèmes Ce-Al-Ni-O, rassemblées dans le Tableau III- 9, sont toujours supérieures à celles des solides exempts d'aluminium. Ce phénomène s'explique par une plus grande division des grains en présence d'aluminium. Dans cette optique, l'intervalle dans lequel sont comprises les aires spécifiques de tous les oxydes ternaires [188 m<sup>2</sup>/g-118 m<sup>2</sup>/g] correspond respectivement aux formulations contenant le plus et le moins d'aluminium. La valeur déterminée pour l'échantillon  $\text{CeAl}_{0.5}\text{Ni}_2\text{O}_y$  semble anormalement basse.



### III - B - 2. Diffraction de rayons X

#### III - B - 2 - 1. Structure cristallographique des oxydes $CeAl_zNi_xO_y$ calcinés à 500°C

A l'instar des systèmes Ce-Ni-O, les oxydes ternaires  $CeNi_xAl_zO_y$  ont été également étudiés par diffraction de rayons X après calcination à 500°C sous air.

##### A) Influence de la teneur en aluminium

Les diffractogrammes de rayons X des oxydes mixtes  $CeAl_zNi_{0,5}O_y$  dont le rapport molaire Al/Ce est compris entre 0,1 et 1 (Figure III- 17) ne mettent en évidence qu'une seule et unique phase cristallographique de type  $CeO_2$ . Ainsi, une très faible quantité d'aluminium (Al/Ce égal à 0,1) suffit à éliminer la formation de cristallites de NiO détectables par DRX. L'augmentation de la teneur en aluminium jusqu'à 1 dans ces composés provoque une détérioration progressive de l'organisation de la phase cérique. Aucune structure cristallographique incluant l'élément aluminium n'a été décelée dans ces échantillons.

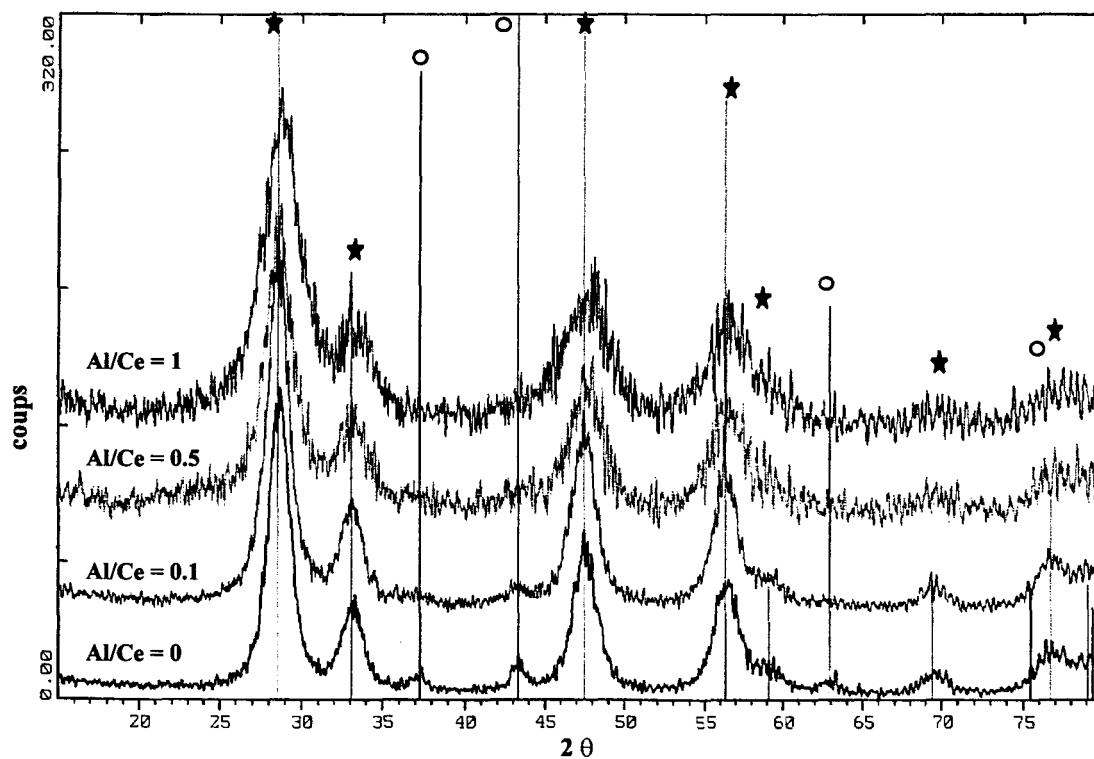


Figure III- 17 : Diagrammes de diffraction de rayons X des oxydes  $CeAl_zNi_{0,5}O_y$  calcinés à 500°C sous air :  $z = 0; 0,1; 0,5; \text{ et } 1$ . -  $CeO_2$  (★); NiO (○)

Les positions des pics de diffraction, attribués à la structure cérine, sont regroupées dans le Tableau III- 10 ci-dessous. Le relevé des pics est difficile à évaluer avec précision, particulièrement aux plus fortes valeurs de  $2\theta$ , car la présence d'aluminium dégrade fortement l'état de cristallisation des solides : pic (111) :  $\pm 0,05^\circ$ ; pic (200) :  $\pm 0,1$  ; pic (220) :  $\pm 0,1^\circ$

**Tableau III- 10** : Positions et écarts par rapport au fichier JCPDS des pics (111), (200), (220) de la structure  $CeO_2$  pour la série de catalyseurs  $CeAl_zNi_{0,5}O_y$  :  $z = 0; 0,1; 0,5$  et  $1$ .

Catalyseur	pic (111)		pic (200)		pic (220)	
	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta)^\circ$	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta)^\circ$	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta)^\circ$
$CeNi_{0,5}O_y$	28.62	0.04	33.18	0.07	47.60	0.09
$CeAl_{0,1}Ni_{0,5}O_y$	28.59	0.01	33.18	0.02	47.60	-0.02
$CeAl_{0,5}Ni_{0,5}O_y$	28.63	0.05	33.15	0.04	47.60	0.08
$CeAl_1Ni_{0,5}O_y$	28.80	0.22	33.35	0.24	47.95	0.43

Comparativement au solide référence  $CeNi_{0,5}O_y$ , l'introduction d'aluminium dans les systèmes à base de cérium et de nickel jusqu'à un rapport Al/Ce égal à 0,5 n'engendre pas de déplacements supplémentaires significatifs des raies de  $CeO_2$ . Par conséquent, ces valeurs de  $2\theta$  montrent une légère substitution d'une partie du cérium par des cations métalliques de rayons ioniques plus petits que les ions  $Ce^{4+}$  (0,9 Å). Les rayons ioniques de  $Al^{3+}$  (0,54 Å) et  $Ni^{2+}$  (0,7 Å) autorisent la substitution du cérium dans le composé  $CeO_2$  par de l'aluminium et (ou) par du nickel.

Les écarts importants vers les plus grandes valeurs de  $2\theta$ , mesurés pour l'oxyde  $CeAl_1Ni_{0,5}O_y$ , sont caractéristiques d'une plus forte diminution du paramètre de maille. Ce phénomène s'explique principalement par une substitution accrue des ions  $Ce^{4+}$  par des ions aluminium dans le réseau de la cérine. Néanmoins, il est tout à fait possible qu'une phase non détectable par DRX, dans laquelle le nickel serait en interaction proche avec l'aluminium soit présente dans ces composés ternaires, à savoir :

- une phase amorphe du type Ni-Al-O
- de petits agrégats de type Ni-Al-O (< 20 Å)
- de petits cristaux de NiO (< 20 Å) sur de l'alumine amorphe

## B) Influence de la teneur en nickel

La Figure III- 18 et la Figure III- 19 présentent les diffractogrammes des systèmes Ce-Al-Ni-O en fonction de la teneur en nickel, respectivement pour les séries  $CeAl_{0,1}Ni_xO_y$  et  $CeAl_{0,5}Ni_xO_y$ , solides pour lesquels x varie entre 0,5 et 5. Nous avons regroupé, dans le Tableau III- 11, le pointage en  $2\theta$  des pics de diffraction de rayons X attribués à la structure  $CeO_2$ . Les erreurs sur la position sont estimées pour les pics (111), (200), (220) respectivement à  $\pm 0,04^\circ$ ,  $\pm 0,1^\circ$  et  $\pm 0,1^\circ$ .

**Tableau III- 11** : Positions et écarts par rapport au fichier JCPDS des pics (111), (200), (220) de  $CeO_2$  pour les séries de catalyseurs -  $CeAl_{0,5}Ni_xO_y$  : x = 0,5; 1; 2; 3 et 5  
-  $CeAl_{0,1}Ni_xO_y$  : x = 0,5; 1 et 5

Catalyseur	pic (111)		pic (200)		pic (220)	
	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta)^\circ$	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta)^\circ$	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta)^\circ$
$CeAl_{0,5}Ni_{0,5}O_y$	28.63	0.05	33.15	0.04	47.60	0.08
$CeAl_{0,5}Ni_1O_y$	28.65	0.07	33.13	0.02	47.55	0.03
$CeAl_{0,5}Ni_2O_y$	28.55	-0.03	33.10	-0.01	47.50	-0.02
$CeAl_{0,5}Ni_3O_y$	28.60	0.02	33.05	-0.06	47.55	0.03
$CeAl_{0,5}Ni_5O_y$	28.60	0.02	33.08	-0.03	47.30	-0.22
$CeAl_{0,1}Ni_5O_y$	28.60	0.02	33.10	-0.01	47.50	-0.02
$CeAl_{0,1}Ni_1O_y$	28.57	-0.01	33.00	-0.11	47.50	-0.02
$CeAl_{0,1}Ni_{0,5}O_y$	28.59	0.01	33.18	0.07	47.60	0.08

Pour la série  $CeAl_{0,5}Ni_xO_y$ , lorsque le rapport Ni/Ce est inférieur ou égal à 1, l'analyse par DRX permet de ne distinguer que la structure cérine dans ces oxydes. Ainsi, comparativement aux oxydes binaires exempts d'aluminium, l'introduction de cet élément dans ces composés retarde l'apparition des pics de diffraction de NiO :

- $CeNi_{0,5}$              $\Leftrightarrow$  présence d'une faible quantité de NiO
- $CeAl_{0,1}Ni_{0,5}$         $\Leftrightarrow$  pas de NiO
- $CeAl_{0,5}Ni_1$           $\Leftrightarrow$  pas de NiO

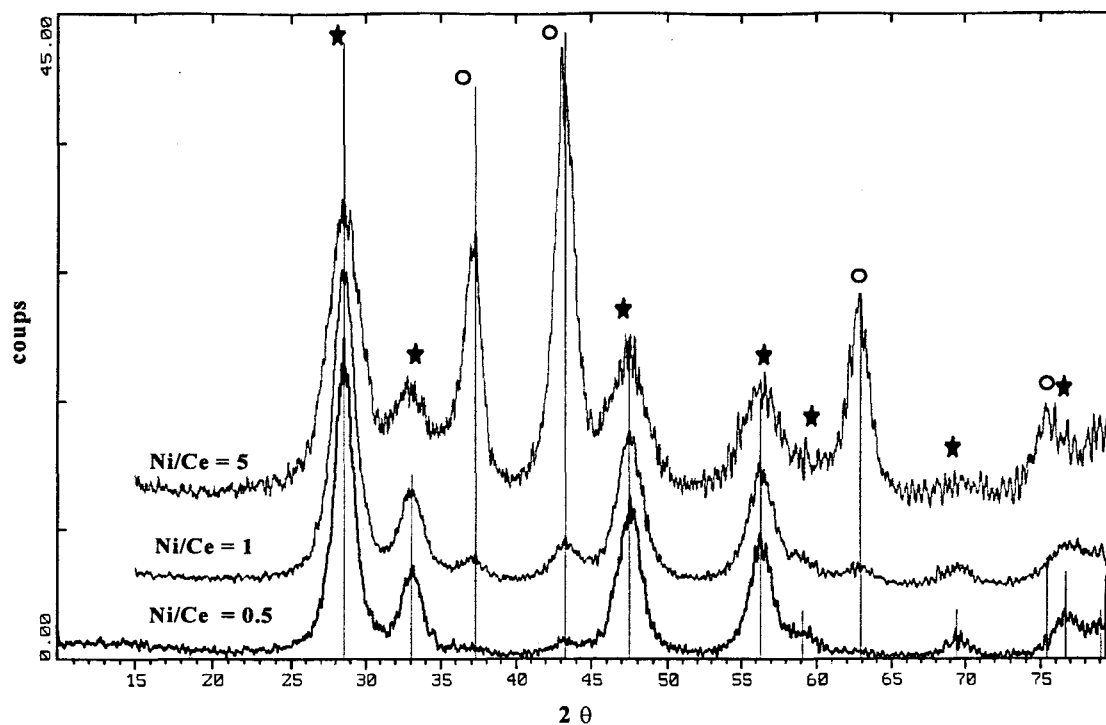


Figure III- 18 : Diagrammes de diffraction de rayons X des oxydes  $CeAl_{0,1}Ni_xO_y$  calcinés à 500°C sous air :  $x = 0,5; 1$  et  $5$ . -  $CeO_2$  (★);  $NiO$  (○)

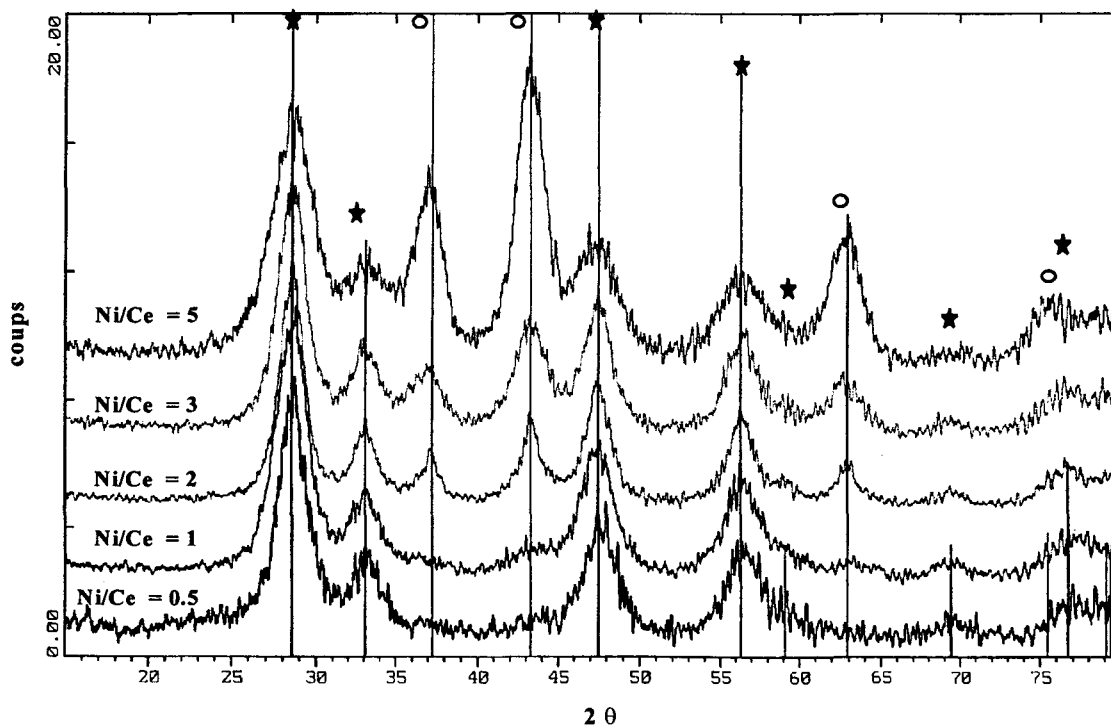


Figure III- 19 : Diagrammes de diffraction de rayons X des oxydes  $CeAl_{0,5}Ni_xO_y$  calcinés à 500°C sous air :  $x = 0,5; 1; 2; 3$  et  $5$ . -  $CeO_2$  (★);  $NiO$  (○)

Tant que la formation de cristallites de NiO est évitée, les déplacements des raies de CeO<sub>2</sub> vers les plus grandes valeurs de 2θ confirment une faible incorporation d'une partie des ions Al<sup>3+</sup> et (ou) des ions Ni<sup>2+</sup> dans la matrice CeO<sub>2</sub>. L'existence d'une phase du type Ni-Al-O (amorphe ou sous la forme de petits agrégats) ou de petits cristallites de NiO sur de l'alumine amorphe est également envisageable.

Lorsque l'oxyde de nickel est détecté par DRX, l'intensité des pics croît logiquement en fonction de la teneur en nickel. On constate également que la position des pics correspondant à la phase cérine n'est plus déplacée vers les plus grandes valeurs de 2θ, ce qui indique qu'il n'y a plus de substitution des ions Ce<sup>4+</sup> par des ions Ni<sup>2+</sup> ou par des ions Al<sup>3+</sup> dans le réseau de la cérine.

Le diffractogramme du composé CeAl<sub>0,5</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>y</sub> met en évidence une plus forte cristallinité par rapport à celle des autres ternaires de la même série, en accord également avec la plus faible aire BET mesurée. Cet état de cristallisation supérieure de l'oxyde CeAl<sub>0,5</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>y</sub> est à corrélérer avec les moins bonnes performances catalytiques obtenues en O.D.H. du propane, qui ont été montrées sur les courbes sélectivité ou rendement en propène en fonction de la teneur en nickel (cf Figure II- 10 et Figure II- 11).

Les positions des raies liées à l'oxyde de nickel dans les composés ternaires ont été examinées avec attention. Les résultats sont représentés sur la Figure III- 20. Les pics de diffraction de l'oxyde de nickel calciné à 500°C sont positionnés à titre de référence. Les erreurs sur le pointage des raies sont estimées à ± 0.1°.

On constate, d'après cette figure, un écart entre les positions des pics de diffraction de NiO calciné à 500°C et les valeurs référencées dans le fichier JCPDS. Les positions des pics relevées sur le solide CeAl<sub>0,5</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>y</sub> sont très proches de l'oxyde de nickel référence et confirment ainsi sa singularité, comparativement aux autres composés ternaires étudiés.

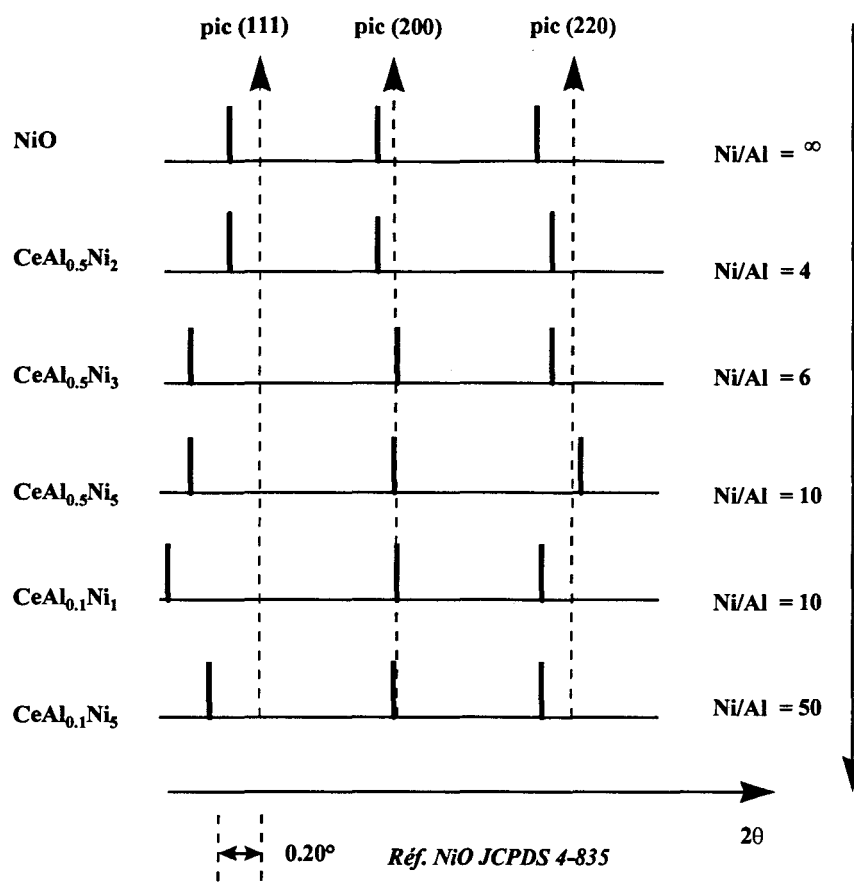


Figure III- 20 : Représentation schématique de la position des pics de diffraction (111), (200) et (220) de la phase NiO dans les oxydes ternaires calcinés à 500°C.

Excepté pour cet échantillon, seuls des déplacements notables vers les plus petites valeurs de  $2\theta$  suivant le plan réticulaire (111) sont mesurés par rapport à la position de ce pic obtenu sur l'oxyde de nickel. D'ailleurs, les écarts ont tendance à s'accroître lorsque le rapport atomique Ni/Al décroît, ce qui peut être attribué à l'influence grandissante de l'aluminium sur l'oxyde NiO. Par contre, aucune évolution significative des positions en  $2\theta$  des plans réticulaires (200) et (220) n'est enregistrée.

### C) Comparaison avec des données bibliographiques

A ce stade de l'étude, il semble nécessaire de faire le point sur les travaux qui traitent des oxydes mixtes à base d'aluminium et de nickel par diffraction de rayons X.

D. C. Puxley et *coll.* estiment que l'influence des cations  $Al^{3+}$  dans les catalyseurs de type nickel-alumine est fonction de la proportion d'aluminium entrant dans la composition des solides [9]. Selon eux, la diminution du rapport Ni/Al modifie par étapes successives la structure des oxydes suivant l'ordre : NiO, NiO substitué, oxyde distordu (ou spinelle intermédiaire), spinelle vrai . Les premiers cations  $Al^{3+}$  substituant les ions  $Ni^{2+}$  dans la structure NiO, se mettent tout d'abord dans les sites octaédriques, puis au fur et à mesure de l'augmentation du degré d'incorporation, les cations  $Al^{3+}$  occupent ensuite progressivement les sites tétraédriques conformément à l'arrangement d'une structure spinelle. L'appellation d'oxyde distordu se justifie par une substitution aléatoire et non ordonnée de l'aluminium dans un environnement soit octaédrique soit tétraédrique.

O. Clause et *coll.* [10] observent une diminution du paramètre de NiO lorsque des atomes de nickel sont substitués par des cations  $Al^{3+}$ .

Une distorsion de la maille de l'oxyde NiO provoquée par les ions  $Al^{3+}$  est à l'origine selon C. Lamonier de déplacements allant dans le sens contraire entre le pic de diffraction (111) et les pics (200) ou (220) [1]. Selon ces travaux, le rapport Al/Ni influence la déformation de la maille NiO, engendrée par la substitution de  $Ni^{2+}$  par  $Al^{3+}$  dans cette matrice, qui forme ainsi une solution solide.

En ce qui concerne nos oxydes Ce-Al-Ni-O, les seuls déplacements notables de la position des pics de NiO sont mesurés sur la raie (111) vers les plus petites valeurs de  $2\theta$ . Cette constatation peut s'expliquer par l'existence d'une face privilégiée qui favoriserait les interactions entre l'aluminium et le nickel, engendrant de ce fait une distorsion de la maille. Ces résultats sont en accord avec certains travaux de la littérature [1,9]. Par contre, la diminution du paramètre  $2\theta$  relatif au plan réticulaire (111) des solides à base de nickel et d'aluminium est peu signalée et étudiée dans la littérature. Une interprétation de ce phénomène peut être proposée : ce décalage vers les plus petites valeurs de  $2\theta$  pourrait être attribué à l'incorporation de cations  $Al^{3+}$  qui se positionneraient préférentiellement dans les sites tétraédriques, qui sont inoccupés dans la maille d'oxyde de nickel. Or, si un ion  $Al^{3+}$  parvient à se mettre dans un site tétraédrique, il semble logique que ce soit la diffraction du

plan réticulaire (111) compact qui soit la plus perturbée par rapport à celle due aux autres plans non compacts.

### *III - B - 2 - 2. Conclusions*

Excepté pour le solide  $\text{CeAl}_1\text{Ni}_{0.5}$ , lorsqu'il n'est pas détecté de cristallites de NiO, une faible substitution des cations  $\text{Ce}^{4+}$  par des cations  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$  est observée. Mais comparativement au solide référence  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$ , les décalages des pics sont du même ordre de grandeur. En outre, l'introduction d'aluminium retarde l'apparition des pics de diffraction de l'oxyde NiO. Ces résultats sont par conséquent en faveur d'une affinité particulière entre l'aluminium et le nickel : soit dans une structure cristallographique Ni-Al-O de type amorphe, soit sous la forme de petits cristallites Ni-Al-O non détectables par DRX ( $< 20\text{\AA}$ ), soit sous la forme de petits agrégats de NiO ( $< 20\text{\AA}$ ) sur de l'alumine amorphe.

Lorsque des agrégats de NiO sont détectés, les effets les plus nets sont observés sur le pic de diffraction (111) de la structure NiO et sont expliqués par la formation d'une maille distordue provoquée par l'incorporation d'aluminium. Des interactions préférentielles entre les cations nickel et aluminium sont privilégiées dans les oxydes ternaires.

### **III - B - 3. Spectroscopie de Photoélectrons Induits par Rayons X**

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude de deux composés ternaires pour caractériser la surface de ces systèmes :

- $\text{CeAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_y$
- $\text{CeAl}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_y$

L'oxyde  $\text{CeAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_y$  a été choisi en raison des meilleures performances catalytiques obtenues en O.D.H. du propane par rapport à la même formulation exempte d'aluminium. Une amélioration de 1 % en rendement en propène est enregistrée. Par ailleurs, l'absence de cristaux de NiO, visibles en DRX, renforce également son intérêt.



En ce qui concerne les oxydes ternaires aux fortes teneurs en nickel, les diagrammes DRX sont très similaires entre eux. En particulier, les modifications observées sur la structure NiO en présence d'aluminium se retrouvent de façon analogue sur tous les échantillons. Nous avons privilégié l'analyse de la surface du catalyseur  $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_y$ , car parmi l'ensemble des catalyseurs étudiés, ce solide permet l'obtention de rendement en propène élevé (8,5 %) en O.D.H. du propane.

Les conditions d'enregistrement des spectres SPX sur le spectromètre LEYBOLD sont identiques à celles décrites lors de l'étude des systèmes binaires. Cependant l'analyse des raies Ce4d, Ni3s, Al2s, Ni3p, Al2p est complexe car ces photopics apparaissent dans la même gamme d'énergie (cf Figure III- 22). Pour l'analyse de l'aluminium, nous nous sommes basés sur le photopic Al2p, les énergies de liaison étant cependant à prendre avec beaucoup de précautions. Les méthodes d'intégration des photopics correspondent à celles utilisées lors de l'étude des oxydes binaires (cf Partie III-A-3-3). Pour le niveau Ce4d, les contributions relatives à l'aluminium 2s et au nickel 3s ont été soustraites.

Les limitations du spectromètre LEYBOLD vis à vis de l'analyse de l'aluminium nous ont incité à utiliser le nouveau spectromètre VG ESCALAB 220 XL pour poursuivre cette étude. Contrairement à l'appareil LEYBOLD, ce spectromètre "nouvelle génération" autorise une analyse complète de la surface en seulement quelques minutes. En outre sa résolution très élevée permet une analyse fine du niveau Al2p, comme le montre la Figure III- 23.

### ***III - B - 3 - 1. Résultats obtenus sur les oxydes ternaires Ce-Al-Ni-O***

La Figure III- 21 rassemble les photopics Ce3d-Ni2p des échantillons  $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y$  et  $\text{CeAl}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_y$  calcinés. Le spectre SPX de l'oxyde  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$  a été rajouté à titre de référence. A l'instar des oxydes binaires, le degré d'oxydation +IV du cérium dans ces systèmes ternaires est conservé. Les énergies de liaison mesurées sur les oxydes ternaires sont répertoriées dans le Tableau III- 12.

Quant aux résultats de l'analyse semi-quantitative, ceux-ci sont rassemblés dans le Tableau III- 13.

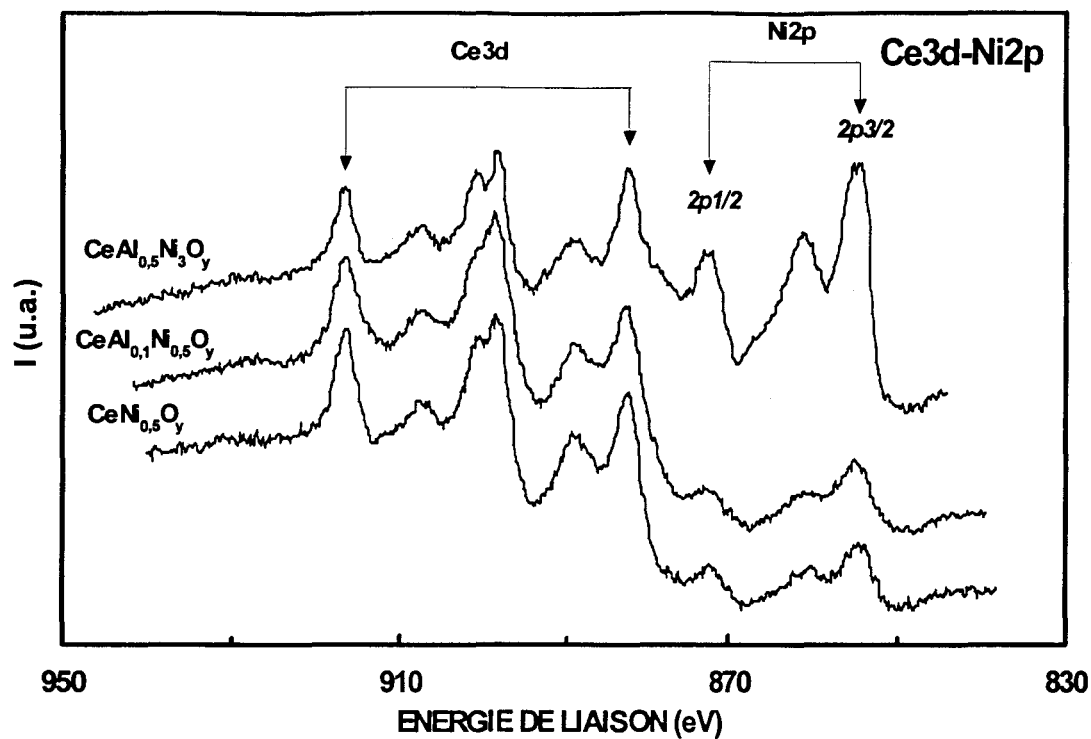


Figure III- 21 : Spectres SPX (LEYBOLD) des niveaux  $Ce3d$  et  $Ni2p$  des oxydes calcinés à  $500^\circ C$  :  $CeNi_{0.5}O_y$ ,  $CeAl_{0.1}Ni_{0.5}O_y$ ,  $CeAl_{0.5}Ni_3O_y$

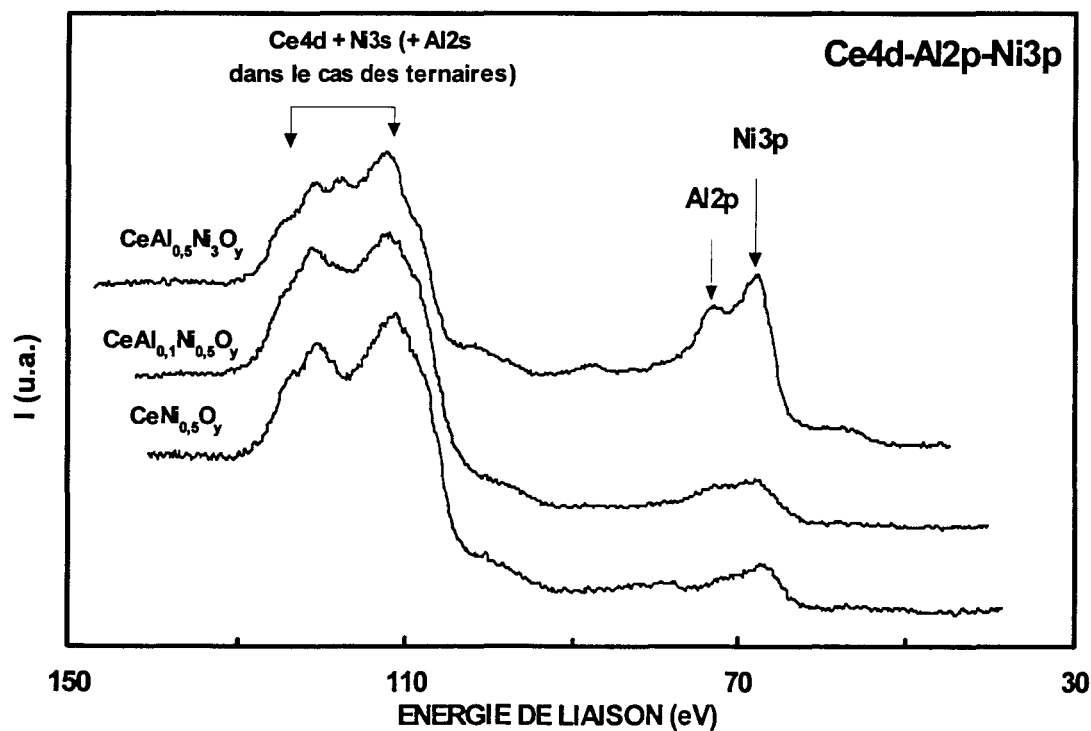


Figure III- 22 : Spectres SPX (LEYBOLD) des niveaux  $Ce4d$ ,  $Al2p$  et  $Ni3p$  des oxydes calcinés à  $500^\circ C$  :  $CeNi_{0.5}O_y$ ,  $CeAl_{0.1}Ni_{0.5}O_y$ ,  $CeAl_{0.5}Ni_3O_y$

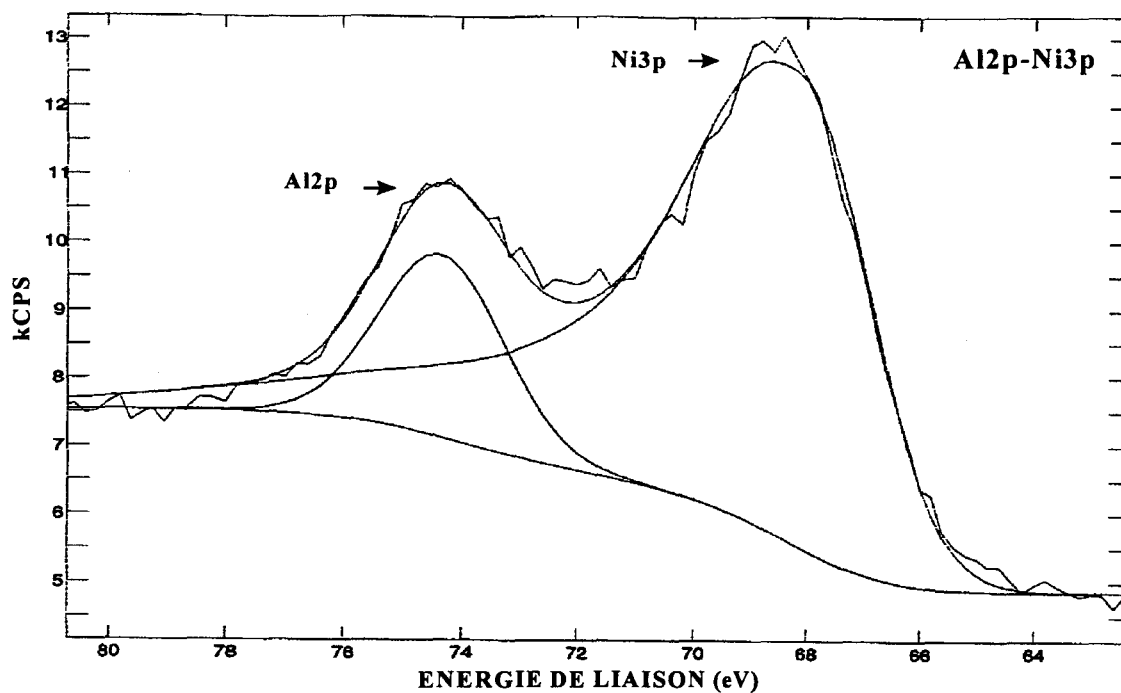


Figure III- 23 : Spectre SPX Al2p et Ni3p de l'oxyde  $CeAl_{0.1}Ni_{0.5}O_y$  obtenu dans l'appareil VG ESCALAB 220 XL.

Tableau III- 12 : Energie de liaison ( $E_i$ ) exprimée en eV des photopics Ni2p3/2, O1s et Al2p des oxydes calcinés à 500°C :  $CeNi_{0.5}O_y$ ,  $CeAl_{0.1}Ni_{0.5}O_y$  et  $CeAl_{0.5}Ni_{0.5}O_y$

Catalyseur	$E_i$ Ni2p3/2 (eV)	$E_i$ O1s (eV)	$E_i$ Al2p (eV)
$CeNi_{0.5}O_y$	854.5	529.1	/
$CeAl_{0.1}Ni_{0.5}O_y$	855.1	529.6	73.8
* $CeAl_{0.1}Ni_{0.5}O_y$	855.2	529.6	74.5
$CeAl_{0.5}Ni_{0.5}O_y$	855.0	529.4	73.5

\* spectromètre VG ESCALAB 220 XL

Tableau III- 13 : Composition massique et composition de surface des oxydes  $CeNi_{0,5}O_y$ ,  $CeAl_{0,1}Ni_{0,5}O_y$  et  $CeAl_{0,5}Ni_3O_y$  après calcination à 500°C.

Catalyseur	$CeAl_xNi_xO_y$ MASSE	$Ni2p_{3/2}/Ce3d$ SPX	$O1s/Ce3d$ SPX	$Al2p/Ce3d$ SPX	$Ce3d/Ce4d$ SPX
$CeNi_{0,5}O_y$	$CeNi_{0,5}O_y$	0.37	2.00	/	0.89
$CeAl_{0,1}Ni_{0,5}O_y$	$CeAl_{0,1}Ni_{0,5}O_y$	0.36	2.33	0.10	
* $CeAl_{0,1}Ni_{0,5}O_y$ (VG)	$CeAl_{0,1}Ni_{0,5}O_y$	0.37	/	0.14	/
$CeAl_{0,5}Ni_3O_y$	$CeAl_{0,5}Ni_3O_y$	2.18	4.64	0.60	0.88

\* spectromètre VG ESCALAB 220 XL

Dans la littérature, une énergie de liaison de 74,5 eV caractéristique du photopic Al2p dans une matrice  $Al_2O_3$  a été reportée [11]. La présence d'aluminium superficiel dans les composés ternaires, mise en évidence dans la Figure III- 22 et dans la Figure III- 23, semble indiquer une bonne répartition des cations  $Al^{3+}$  dans les oxydes (cf Tableau III- 13). Par contre, le relevé peu précis de la position du photopic rend très délicate toute interprétation sur son environnement.

Cependant, les résultats présentés dans le Tableau III- 12 montrent que la nature des espèces nickel des oxydes  $CeAl_xNi_xO_y$  est sensiblement influencée par la présence d'aluminium. En effet, comparativement au solide  $CeNi_{0,5}O_y$ , les énergies de liaison du niveau 2p<sub>3/2</sub> du nickel des oxydes ternaires sont plus élevées d'au moins 0,5 eV. Cette énergie de liaison ( $\approx 855,1$  eV) est intermédiaire entre celle mesurée pour le composé  $CeNi_{0,5}O_y$  (854,5 eV) et celle mesurée dans une structure spinelle  $NiAl_2O_4$  ( $\approx 855,4$  eV [1]). Par conséquent, ce décalage vers les plus grandes valeurs d'énergies de liaison dans les composés ternaires est justifié par des interactions du type Ni-O-Al.

Cette influence de l'aluminium se retrouve également sur les énergies de liaison de l'oxygène 1s. Cependant, la nature des oxygènes dans les systèmes  $CeAl_xNi_xO_y$  correspond toujours à des espèces de réseau du type  $O^{2-}$ .

De manière analogue aux systèmes Ce-Ni-O, un déficit superficiel en nickel est mesuré sur tous les oxydes ternaires étudiés, caractérisant ainsi certainement une ségrégation entre différentes phases oxydes.

### *III - B - 3 - 2. Discussion*

Les résultats obtenus par DRX et par SPX sont en faveur d'interactions privilégiées entre les cations  $\text{Ni}^{2+}$  et les cations  $\text{Al}^{3+}$  dans les oxydes ternaires  $\text{CeAl}_z\text{Ni}_x\text{O}_y$ .

En ce qui concerne le catalyseur  $\text{CeAl}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_y$ , l'espèce  $\text{Al}^{3+}$  est supposée être associée à NiO, qui est la phase cristallographique majoritaire détectée en DRX. Donc, l'espèce nickel dans le composé  $\text{CeAl}_{0.5}\text{Ni}_3\text{O}_y$  semble très éloignée d'un oxyde de nickel "libre".

Par contre pour le solide  $\text{CeAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_y$  à plus faible teneur en Al et en Ni, seule la structure cristallisée  $\text{CeO}_2$  est mise en évidence par diffraction de rayons X. Plusieurs hypothèses de structure sont envisageables :

- existence d'une structure amorphe de type Ni-Al-O.
- présence d'agrégats de NiO non détectables par DRX supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe ou sur une solution solide à base de cérine.
- incorporation de  $\text{Al}^{3+}$  dans des cristallites de type NiO (non détectés par DRX) et supportés sur  $\text{CeO}_2$ .

A ce stade de l'étude, des expériences complémentaires semblent nécessaires pour déterminer le type de structure Ni-Al-O présent dans le composé  $\text{CeAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_y$ .

### III - B - 3 - 3. Analyse de la surface après décapage ionique

A partir de ces différentes suppositions concernant la structure de  $CeAl_{0,1}Ni_{0,5}O_y$ , il nous a paru opportun d'analyser le profil de distribution des différents éléments dans ce catalyseur en utilisant la technique du décapage ionique.

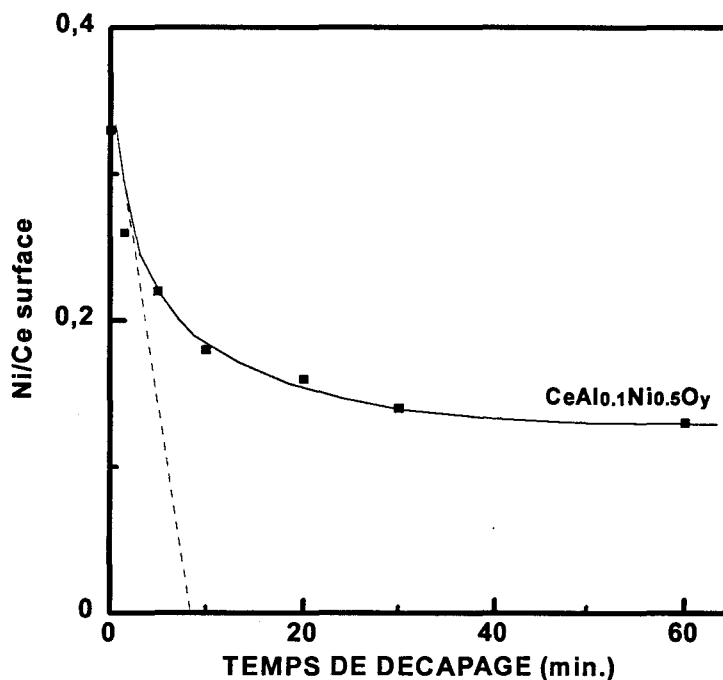


Figure III- 24 : Composition atomique superficielle Ni/Ce en fonction du temps de bombardement sous ions argon pour le solide  $CeAl_{0,1}Ni_{0,5}O_y$  (■).

La courbe de décapage ionique, visualisée Figure III- 24 met clairement en évidence deux domaines principaux :

- La première zone (0-10 minutes) montre une brusque diminution du rapport atomique Ni/Ce de 0,37 à 0,18.
- La seconde région de la courbe correspond à la stabilisation du rapport Ni/Ce à 0,14 qui est à peu près atteinte après 30 minutes de décapage.

L'évolution du rapport molaire Ni/Ce est très semblable à celle obtenue sur le solide  $CeNi_{0.2}O_y$  (Figure III- 13). Par analogie avec l'étude des oxydes Ce-Ni-O, on peut supposer que la structure du catalyseur  $CeAl_{0.1}Ni_{0.5}O_y$  est constituée d'agrégats de dimensions réduites supportés sur des grains de taille plus importante. En outre, il est évident que ces petits cristallites sont riches en nickel.

La Figure III- 25 montre l'évolution des spectres SPX Ce3d-Ni2p obtenus dans le spectromètre VG ESCALAB 220 XL suite à des décapages ioniques successifs, tandis que les profils de concentration des éléments Ce3d, Ni2p<sub>3/2</sub>, Ni3p et Al2p dans le solide  $CeAl_{0.1}Ni_{0.5}O_y$  en fonction du temps de décapage sont regroupés sur la Figure III- 26.

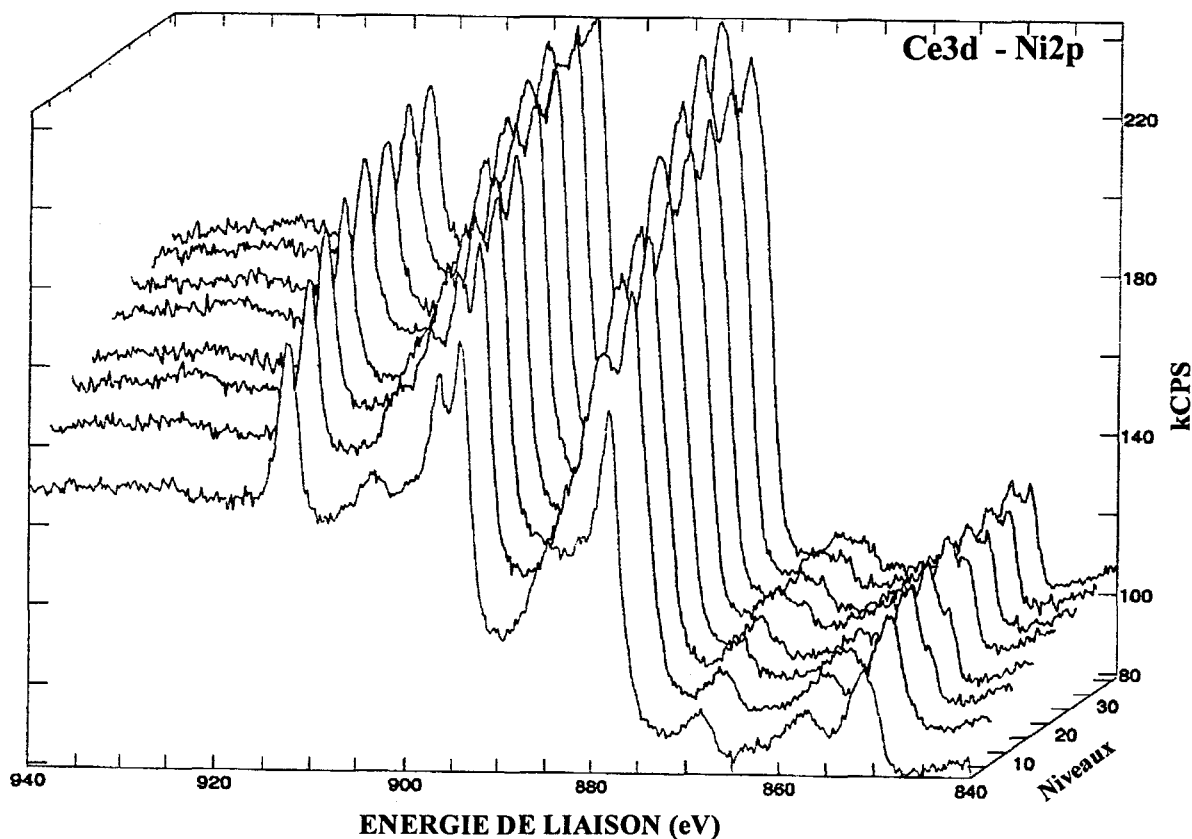
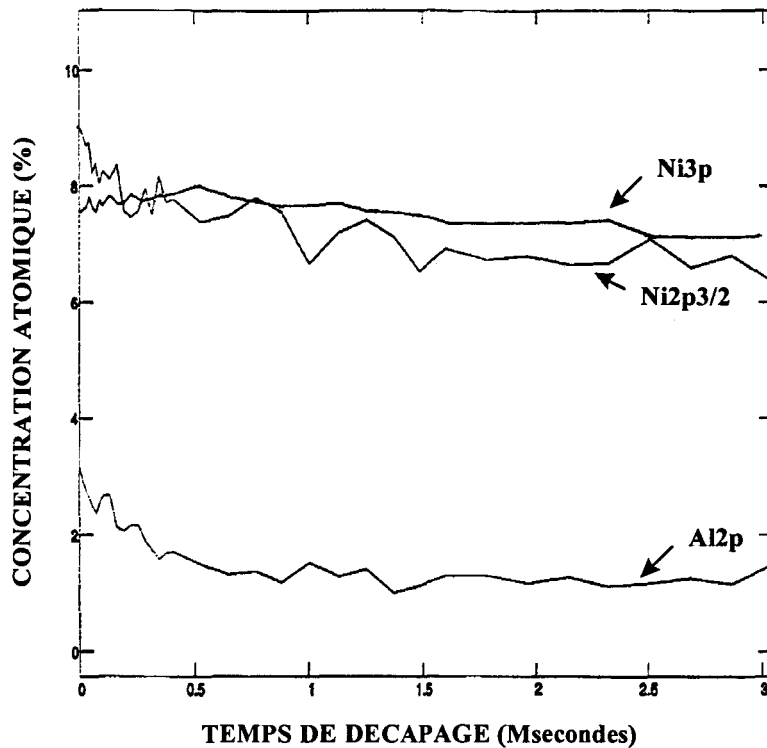


Figure III- 25 : Spectres SPX Ce3d-Ni2p après décapage ionique dans l'appareil VG ESCALAB 220 XL sur l'oxyde  $CeAl_{0.1}Ni_{0.5}O_y$



*Figure III- 26 : Evolution des concentrations atomiques des éléments Ni2p3/2, Ni3p, et Al2p en fonction du temps cumulé de décapage du solide  $CeAl_{0.1}Ni_{0.5}O_y$ , mesuré dans l'appareil VG ESCALAB 220 XL.*

Dès les premières minutes de décapage, la diminution rapide du signal Ni2p3/2 confirme les précédents résultats obtenus sur l'appareil LEYBOLD et est en faveur d'une formation de petits agrégats fortement concentrés en nickel. Par ailleurs, un parallélisme net est constaté entre les courbes de décapage ionique concernant les niveaux Al2p et Ni2p3/2. Ces profils sont par conséquent en faveur d'espèces Al<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup> intimement liées. En outre, le profil de concentration du photopic Ni3p varie en sens inverse par rapport au pic Ni2p3/2 et au pic Al2p dans les premières minutes de décapage. Cette évolution concorde avec l'existence d'un gradient de concentration du nickel et de l'aluminium en fonction de la profondeur dans le grain.



Le solide  $\text{CeAl}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y$  semble donc être constitué de petits agrégats, dans lesquels les cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont en interaction préférentielle. En outre, ces agrégats sont supportés sur des grains de type cérine. Ce "support"  $\text{CeO}_2$  est susceptible d'être légèrement modifié par l'incorporation de cations métalliques. L'hypothèse qui envisage la possibilité de cristallites de NiO sur de l'alumine amorphe est écartée, car cette morphologie ne pourrait pas expliquer le comportement analogue des raies  $\text{Al}2p$  et  $\text{Ni}2p_{3/2}$  observé en fonction du temps de décapage ionique.

### III - B - 4. Conclusion

L'introduction d'aluminium modifie sensiblement la structure des oxydes mixtes à base de cérium et de nickel. Elle provoque globalement une désorganisation structurale des oxydes mixtes à base de cérium et de nickel et permet de retarder la formation de gros cristallites de NiO. Les techniques de caractérisation (DRX, SPX, décapage ionique couplé à une analyse SPX) privilégient l'hypothèse d'une affinité particulière entre les cations  $\text{Al}^{3+}$  et les cations  $\text{Ni}^{2+}$ .

L'obtention de résultats de déshydrogénation oxydante du propane qui augmentent lorsque la teneur en nickel croît confirme la place prépondérante jouée par le nickel dans ce processus catalytique. Les interactions entre des cations de nature différente Ce-O-Ni et/ou Al-O-Ni favorisent les bonnes performances dans cette réaction. En accord avec les travaux de C. Lamonier [1], il a été observé qu'une très faible quantité d'aluminium dans des oxydes ternaires de teneur élevée en nickel stabilise une espèce nickel de surface très différente de celle obtenue sur un oxyde NiO massif. L'augmentation de la teneur en nickel dans les systèmes Ce-Al-Ni-O améliore les performances catalytiques car elle offre l'avantage de pouvoir conserver en surface des espèces nickel particulières favorables au processus sélectif de déshydrogénation oxydante du propane.

## CONCLUSION

L'association des différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des systèmes binaires Ce-Ni-O a permis de proposer un modèle structural des solides à l'état calciné. Ainsi, le décapage ionique suivi par analyse de surface s'est révélé particulièrement efficace pour mettre en évidence la présence de petits agrégats de NiO, qui n'étaient pas visibles par diffraction de rayons X ou par microscopie électronique. Ainsi, le composé  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  est le solide qui présente le plus grand nombre d'interactions entre le cérium et le nickel, localisées dans la solution solide de cérium et de nickel et/ou à l'interface entre des grains de NiO et la cérine (modifiée ou non par l'incorporation de nickel). L'ajout d'aluminium dans les composés Ce-Ni-O tend à désorganiser la structure de ces composés, et finalement, les études physico-chimiques effectuées sur les composés ternaires sont en faveur d'interactions privilégiées entre les cations  $\text{Al}^{3+}$  et les cations  $\text{Ni}^{2+}$ .

L'objectif du chapitre suivant est de participer à la détermination de la structure des sites actifs en O.D.H. du propane, en corrélation directe avec un mécanisme d'activation de l'alcane. Pour cela, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude des systèmes binaires Ce-Ni-O à l'état partiellement réduit puisqu'il est probable que ces catalyseurs travaillent dans cet "état" en O.D.H. du propane.

**III - C. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III**

- [1] - C. Lamonier-Dulongpont ; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1994).
- [2] - G. Wrobel, M. P. Sohier, A. D'Huysser, J. P. Bonnelle, J. P. Marcq ; *Appl. Catal.*, **101**, 73, (1993).
- [3] - H. Y. Zhu, T. Hirata ; *J. Materials Science Letters*, **12**, 749, (1993).
- [4] - T. L. Barr ; *Quantitative Surface Analysis of Materials*, ASTM STP 643, N. S. McIntyre, Ed., American Society for Testing and Materials, 83, (1978).
- [5] - R. Collongues; *La Non Stoechiométrie*, Masson et C<sup>ie</sup> Editeurs, Paris, (1971).
- [6] - A. E. Hughes, J. D. Gorman, P. J. K. Patterson, R. Carter ; *Surface And Interface Analysis*, **24**, 634, (1996).
- [7] - A. R. Gonzalez-Elipe, J. P. Espinos, A. Fernandez, G. Munuera ; *J. Catal.*, **130**, 627, (1991).
- [8] - F. P. J. M. Kerkhof, J. A. Moulijn; *J. Phys. Chem.*, **83**, 1612, (1979).
- [9] - D. C. Puxley, I. J. Kitchener, C. Komodromos, N. D. Parkyn; *Preparation of Catalyst III*, G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs (eds.), Elsevier, Amsterdam, 237, (1983).
- [10] - O. Clause, B. Rebours, E. Merlen, F. Trifiro, A. Vaccari; *J. Catal.*, **133**, 231, (1992).
- [11] - T. E. Madey, C. D. Wagner, A. J. Joshi; *J. Electr. Spectrosc. And Relat. Phenom.*, **10**, 359, (1977).

Chapitre IV :

*MECANISME REACTIONNEL ET  
STRUCTURE DE SITES ACTIFS EN  
O. D. H. DU PROPANE*

## INTRODUCTION

L'oxydation sélective des alcanes légers constitue actuellement un marché économique d'une très grande importance. C'est pourquoi ce domaine de la catalyse fait l'objet d'un grand nombre d'investigations comme l'atteste le premier chapitre de ce travail. Néanmoins, les paramètres qui influent sur la transformation des hydrocarbures en produits à plus fortes valeurs ajoutées par oxydation sélective sont encore loin d'être définis clairement.

L'objectif principal de ce chapitre est de proposer un mécanisme réactionnel de déshydrogénation oxydante du propane en propène sur les catalyseurs mixtes à base de cérium et de nickel puis de corréliser ce modèle d'activation à une structure de site actif présent à la surface des systèmes  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$ . Dans les processus d'oxydation sélective des alcanes légers, le mécanisme réactionnel qui s'établit entre les molécules réactives et la surface du catalyseur est souvent considéré comme un mécanisme d'oxydo-réduction [1] et il est souvent proposé que l'étape cinétiquement limitante correspond à la rupture de la liaison C-H de l'hydrocarbure saturé [2]. Ainsi, une meilleure connaissance et compréhension du mécanisme réactionnel qui gouverne l'étape de déshydrogénation apparaissent essentielles pour mieux contrôler les processus d'oxydation sélective. Dans ce cadre, plusieurs types de rupture ont déjà été envisagées dans la littérature: homolytique [2] ou hétérolytique. En particulier, en ce qui concerne cette dernière possibilité, certains auteurs proposent que l'arrachement de l'hydrogène peut se faire par l'intermédiaire d'une espèce protonique [3] ou bien par l'intermédiaire d'une espèce hydrure [4,5].

Sur des catalyseurs  $\text{NiO/SiO}_2$ , il a été récemment mis en évidence une amélioration nette de l'activité de combustion du méthane lorsque les agrégats de NiO sont partiellement réduits [6]. D'autres travaux préconisent une préréduction sous hydrogène des catalyseurs  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  pour induire une activité catalytique dans la transformation du méthane par vapocraquage. La température et la durée de ce prétraitement sous  $\text{H}_2$  engendrent d'ailleurs des variations de performances catalytiques [7]. Par ailleurs, des études soulignent

actuellement sur divers systèmes oxydes, l'importance de l'état partiellement réduit du catalyseur pendant la réaction d'O.D.H. du propane [8-11]. Ainsi dans cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés au comportement des catalyseurs  $CeNi_xO_y$  à l'état partiellement réduit puisqu'il est fortement probable que ces catalyseurs agissent en O.D.H. du propane sous cette forme. L'état partiellement réduit d'un catalyseur peut se traduire par une diminution du degré d'oxydation d'un cation mais également par la perte d'une partie de ses espèces oxygène de réseau entraînant la création de lacunes anioniques.

La cérine est un composé connu pour son aptitude à créer des lacunes anioniques tout en conservant sa structure fluorine. Sur les catalyseurs oxydes à base de cérium, la création de lacunes anioniques sous flux de dihydrogène par perte d'espèces oxygène du réseau sous forme d'eau, a été également montrée et le départ d'espèces oxygène du réseau est corrélé à leur mobilité au sein du réseau [12]. Ainsi, la participation d'oxygène du réseau et de lacunes anioniques a déjà été proposée dans la réaction d'oxydation de CO sur la cérine [13]. Depuis, différents travaux suggèrent également que les lacunes anioniques d'oxygène, associées à l'oxyde  $CeO_2$  et localisées à proximité de particules métalliques, jouent le rôle de sites actifs dans la conversion de NO et de CO [14] et dans la transformation de  $CO_2$  en méthane [15,16].

Comme la déshydrogénation du propane, en absence ou en présence d'oxygène, nécessite l'arrachement de deux atomes d'hydrogène de l'alcane, l'aptitude des catalyseurs à accepter l'hydrogène semble également importante. Ce concept a d'ailleurs déjà été proposé au laboratoire en oxydation sélective de l'isobutane, étudiée sur des hétéropolyoxométallates [17,18]. La quantité d'espèces hydrogène pouvant être emmagasinée dans les catalyseurs d'O.D.H. du propane peut "caractériser" l'aptitude du système à activer la molécule de propane. Dans ce cadre, les oxydes mixtes à base de cérium sont connus au laboratoire pour être capables d'insérer de grandes quantités d'espèces hydrogène [19,20]. De plus, de nombreuses études effectuées sur divers oxydes ou sulfures métalliques corrélerent le stockage de l'hydrogène réactif  $H^*$  avec la capacité de ces solides à créer des lacunes anioniques [21-27]. Ainsi, les quantités d'hydrogène que peuvent insérer les composés mixtes ont été déterminées et l'influence de la température de réduction sous  $H_2$ , c'est à dire l'influence d'un état partiellement réduit, sur la capacité de stockage a également été étudiée.

Il est généralement admis que les propriétés acido-basiques superficielles des catalyseurs oxydes jouent un rôle déterminant dans le contrôle des sélectivités en catalyse d'oxydation [10,28-35]. Les caractéristiques acido-basiques des catalyseurs  $CeNi_xO_y$  à l'état oxyde et à l'état partiellement réduit ont été également étudiées à partir de la réaction test de transformation de l'isopropanol.

Finalement, une synthèse des résultats expérimentaux permettra d'aboutir à une proposition de mécanisme réactionnel et à une structure de site actif sur les systèmes  $CeNi_xO_y$  pour la transformation du propane en propène.

#### IV - A. CREATION DE LACUNES ANIONIQUES DANS LES OXYDES A BASE DE CERIUM

##### IV - A - 1. Etude bibliographique

En catalyse, l'utilisation de composés à base de cérium s'est particulièrement développée ces dernières années. Les applications faisant intervenir le cérium concernent entre autre le traitement des gaz d'échappements automobiles dans les catalyseurs 3 voies, la réaction de water-gas-shift [36], l'oxydation catalytique de CO [37,38] et l'oxydation catalytique d'hydrocarbures [39-41].

Les propriétés redox particulières de la cérium rendent ce composé très attractif. Ainsi, A. Trovarelli et *coll.* considèrent que le paramètre commun de toutes ces applications est la participation d'espèces oxygène de surface et de lacunes anioniques dans les réactions catalytiques [42]. En effet, cet oxyde possède la capacité de stocker l'oxygène sous atmosphère oxydante et de le libérer en milieu réducteur, ce qui lui autorise des écarts importants vis à vis de la stoechiométrie  $CeO_2$ . Ainsi, l'oxyde de cérium peut être facilement déficitaire en oxygène tout en conservant sa structure fluorine initiale. Dans ce cas, le solide est du type  $CeO_{2-x}$  avec occupation incomplète des sites tétraédriques par les ions oxygène dans le réseau cubique faces centrées d'ions cérium. Ces derniers se présentent sous deux valences : +IV et +III [43].

Sur une cérine traitée deux heures sous  $H_2$  à  $600^\circ C$  et étudiée par DRX, la présence d'une phase lacunaire en oxygène, avec conservation de la structure fluorine est privilégiée par K. Otsuka et *coll.* [44]. Des formulations comprises entre  $CeO_2$  et  $CeO_{1.85}$  ont été envisagées. Une autre étude signale que dans la structure fluorine  $CeO_{2-x}$ ,  $x$  peut atteindre des valeurs proches de 0,3 [45]. Selon A. Laachir et *coll.* [46], la stabilisation de  $CeO_{1.83}$ , non détectable par DRX, est obtenue pour des températures de réduction inférieures à  $650^\circ C$ , et ceci quelque soit l'aire spécifique de l'échantillon.

J. L. G. Fierro et *coll.* montrent que, sous atmosphère réductrice ( $H_2$ ), le comportement de  $CeO_2$  dépend de la température de réduction [12]. A partir de  $225^\circ C$ , l'analyse gravimétrique met en évidence une perte de masse de l'échantillon, justifiée par la réduction de l'oxyde de cérium. Ce processus est corrélé au départ d'espèces oxygène de réseau sous forme d'eau et à la formation de lacunes anioniques dans la structure initiale. Des mesures de conductivité électrique réalisées sur le composé  $CeO_2$  montrent la création de lacunes anioniques d'oxygène dans la cérine sous hydrogène à  $350^\circ C$ , s'expliquant par la recombinaison de groupements hydroxyles [15] :  $2OH^- \Leftrightarrow H_2O + O^{2-} + V_{O^{2-}} + e^-$

Il a été montré, en étudiant l'adsorption d'acétonitrile sur  $CeO_2$ , que des températures inférieures à  $400^\circ C$  sous  $H_2$  favorisent la réduction de la cérine avec hydroxylation de la surface [47]. Au delà de  $400^\circ C$ , la déshydroxylation provoque la régénération partielle des ions  $O^{2-}$  et la création de lacunes anioniques.

Réalisée à  $900^\circ C$  la réduction entraîne, selon V. Perrichon et *coll.*, la stabilisation de la phase  $Ce_2O_3$  hexagonale qui résulte de l'expansion de la structure cubique  $CeO_{2-x}$  [48]. La concentration en lacunes anioniques plus faible dans ce réseau hexagonal est à l'origine des propriétés redox nettement moins importantes comparativement à la structure fluorine  $CeO_{2-x}$ .

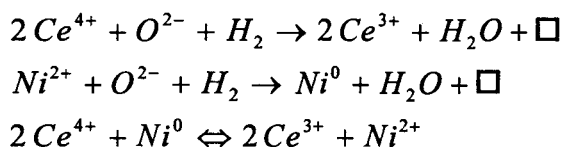
Une amélioration des vitesses de réduction et de réoxydation de la cérine sur des catalyseurs Pd / $CeO_2$ , Pt/ $CeO_2$ , NiO/ $CeO_2$  CuO/ $CeO_2$  réduits préalablement sous  $H_2$  à  $600^\circ C$  est mesurée par K. Otsuka et *coll.* comparativement à la cérine seule [44]. Par la suite, nombreux sont les travaux qui mettent en évidence l'accélération du processus de réduction de la cérine lorsque celle-ci est en présence d'autres éléments métalliques. Cet effet est particulièrement étudié pour des catalyseurs  $CeO_2$  supportés par des métaux de transition



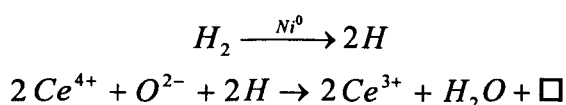
appartenant au groupe VIII du tableau périodique: Pt [14], Rh [49], Ir [50], Ni [51]. Sous dihydrogène, l'existence d'interactions entre le métal et la cérine entraîne une réduction plus facile des ions  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$ . Ce processus est souvent interprété dans la littérature par un effet d'épandage de l'hydrogène (spill-over) du métal noble vers le support  $CeO_2$ . L'existence d'interactions entre le métal et le support cérine du type S.M.S.I. (Strong Metal Support Interaction) est également envisagée [49].

Selon G. Ranga Rao et *coll.* [52], l'incorporation d'ions  $Zr^{4+}$  dans la structure fluorine  $CeO_2$  permet d'améliorer la réductibilité des cations  $Ce^{4+}$ . Cet effet est encore plus marqué lorsque l'oxyde mixte  $CeO_2-ZrO_2$  joue le rôle de support pour des agrégats de rhodium métalliques. Dans ce cas, un avancement d'environ 400°C de la température de réduction de la cérine est enregistré par TPR, comparativement à l'échantillon exempt de zirconium. Ces résultats sont expliqués par l'augmentation de la mobilité des espèces oxygène au sein même de la structure fluorine. Des résultats tout à fait analogues sont obtenus par C. de Leitenburg et *coll.* dans une solution solide de formulation  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  [41].

La réductibilité des oxydes mixtes  $CeNi_xO_y$  a déjà fait l'objet d'investigations au sein du laboratoire [53]. L'ensemble des résultats obtenus à partir de différentes techniques expérimentales (gravimétrie, RPE, DRX et SPX) montre que l'incorporation des cations  $Ni^{2+}$  dans le réseau de la cérine accélère le processus de réduction de  $CeO_2$  mais l'intensifie également. Un mécanisme basé sur la formation de lacunes anioniques dans la cérine, avec rupture hétérolytique de la molécule de  $H_2$  permet de décrire le comportement de ces solides sous hydrogène :



A ce mécanisme, vient s'ajouter la possibilité d'une dissociation homolytique de  $H_2$  sur du nickel métallique, qui favorise également la réduction de  $Ce^{4+}$  et la création de lacunes anioniques :



Pour conclure, les articles qui concernent la réductibilité de  $\text{CeO}_2$ , mettent tous en évidence la capacité de cet oxyde à créer des lacunes anioniques d'oxygène en milieu réducteur par la perte d'oxygène du réseau sous forme d'eau. En outre, cette formation de lacunes est corrélée à une réduction partielle des cations  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$ . L'association de cations facilement réductibles ou de métaux nobles à la cérine accentue sensiblement sa réductibilité. Cette aide à la réduction de la cérine est interprétée par l'existence d'interactions métal-cérium, localisées soit uniquement en surface de  $\text{CeO}_2$  dans le cas de catalyseurs supportés, soit également dans la masse dans le cas de solutions solides.

#### IV - A - 2. Thermogravimétrie sous $\text{H}_2$ (ATG) des systèmes binaires Ce-Ni-O

A l'aide d'une thermobalance électronique SARTORIUS, les analyses thermogravimétriques sous  $\text{H}_2$  des catalyseurs solides ont été réalisées dans une gamme de températures comprise entre 20 et 800°C, avec un gradient de montée en température égal à 70°C h<sup>-1</sup>. Le débit d'hydrogène purifié est fixé à 3 l. h<sup>-1</sup> et la masse de solide engagée correspond à une vingtaine de milligrammes. Le principe expérimental est explicité plus précisément dans l'annexe IV.

Les pertes de masse enregistrées en fonction de la température sous  $\text{H}_2$  pour les composés  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$ ,  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  et  $\text{CeCu}_{0.5}\text{O}_y$  sont présentées respectivement sur les figures IV- 1 à IV- 5. Pour les composés à base de cérium, les dérivées des courbes de thermogravimétrie sont rajoutées pour faciliter l'interprétation.

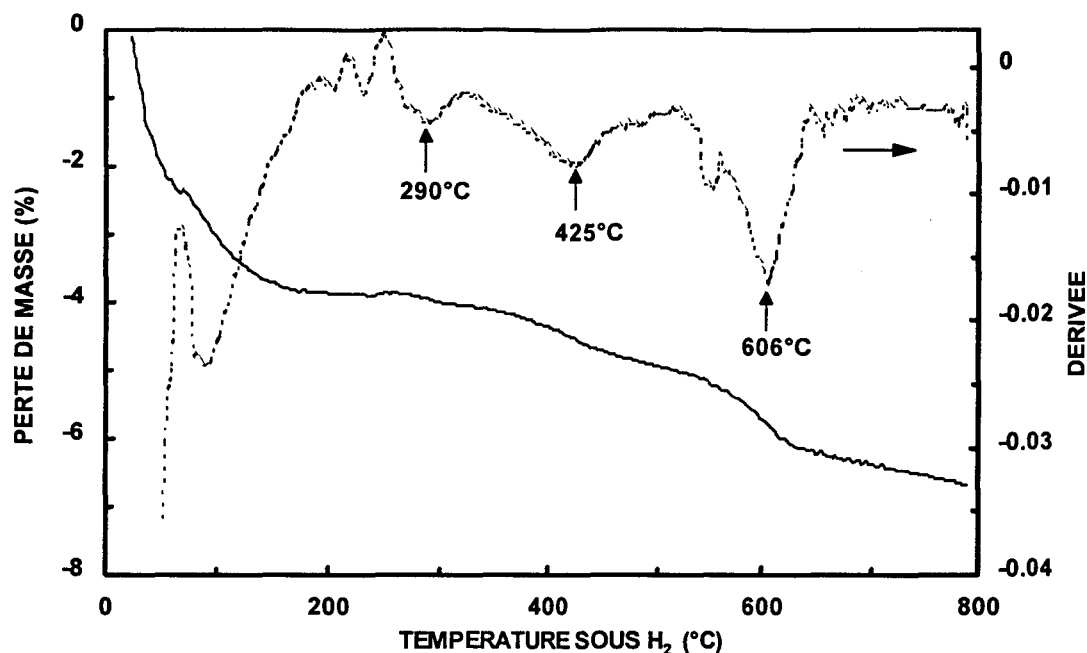
IV - A - 2 - 1. Oxyde de cérium ( $CeO_2$ )

Figure IV- 1 : Thermogravimétrie sous  $H_2$  du solide  $CeO_2$  calciné à  $500^\circ C$

La forte perte de masse enregistrée jusqu'à une température de traitement de  $180^\circ C$  est engendrée par le départ de l'eau physisorbée. Excepté le palier observé entre  $180$  et  $230^\circ C$ , la courbe de thermogravimétrie met en valeur, dès  $230^\circ C$ , une diminution ininterrompue de la masse de l'échantillon  $CeO_2$  en fonction de la température sous  $H_2$ , qui ne semble pas encore achevée à  $800^\circ C$ . Cependant, des ruptures de pentes caractéristiques de la réduction de  $CeO_2$  sont notées aux températures suivantes :  $290^\circ C$ ,  $425^\circ C$  et  $606^\circ C$ .

Lorsque la contribution de l'eau physisorbée est soustraite, le pourcentage de masse perdue entre  $230^\circ C$  et  $800^\circ C$  atteint  $2,9\%$ . Cette valeur correspond à une réduction incomplète des ions  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  même à  $800^\circ C$  sous  $H_2$ , car selon l'équation  $2CeO_2 + H_2 \rightarrow Ce_2O_3 + H_2O$  une perte de masse de  $4,6\%$  serait alors obtenue. Malheureusement, il est difficile de quantifier de manière fiable le taux de réduction des cations  $Ce^{4+}$  dans le composé  $CeO_2$  par analyse thermogravimétrique [46]. En effet, des études IR ont déjà mis en évidence l'hydroxylation de la surface jusqu'à  $400^\circ C$  lors de la réduction de la cérine [46,47].

## IV - A - 2 - 2. Oxyde de nickel (NiO)

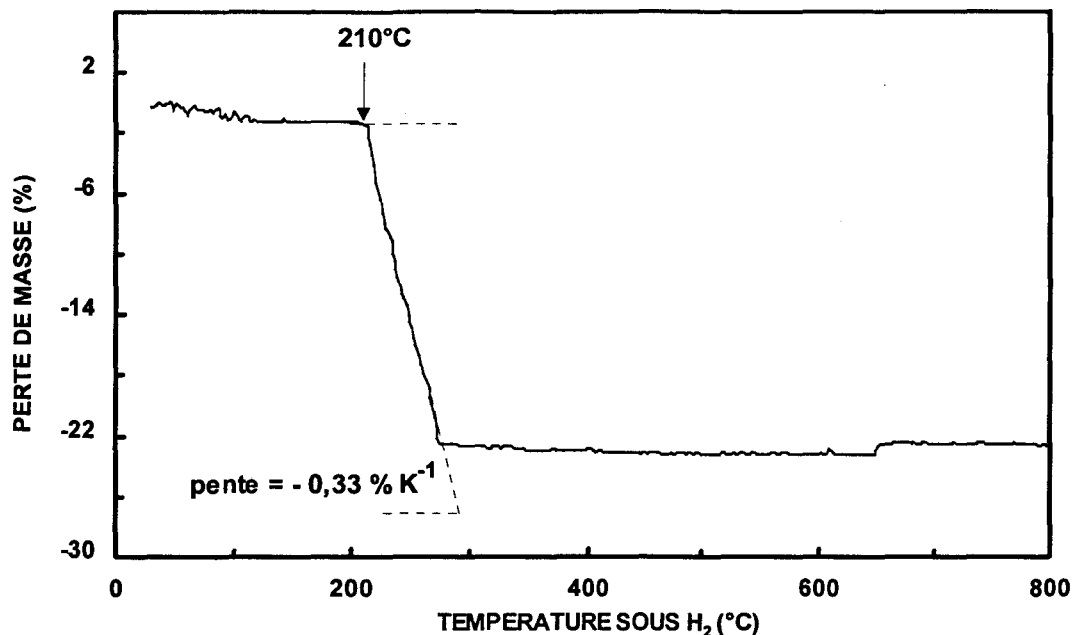
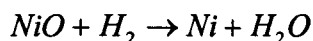


Figure IV- 2 : Thermogravimétrie sous  $H_2$  du solide NiO calciné à  $500^\circ C$

Réalisée jusqu'à  $800^\circ C$  sous  $H_2$ , la thermogravimétrie de NiO, présentée sur la Figure IV- 2, montre nettement trois domaines principaux en fonction de la température. La première zone s'étend jusqu'à une température de  $210^\circ C$  et ne traduit aucune perte de masse significative de l'échantillon. Dans l'intervalle de températures compris entre 210 et  $275^\circ C$ , la diminution brutale du pourcentage massique (21,9 %) s'interprète par la réduction totale des cations  $Ni^{2+}$  en  $Ni^0$ . En effet, cette valeur expérimentale est en accord avec la perte de masse théorique (21,4 %), calculée à partir de l'équation de réduction de NiO :

IV - A - 2 - 3. Oxydes mixtes  $CeNi_{0,2}O_y$  et  $CeNi_{0,5}O_y$ 

Les thermogravimétries des catalyseurs oxydes montrent une première perte de masse en dessous de  $150^\circ C$  pour le solide  $CeNi_{0,2}O_y$  et en dessous de  $200^\circ C$  pour le catalyseur  $CeNi_{0,5}O_y$  qui correspondent à la désorption de l'eau physisorbée.

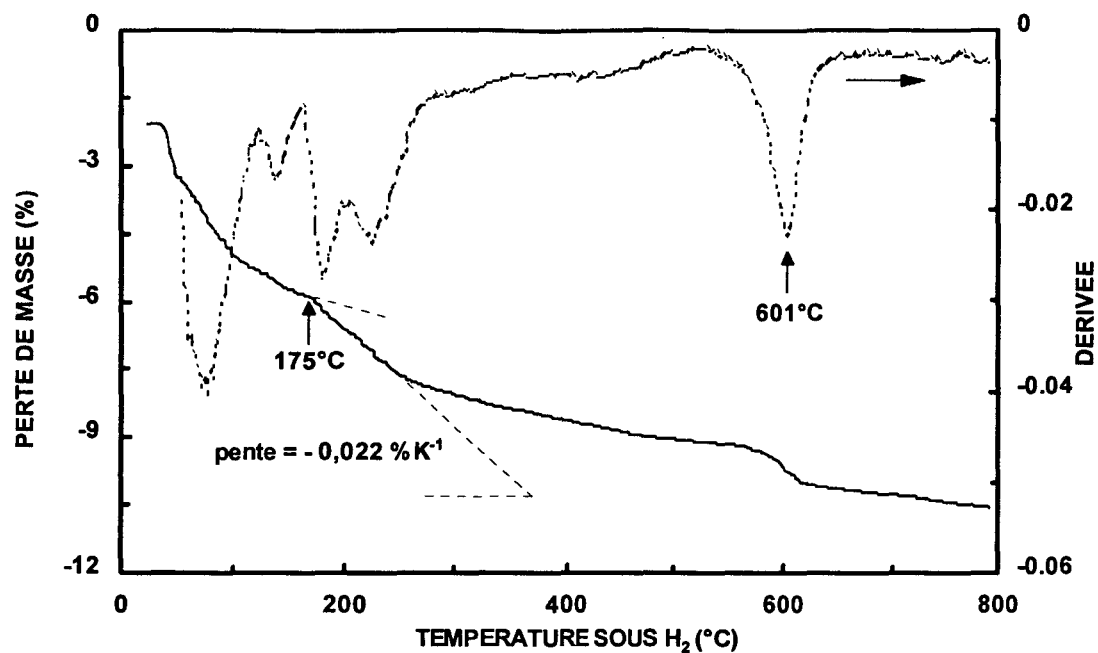


Figure IV- 3 : Thermogravimétrie sous  $H_2$  du solide  $CeNi_{0.2}O_y$ , calciné à  $500^\circ C$

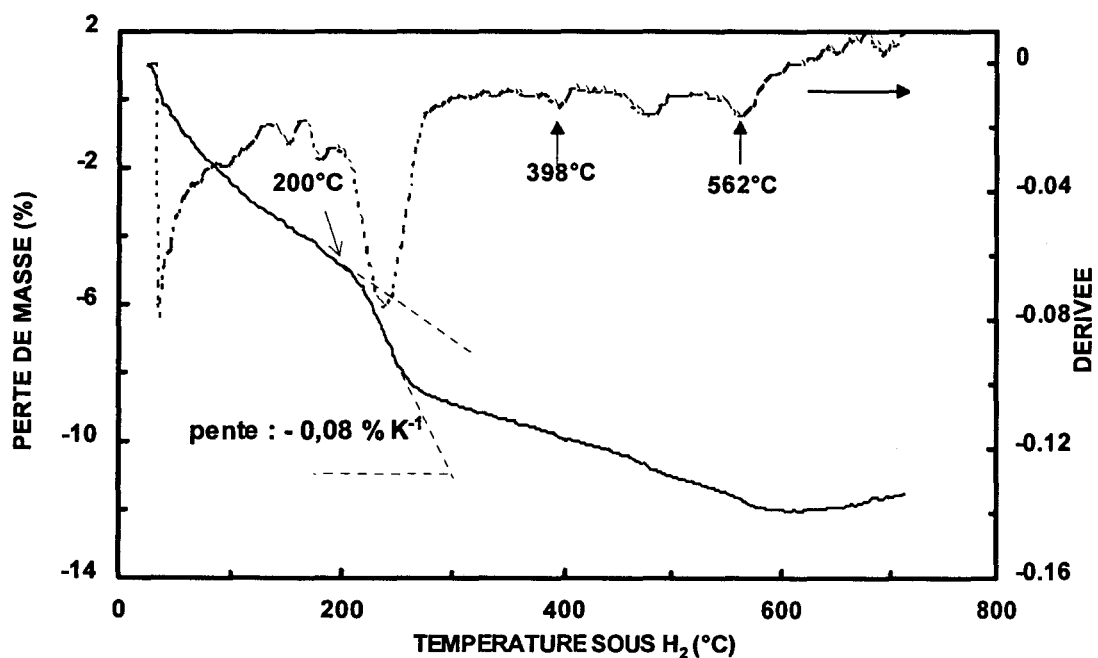


Figure IV- 4 : Thermogravimétrie sous  $H_2$  du solide  $CeNi_{0.5}O_y$ , calciné à  $500^\circ C$

Le second domaine mis en évidence sur les thermogrammes des composés  $CeNi_xO_y$ , s'étend sur un intervalle de températures relativement grand ( $\approx 95^\circ C$ ) pour les deux échantillons étudiés : ■  $x = 0,2 \Leftrightarrow [175^\circ C - 270^\circ C]$  - perte de masse expérimentale : 1,8 %

■  $x = 0,5 \Leftrightarrow [200^\circ C - 295^\circ C]$  - perte de masse expérimentale : 4,0 %

Si l'on considère que les composés  $CeNi_{0,2}O_y$  et  $CeNi_{0,5}O_y$  contiennent respectivement 8 et 17 % en masse de NiO, alors la perte de masse théorique pour ces deux échantillons devrait être de 1,7 et 3,6 % si NiO est totalement réduit en  $Ni^0$ . Ainsi, dans ces gammes de températures, la réduction majoritaire des espèces  $Ni^{2+}$  semble être l'hypothèse la plus probable. Cependant, l'éventualité d'une réduction partielle des ions  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  simultanément à la réduction des cations  $Ni^{2+}$  ne peut être exclue.

Au delà de  $270^\circ C$  pour le composé  $CeNi_{0,2}O_y$  et de  $295^\circ C$  pour le composé  $CeNi_{0,5}O_y$ , l'allure des courbes de thermogravimétrie ressemble globalement à celle observée sur le solide  $CeO_2$ , mettant en évidence une perte de masse quasi continue jusqu'à  $800^\circ C$  sous hydrogène. Néanmoins, seule la troisième rupture de pente vers  $600^\circ C$ , caractéristique de  $CeO_2$ , apparaît encore nettement sur les deux courbes dérivées. Il est en particulier intéressant de noter une diminution de cette température de  $40^\circ C$  environ sur le solide  $CeNi_{0,5}O_y$ .

#### IV - A - 2 - 4. Oxyde mixte $CeCu_{0,5}O_y$

Suite à la première perte de masse qui correspond au départ de l'eau physisorbée, la courbe de thermogravimétrie présente une chute rapide du pourcentage massique (4,2 %) dans l'intervalle de températures compris entre  $120^\circ C$  et  $135^\circ C$ . L'équation de réduction de l'oxyde de cuivre engendre une perte de masse théorique de 20,2 % selon l'équation  $CuO + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O$ . Par conséquent dans le composé de départ  $CeCu_{0,5}O_y$  (18,7 % en poids de CuO), une perte de poids de l'échantillon de 3,8 % serait mesurée si la réduction de CuO était totale. Ainsi, cette chute de masse vers  $120^\circ C$  est vraisemblablement due à la réduction des ions cuivriques en cuivre métal.

Au delà de 135°C sous H<sub>2</sub>, une perte de masse lente et pratiquement continue est observée. Par analogie à la thermogravimétrie sous H<sub>2</sub> de la cérine, cette partie de courbe est vraisemblablement due à la réduction progressive des cations Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup>.

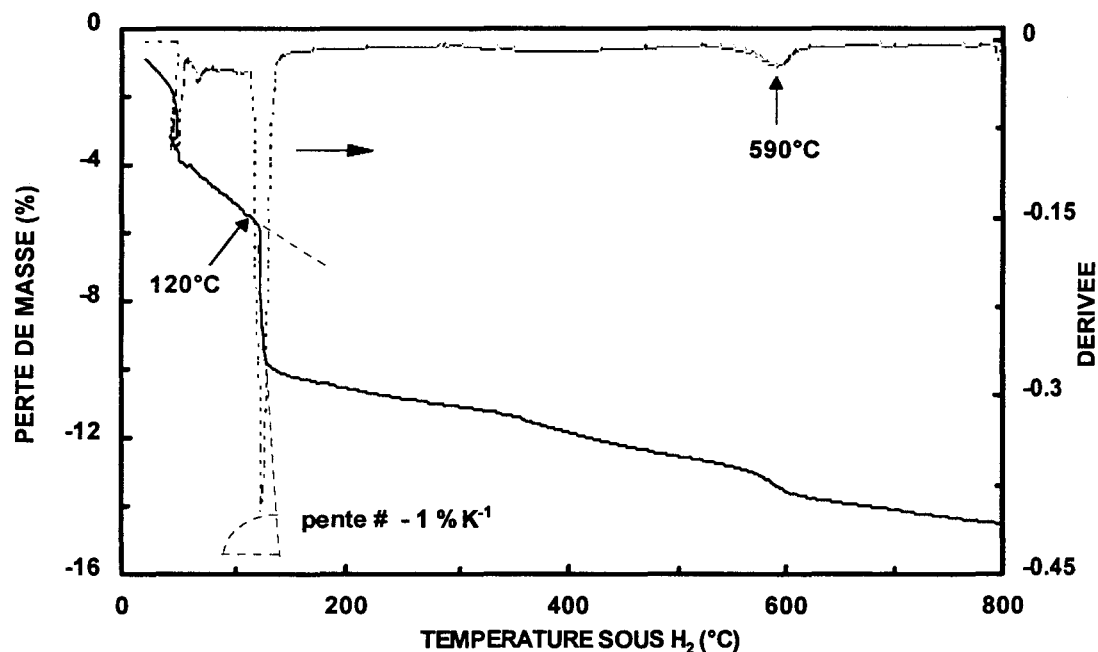


Figure IV- 5 : Thermogravimétrie sous H<sub>2</sub> du solide CeCu<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> calciné à 500°C

#### IV - A - 2 - 5. Bilan des thermogravimétries sous H<sub>2</sub>

La réduction des systèmes binaires Ce-M-O suivie par thermogravimétrie implique la libération de molécules d'eau par perte d'espèces oxygène du réseau pour des températures sous H<sub>2</sub> relativement modestes, approximativement 200°C pour les composés CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> et 120°C pour le solide CeCu<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>. En accord avec la littérature [19,53], cette perte d'espèce oxygène du réseau entraîne conjointement la formation de lacunes anioniques dans une structure partiellement réduite. Sur les courbes de dérivées des thermogravimétries relatives aux solides CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> et CeCu<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>, la baisse de la température du dernier pic visualisé (respectivement 562°C et 590°C) peut être corrélé à une réduction partielle des cations Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup> plus facile en présence de nickel ou de cuivre. Dans le cas du composé CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>, la teneur en nickel ne semble pas suffisante pour observer un écart de température significatif.

*Tableau IV- 1 : Tableau récapitulatif de l'analyse thermogravimétrique sous H<sub>2</sub> effectuée sur les solides NiO, CuO, CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (x= 0,2; 0,5) et CeCu<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>*

<i>Catalyseur</i>	<i>NiO</i>	<i>CeNi<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub></i>	<i>CeNi<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub></i>	<i>* CuO</i>	<i>CeCu<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub></i>
<b>intervalle de t° de réduction de M<sup>2+</sup> (°C)</b>	210-275	175-270	200-295	160-220	120-145
<b>Vitesse (% K<sup>-1</sup>)</b>	0.33	0.02	0.08	≈ 0.4	≈ 1

\*CuO Référence [1]

D'après les résultats rassemblés dans le Tableau IV- 1, l'analyse thermogravimétrique sous H<sub>2</sub> met en évidence pour les systèmes binaires :

- des températures de réduction des ions Ni<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> légèrement plus basses que dans leurs oxydes respectifs. La thermogravimétrie qui sert de référence pour le solide CuO correspond à celle effectuée par C. Lamonier [19].
- un intervalle de températures de réductibilité des cations Ni<sup>2+</sup> accru de 30°C.
- une vitesse de réduction des cations Ni<sup>2+</sup> inférieure.

Ces différents aspects de la réduction des cations Ni<sup>2+</sup> et des cations Cu<sup>2+</sup> dans les systèmes respectifs CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> et CeCu<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> sont certainement à relier avec l'existence d'interactions privilégiées entre le cérium et le nickel et entre le cérium et le cuivre.

## IV - B. STOCKAGE DE L'HYDROGENE DANS LES COMPOSES A BASE DE CERMIUM

### IV - B - 1. Etude bibliographique

Les éléments de la famille des lanthanides sont connus pour leur aptitude à incorporer facilement l'hydrogène et stabiliser des composés hydrures. Dans ce cadre, le cérium soumis à divers traitements réducteurs peut former une série continue de solutions solides comprises entre CeH<sub>2</sub> et CeH<sub>3</sub> [54].



Les travaux qui traitent des interactions entre l'hydrogène et les solides à base d'oxyde de cérium sont nombreux [40-53,55-60]. Dans un premier temps, K. Otsuka et *coll.* ont étudié les vitesses de réduction et de réoxydation de l'oxyde de cérium : une proportionnalité entre la quantité de H<sub>2</sub> produite lors de l'étape d'oxydation et la concentration en lacunes anioniques créées lors de l'étape de réduction est observée [44]. Ces résultats concordent, d'ailleurs, avec de précédents travaux réalisés au laboratoire sur divers oxydes ou sulfures métalliques [21-27].

J. L. G. Fierro et *coll.* [12] estiment que le processus de réduction de la cérine agit, selon la température sous H<sub>2</sub>, suivant deux mécanismes principaux. Ainsi, l'incorporation d'hydrogène dans la cérine et l'extraction d'ions oxygène du réseau affectent en sens opposé la masse de la cérine. La prise de masse mesurée sur la cérine par thermogravimétrie sous H<sub>2</sub> jusqu'à environ 225°C est attribuée au processus de chimisorption de l'hydrogène dans la cérine [12] :  $T < 225^\circ C \Rightarrow CeO_2 + x/2 H_2 \rightarrow CeO_2H_x$ . Pour des températures de traitement inférieures à 400°C, les techniques spectroscopiques RMN <sup>1</sup>H et IR confirment également l'incorporation d'hydrogène dans la masse de l'échantillon. La quantité maximale d'hydrogène insérée dans CeO<sub>2</sub> est atteinte pour un traitement de 400°C et vaut  $3,4 \cdot 10^{20} \text{ H g}^{-1}$ , correspondant à un rapport atomique H/Ce égal à 0,18. Dans ce cas, la formation d'une structure de type bronze CeO<sub>2</sub>H<sub>0,18</sub> est privilégiée [12].

Par TPD-TC, la diminution de l'intensité du pic d'hydrogène en fonction de la température de réduction se justifie par la chute de l'aire spécifique des échantillons. Ainsi, contrairement à l'incorporation d'hydrogène dans la masse proposée par J. L. G. Fierro et *coll.*, la chimisorption de l'hydrogène sur la cérine correspond uniquement, selon S. Bernal et *coll.*, à un processus de surface [56]. De même, il a été observé par TPR sur le solide CeO<sub>2</sub> que le premier pic pointé à plus basse température est caractéristique d'interactions entre une espèce O<sup>2-</sup> de surface et un cation Ce<sup>4+</sup> [55]. V. Perrichon et *coll.* se sont intéressés à la consommation de l'hydrogène relatif à ce pic TPR, et ont mis en évidence l'existence d'une proportionnalité entre la quantité d'hydrogène adsorbée et la surface spécifique de l'échantillon :  $3,1 \mu\text{mol H}_2 \text{ m}^{-2}$  [48].

Selon S. Bernal et *coll.*, le processus de chimisorption de l'hydrogène sur  $\text{CeO}_2$ , suivi par volumétrie, s'active à partir de  $200^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$ , puis s'intensifie rapidement lorsque la température s'élève [56]. L. Tournayan et *coll.* révèlent également par TPR qu'une hausse de la température de  $400^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  multiplie la capacité de stockage de l'hydrogène dans la cérine par un facteur 2,7 mais facilite également sa désorption [50].

Comme cela a déjà été signalé précédemment, la présence de métaux de transition du groupe VIII favorise la réduction des cations  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  et la création de lacunes anioniques. K. Otsuka et *coll.* mesurent une augmentation de la vitesse de consommation de l'hydrogène à  $600^\circ\text{C}$  lorsque la cérine est supportée par du platine, du palladium, de l'oxyde de nickel ou de l'oxyde de cuivre [44]. Le suivi de la réduction par TPR étudié sur des solides  $\text{IrO}_2/\text{CeO}_2$  montre que l'ajout d'iridium à  $\text{CeO}_2$  (0,61 % en poids) accentue particulièrement en dessous de  $400^\circ\text{C}$  la quantité d'hydrogène consommée, comparativement à la cérine seule [50]. A  $400^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$ , le solide  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  adsorbe  $186 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$  tandis que la contribution du support équivaut à  $60 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ . Dans la littérature, cette aide au stockage de quantités plus importantes d'hydrogène à plus basses températures a été également revendiquée sur d'autres systèmes supportés sur cérine : Rh [56,57], Pd [58], NiO [51] ou sur des systèmes de type solution solide :  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [59]. Cet effet promoteur sur la capacité de stockage est généralement attribué au mécanisme d'épandage de l'hydrogène (spill-over). La présence de clusters intermétalliques [51] ou la stabilisation de phases hydrures de cérium  $\text{CeH}_{2+x}$  aux microinterfaces Rh/support [57] peuvent également interpréter ce phénomène.

Au laboratoire, diverses études ont montré que les oxydes mixtes du type  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  [19,20,53,60] et  $\text{CeCu}_x\text{O}_y$  [53] sont à l'état réduit des "réservoirs d'hydrogène". Selon G. Wrobel et *coll.*, les sites préférentiels qui autorisent l'incorporation d'hydrogène sont localisés soit dans la solution solide soit à l'interface solution solide-phase métallique [53]. La méthode de dosage de cet hydrogène réactif et extractible, stocké préalablement dans le solide, présentée dans le paragraphe suivant sera utilisée pour l'étude de nos catalyseurs.

## IV - B - 2. Création de réservoirs d'hydrogène dans les solides Ce-M-O (M =Ni ou Cu)

Le montage expérimental et la méthode de dosage, déjà décrits dans plusieurs travaux du laboratoire [21], sont présentés dans l'annexe IV.

### *IV - B - 2 - 1. Principe du dosage*

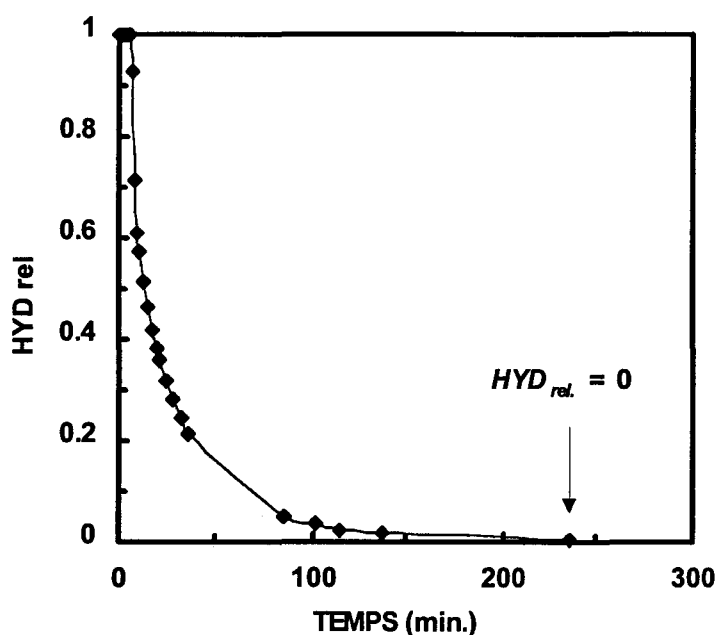
Mise au point au laboratoire [21], la mesure de la taille du réservoir d'hydrogène sur des solides est déterminée par une méthode dynamique d'extraction de l'hydrogène. Plus précisément, cette technique consiste dans un premier temps à traiter un catalyseur sous  $H_2$  à une température adéquate puis à mesurer l'activité d'hydrogénation de la molécule d'isoprène (methyl-2 but-1,3-diène) sous flux d'hélium, en absence de dihydrogène dans la phase gaz.

Une quantité précise de catalyseur, déposé sur un fritté de microréacteur subit tout d'abord un traitement in-situ sous un flux de dihydrogène ( $2 \text{ l. h}^{-1}$ ) à pression atmosphérique pendant 12 heures. Les températures de traitement efficaces sont choisies en fonction de la nature du solide à perdre ses espèces oxygène du réseau, c'est à dire en fonction de sa capacité à créer des lacunes anioniques, étudiée précédemment par ATG sous  $H_2$ .

Lorsque le traitement sous  $H_2$  est achevé, et que la température du catalyseur est stabilisée à  $150^\circ\text{C}$ , 7 torr d'isoprène sont additionnés au flux de dihydrogène qui n'a jamais été coupé. A ce stade, un prélèvement de gaz permet de contrôler la faculté du solide à hydrogéner le diène sous  $H_2$ . Le remplacement du flux d'hydrogène par de l'hélium correspond au début de la mesure de la taille de réservoir d'hydrogène, après élimination de  $H_2$  gaz. Ainsi, par l'intermédiaire de prélèvements réguliers de gaz en sortie de réacteur, la décroissance de l'activité d'hydrogénation du catalyseur traité préalablement sous  $H_2$  est suivie en fonction du temps jusqu'à l'épuisement complet des espèces hydrogène  $H^*$  réactives et extractibles, incorporées pendant la préréduction sous  $H_2$ . Les espèces dosées sont notées  $H^*$ , car l'étude ne porte pas sur la charge exacte de l'atome d'hydrogène. Les gaz prélevés au temps  $t$  sont analysés par chromatographie gazeuse, l'exploitation des résultats permet de déterminer à la fois l'activité d'hydrogénation et les sélectivités respectives des différents produits d'hydrogénation de l'isoprène. On peut définir ensuite l'activité d'hydrogénation

relative au temps  $t$  par :  $HYD_{rel.} = \frac{HYD_t}{HYD_0}$  avec  $HYD_t$  et  $HYD_0$  correspondant respectivement à l'activité d'hydrogénation au temps  $t$  et au temps initial.

Un exemple de décroissance d'activité d'hydrogénation relative en fonction du temps de consommation des espèces hydrogène  $H^*$  est reporté sur la Figure IV- 6. L'intégration de cette courbe permet d'accéder à la *concentration en espèces hydrogène  $H^*$  stockées lors du traitement sous  $H_2$  et extractibles par hydrogénation du diène.*



*Figure IV- 6 : Activité d'hydrogénation relative mesurée à 150°C sous flux d'isoprène et d'hélium en fonction du temps sur le composé  $CeNi_{0.2}O_y$ , réduit à 300°C sous  $H_2$ .*

#### **IV - B - 2 - 2. Capacité de stockage de l'hydrogène $H^*$ mesurée sur différents systèmes catalytiques**

La capacité des systèmes binaires Ce-M-O (M = nickel ou cuivre) à insérer de l'hydrogène lors de l'étape de réduction sous  $H_2$  a été étudiée par cette méthode de dosage. Les tailles de réservoirs, déterminées après traitement sous  $H_2$  à 250°C pour les catalyseurs  $CeNi_xO_y$  et à 100°C pour le solide  $CeCu_{0.5}O_y$ , sont répertoriées dans le Tableau IV- 2. Les concentrations en espèces hydrogène  $H^*$  mesurées dans les oxydes simples  $CeO_2$  et  $NiO$  sont celles proposées dans la littérature [53].

**Tableau IV- 2 : Concentration  $H^*$  stockée pendant le traitement sous  $H_2$  ( $T_T$ ) dans les oxydes :  $CeNi_xO_y$  ( $x = 0,2; 0,5$  et  $0,7$ ); \*  $CeO_2$  \*  $NiO$  et \*  $CuO$  [53].**

Catalyseur	$T_T$ (°C)	$H^*.10^3$ (mol. g <sup>-1</sup> )	H/Ce
$CeNi_{0,2}O_y$	250	19.8	3.7
$CeNi_{0,5}O_y$	250	19.5	4.1
$CeNi_{0,7}O_y$	250	29.5	6.6
$CeCu_{0,5}O_y$	100	11.8	2.5
* $CeO_2$	300	0	/
* $NiO$	300	11.0	/
* $CuO$	150	0	/

Les rapports atomiques H/Ce sont calculés en considérant que la masse molaire M des composés binaires vaut :  $M_{Ce} + x M_{Ni} + (2+x) M_O$ .

Contrairement à l'oxyde de nickel, aucun réservoir d'hydrogène n'a pu être déterminé sur les oxydes simples  $CeO_2$  et  $CuO$ , soit parce qu'ils ne possèdent pas les sites superficiels capables d'hydrogéner la molécule d'isoprène, soit parce que ces solides ne sont pas capables de stocker l'hydrogène. Mais il a été vu dans la littérature que ce n'est pas le cas de la cérine, contrairement au cuivre métal qui ne chimisorbe pas l'hydrogène [61].

Si les capacités à stocker de l'hydrogène sont pratiquement équivalentes pour les solides  $CeNi_{0,2}O_y$  et  $CeNi_{0,5}O_y$ , on enregistre en revanche une concentration en espèces  $H^*$  nettement plus élevée pour le catalyseur  $CeNi_{0,7}O_y$ . L'oxyde de nickel seul étant réservoir d'hydrogène, cette constatation peut être en partie justifiée par une présence plus nombreuse de gros agrégats de  $NiO$ , observée en DRX. A titre comparatif, le Tableau IV- 3 rassemble les concentrations en espèces hydrogène  $H^*$  mesurées sur d'autres systèmes catalytiques déjà étudiés au laboratoire.

**Tableau IV- 3 : Concentration  $H^*$  stockée à différentes températures de traitement sous  $H_2$  pour divers catalyseurs oxydes ou sulfures.**

Catalyseur	$T_T$ (°C)	$H^*.10^3$ (mol. g <sup>-1</sup> )	Référence
<b>Cu-Cr-O</b>	150	13	[26]
<b>Cu-Al-O</b>	300	7.2	[26]
<b>MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	700	1.6	[24]

Ainsi, l'analyse des tailles de réservoir d'hydrogène pour les différents systèmes regroupés dans les deux tableaux précédents met en évidence, pour les catalyseurs à base de cérium, une capacité à incorporer des quantités d'hydrogène nettement plus importantes.

De plus, il apparaît que la température de traitement sous  $H_2$  autorisant le stockage de  $H^*$  dépende de la nature du catalyseur étudié. A titre d'exemple, les oxydes mixtes à base de cérium et de nickel ou de cuivre ont des formulations catalytiques favorables à l'obtention de bons réservoirs d'hydrogène à des températures de traitement sous  $H_2$  modérées ( $100^\circ C - 400^\circ C$ ), tandis que les systèmes à base de molybdène supportés semblent nécessiter des températures de réduction nettement plus élevées. Cette constatation se justifie en partie par la différence de réductibilité des cations métalliques des solides, elle-même à l'origine d'écarts en température permettant la création de lacunes anioniques et l'insertion d'hydrogène. L'influence de la température de traitement sous  $H_2$  sur la taille du réservoir d'hydrogène dans les systèmes catalytiques fait l'objet de l'étude suivante.

#### **IV - B - 3. Effet de la température de traitement sous $H_2$ sur la capacité de stockage $H^*$ des catalyseurs testés en O.D.H. du propane**

La réaction de déshydrogénation oxydante du propane nécessitant l'arrachement de deux atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure, il nous a semblé essentiel de vérifier l'aptitude des catalyseurs, actifs en O.D.H. du propane entre  $250$  et  $500^\circ C$ , à être réservoirs d'hydrogène dans cette même gamme de température. Ainsi, l'étude suivante porte sur des catalyseurs déjà testés en O.D.H. du propane dans le chapitre II, en l'occurrence les systèmes catalytiques supportés ( $V_2O_5/TiO_2$ ,  $MoO_3/\gamma Al_2O_3$  et  $NiMoO_x/\gamma Al_2O_3$ ) et les systèmes massiques mixtes à base de cérium ( $CeM_xO_y$  avec  $M = Cu$  ou  $Ni$ ).

#### IV - B - 3 - 1. Les systèmes catalytiques supportés.

L'évolution de la quantité d'espèces hydrogène  $H^*$  extractibles et réactives déterminée sur les catalyseurs  $(V_2O_5/TiO_2)SG$ ,  $MoO_3/\gamma Al_2O_3$  et  $NiMoO_x/\gamma Al_2O_3$  en fonction de la température de prétraitement sous  $H_2$  est représentée sur la Figure IV- 7.

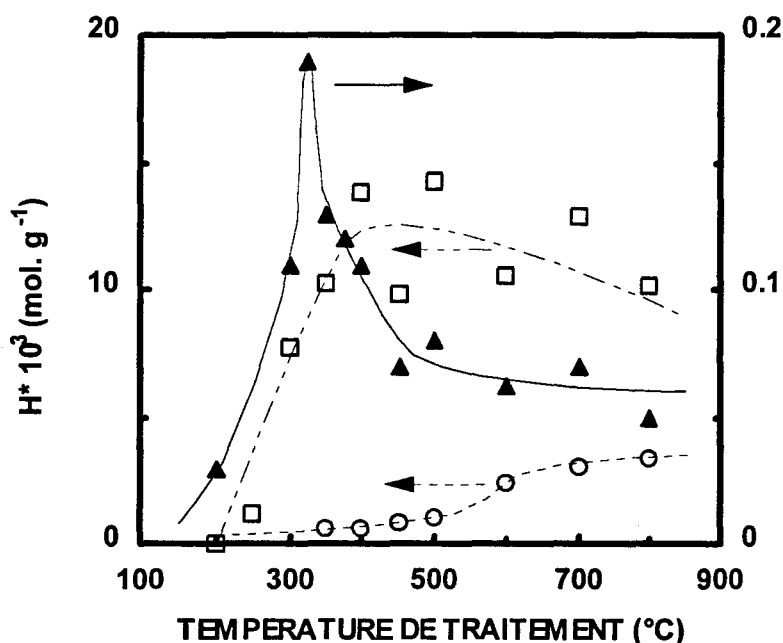


Figure IV- 7 : Concentration en espèces  $H^*$  insérée en fonction de la température de traitement sous  $H_2$  pour les solides :

$(V_2O_5/TiO_2)SG$  ( $\blacktriangle$ ),  $NiMoO_x/\gamma Al_2O_3$  ( $\square$ ) et  $MoO_3/\gamma Al_2O_3$  ( $\circ$ ).

Parmi les catalyseurs supportés étudiés, le catalyseur  $NiMoO_x/\gamma Al_2O_3$  est le plus gros réservoir d'hydrogène quelque soit la température de traitement ( $T_T$ ). Un optimum d'espèces hydrogène insérées ( $13 \cdot 10^{-3}$  mol  $H^* g^{-1}$ ) est mesuré pour des températures sous  $H_2$  comprises entre 400 et 500°C. La taille du réservoir d'hydrogène mesuré sur le système  $MoO_3/\gamma Al_2O_3$  croît lorsque la température  $T_T$  sous  $H_2$  augmente et pour  $T_T$  égal à 350°C une concentration de  $0,7 \cdot 10^{-3}$  mol  $H^* g^{-1}$  est obtenue. Le système  $(V_2O_5/TiO_2)SG$  présente, quant à lui, des quantités d'espèces hydrogène insérées beaucoup plus faibles comparativement aux deux autres oxydes supportés. Une quantité maximale d'espèces hydrogène  $H^*$  égale à  $0,2 \cdot 10^{-3}$  mol  $H^* g^{-1}$  est déterminée pour  $T_T$  égal à 325°C.

L'intérêt principal de cette étude est de montrer que les différentes formulations catalytiques  $\text{NiMoO}_x/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2)\text{SG}$  actives en O.D.H. du  $\text{C}_3\text{H}_8$  entre  $200^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  (cf chapitre 2) sont capables d'accepter des espèces hydrogène sur toute cette gamme de températures. Bien évidemment, il n'existe aucune relation simple et directe qui relie la taille du réservoir avec les performances catalytiques, que ce soit dans les réactions d'oxydation ou d'hydrogénation. Le stockage d'espèces  $\text{H}^*$  fait intervenir aussi bien des phénomènes de surface que de masse, contrairement à l'activité catalytique qui ne dépend que de l'existence de sites localisés en surface. En outre, les sites interagissant avec la molécule de propane sont probablement plus spécifiques que ceux interagissant avec la molécule d'hydrogène.

Enfin, sachant que les catalyseurs supportés ( $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiMoO}_x/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ) testés en O.D.H. du propane n'ont pas donné les meilleurs résultats catalytiques, la suite de notre étude sera par conséquent consacrée aux systèmes catalytiques massiques à base de cérium.

#### *IV - B - 3 - 2. Systèmes catalytiques massiques à base de cérium*

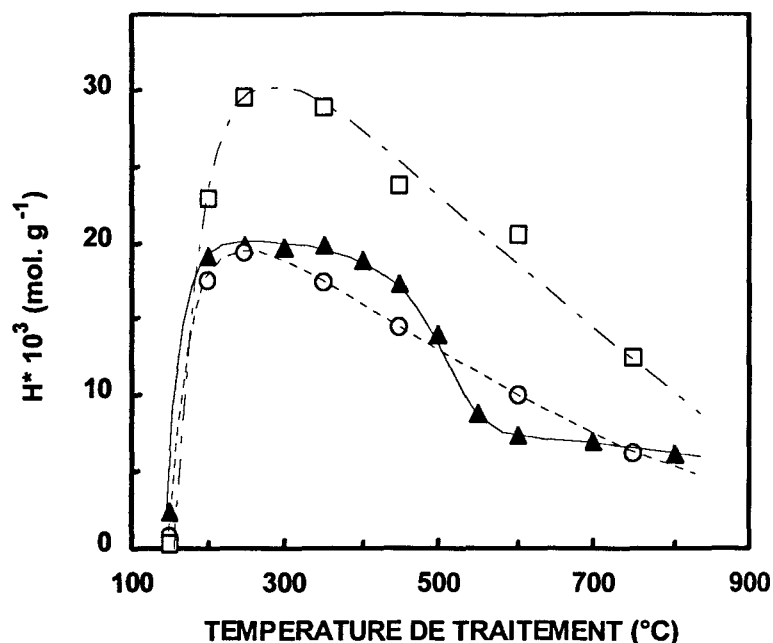
##### **A) Catalyseurs $\text{CeNi}_x\text{O}_y$**

L'évolution de la taille du réservoir d'hydrogène mesurée sur les solides  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  ( $x = 0,2; 0,5$  et  $0,7$ ) en fonction de la température de traitement sous  $\text{H}_2$  est présentée Figure IV-8.

Jusqu'à  $250^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$ , la même allure de courbe est obtenue pour les trois teneurs en nickel étudiées. En effet, un réservoir d'hydrogène commence à être détecté à partir d'une température de traitement sous  $\text{H}_2$  ( $T_T$ ) égale à  $150^\circ\text{C}$  et sa taille augmente très rapidement pour être maximale pour  $T_T$  égale à  $250^\circ\text{C}$  :

- $\text{CeNi}_{0,2}\text{O}_y$  :  $19,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}^* \text{ g}^{-1}$
- $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$  :  $19,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}^* \text{ g}^{-1}$
- $\text{CeNi}_{0,7}\text{O}_y$  :  $29,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}^* \text{ g}^{-1}$





*Figure IV- 8 : Concentration en espèces H\* insérée en fonction de la température de traitement sous H<sub>2</sub> pour les solides : CeNi<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub> (▲), CeNi<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub> (○) et CeNi<sub>0.7</sub>O<sub>y</sub> (□).*

Au delà de cette température de traitement (250°C), la concentration en espèces hydrogène H\* mesurée dans les solides CeNi<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub> et CeNi<sub>0.7</sub>O<sub>y</sub> décroît continuellement. En ce qui concerne l'échantillon CeNi<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub>, cette capacité demeure optimale dans l'intervalle de températures compris entre 250°C et 350°C puis chute brutalement de 350°C à 500°C. Ensuite, pour des températures supérieures à 500°C sous H<sub>2</sub>, la taille du réservoir mesurée dans l'échantillon CeNi<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub> se stabilise. Par conséquent, ces résultats montrent clairement que les températures utilisées lors du test catalytique de déshydrogénation oxydante du propane (200°C-500°C), pour l'étude des composés CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, coïncident avec leur capacité à emmagasiner de grandes quantités d'espèces hydrogène H\*.

#### B) Catalyseurs CeCu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

Nous avons reporté, sur la Figure IV- 9, les variations de concentration en espèces hydrogène H\* mesurée en fonction de la température de traitement sous H<sub>2</sub> sur les catalyseurs CeCu<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub> et CeCu<sub>1</sub>O<sub>y</sub>.

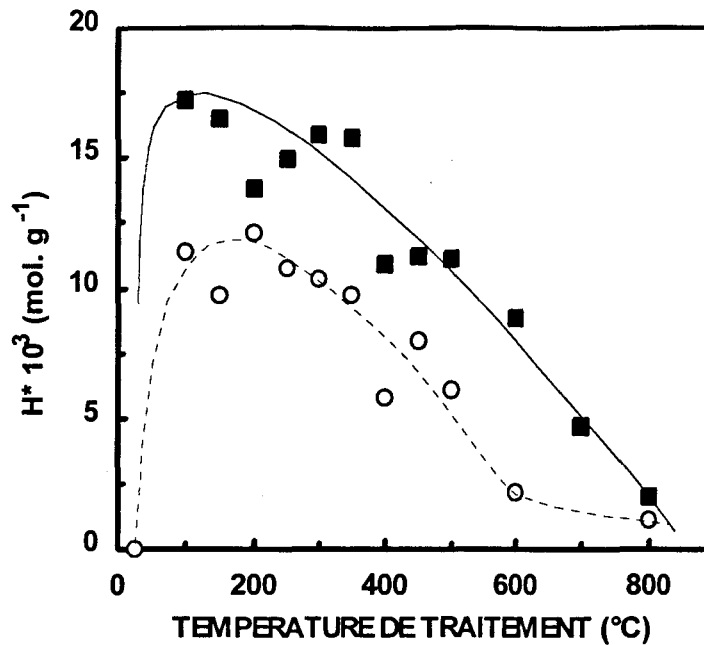


Figure IV- 9 : Concentration en espèces  $H^*$  insérée en fonction de la température de traitement sous  $H_2$  pour les solides :  $\text{CeCu}_{0,5}\text{O}_y$  (○) et  $\text{CeCu}_1\text{O}_y$  (■).

L'évolution des tailles des réservoirs met en évidence deux zones principales centrées aux alentours de 150°C sous  $H_2$ . La plus forte concentration en espèces  $H^*$  est mesurée sur le solide  $\text{CeCu}_1\text{O}_y$  à  $T_T$  égal à 150°C et vaut  $17 \cdot 10^{-3} \text{ mol } H^* \text{ g}^{-1}$ . En effet, cette température correspond à l'optimum d'espèces hydrogène  $H^*$  incorporables et extractibles dans les catalyseurs  $\text{CeCu}_{0,5}\text{O}_y$  et  $\text{CeCu}_1\text{O}_y$ . Ensuite, l'augmentation de la température de traitement engendre globalement un effet néfaste sur les quantités d'espèces hydrogène pouvant être stockées dans ces solides.

#### IV - B - 3 - 3. Discussion

Ainsi, les catalyseurs Ce-M-O sont capables d'emmagasiner des quantités d'espèces hydrogène  $H^*$  importantes pour des températures sous  $H_2$  relativement basses :

- 200°C pour les solides  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  ( $0,2 \leq x \leq 0,7$ )
- 100°C pour les solides  $\text{CeCu}_x\text{O}_y$  ( $x = 0,5$  et 1)

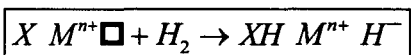
Il est important de signaler qu'il n'a pas été mesuré de réservoir d'hydrogène sur le solide  $\text{CeCu}_{0,5}\text{O}_y$  traité sous  $\text{H}_2$  à température ambiante (cf Figure IV- 9). Ainsi, les espèces hydrogène  $\text{H}^*$  sont différentes des espèces hydrogène initialement présentes dans les groupements hydroxyles du solide.

L'analyse thermogravimétrique sous  $\text{H}_2$  enregistre des pertes de masse importantes à environ  $200^\circ\text{C}$  pour les systèmes  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  et dès  $120^\circ\text{C}$  pour le solide  $\text{CeCu}_{0,5}\text{O}_y$ . Cette diminution du pourcentage massique s'explique par la réduction des cations  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$  des solides, entraînant de ce fait le départ d'espèces oxygène du réseau ainsi que la formation de lacunes anioniques. Cependant, de faibles décalages en température sont constatés entre le processus de création de lacunes anioniques déterminé par ATG sous  $\text{H}_2$  et celui du stockage des espèces hydrogène  $\text{H}^*$ . Ces écarts peuvent être en partie justifiés par des conditions expérimentales de traitement sous  $\text{H}_2$  différentes. En effet, un processus dynamique ( $70^\circ\text{C h}^{-1}$ ) est employé lors des expériences d'ATG, tandis qu'un traitement isotherme d'une nuit est appliqué pour la détermination du réservoir d'hydrogène.

Par conséquent, il ressort de cette étude que la capacité des catalyseurs Ce-M-O (avec  $M = \text{Ni}$  ou  $\text{Cu}$ ) à insérer de l'hydrogène est fortement liée à la faculté des solides à créer des lacunes anioniques d'oxygène dans le réseau du solide. Ce concept, déjà proposé par K. Otsuka et *coll.*, sur des composés à base de cérine [44] a été également observé dans de nombreux travaux réalisés au laboratoire sur des catalyseurs oxydes ou sulfures métalliques [21-27].

Au laboratoire, des études mécanistiques effectuées sur des chromites de cuivre ont établi que la première espèce hydrogène introduite dans le diène lors de la réaction d'hydrogénation est une espèce hydrure  $\text{H}^-$  provenant du solide [62]. Il a donc été proposé que l'hydrogénation du diène sous flux d'hélium s'effectue de la même manière avec insertion d'une espèce hydrure dans le diène, suivie de l'incorporation d'une espèce protonique  $\text{H}^+$  appartenant aux groupements hydroxyles du solide [21]. En d'autres termes, la concentration en espèces hydrogène  $\text{H}^*$  insérée lors du traitement sous hydrogène correspond à 50 % d'espèces de type hydrure  $\text{H}^-$  et 50 % d'espèces de type protonique  $\text{H}^+$ .

Pour ce faire, le processus d'incorporation de l'hydrogène pendant le traitement sous  $H_2$  dans le solide fait intervenir une dissociation hétérolytique de la molécule de  $H_2$ . L'espèce hydrure se localise dans une lacune anionique d'oxygène, tandis que le proton réagit avec  $O^{2-}$  pour former un groupement hydroxyle  $OH^-$  selon l'équation suivante, qui a déjà été proposée pour les oxydes et sulfures métalliques [26,27] :



avec  $X = O^{2-}$  ou  $S^{2-}$  et  $M^{n+} = Cu^+, Mo^{n+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}$  [26,27]

#### IV - B - 4. Evolution de la distribution des produits hydrogénés dans les solides $CeM_xO_y$ (M = Ni ou Cu).

L'activité d'hydrogénation de l'isoprène mesurée sous flux d'hélium tient compte des quatre produits hydrogénés susceptibles de se former lors de la réaction qui sont :

- l'isopentane  $\Leftrightarrow$  *double hydrogénation.*
- le méthyl-2 but-2-ène (2MB2)  $\Leftrightarrow$  *monohydrogénation et isomérisation.*
- le méthyl-2 but-1-ène (2MB1)  $\Leftrightarrow$  *monohydrogénation.*
- le méthyl-3 but-1-ène (3MB1)  $\Leftrightarrow$  *monohydrogénation.*

La distribution des produits issus de l'hydrogénation de l'isoprène à  $150^\circ C$  sous hélium a été analysée sur les différents composés Ce-M-O préalablement traités sous  $H_2$  in situ. A titre d'exemple, la Figure IV- 10 et la Figure IV- 11 présentent l'évolution des sélectivités en fonction du temps de consommation des espèces  $H^*$  des échantillons  $CeNi_{0.5}O_y$  et  $CeCu_{0.5}O_y$ . Les autres solides des séries  $CeM_xO_y$  (M= Ni ou Cu) présentent des comportements très similaires à ceux obtenus sur les catalyseurs  $CeNi_{0.5}O_y$  et  $CeCu_{0.5}O_y$ .

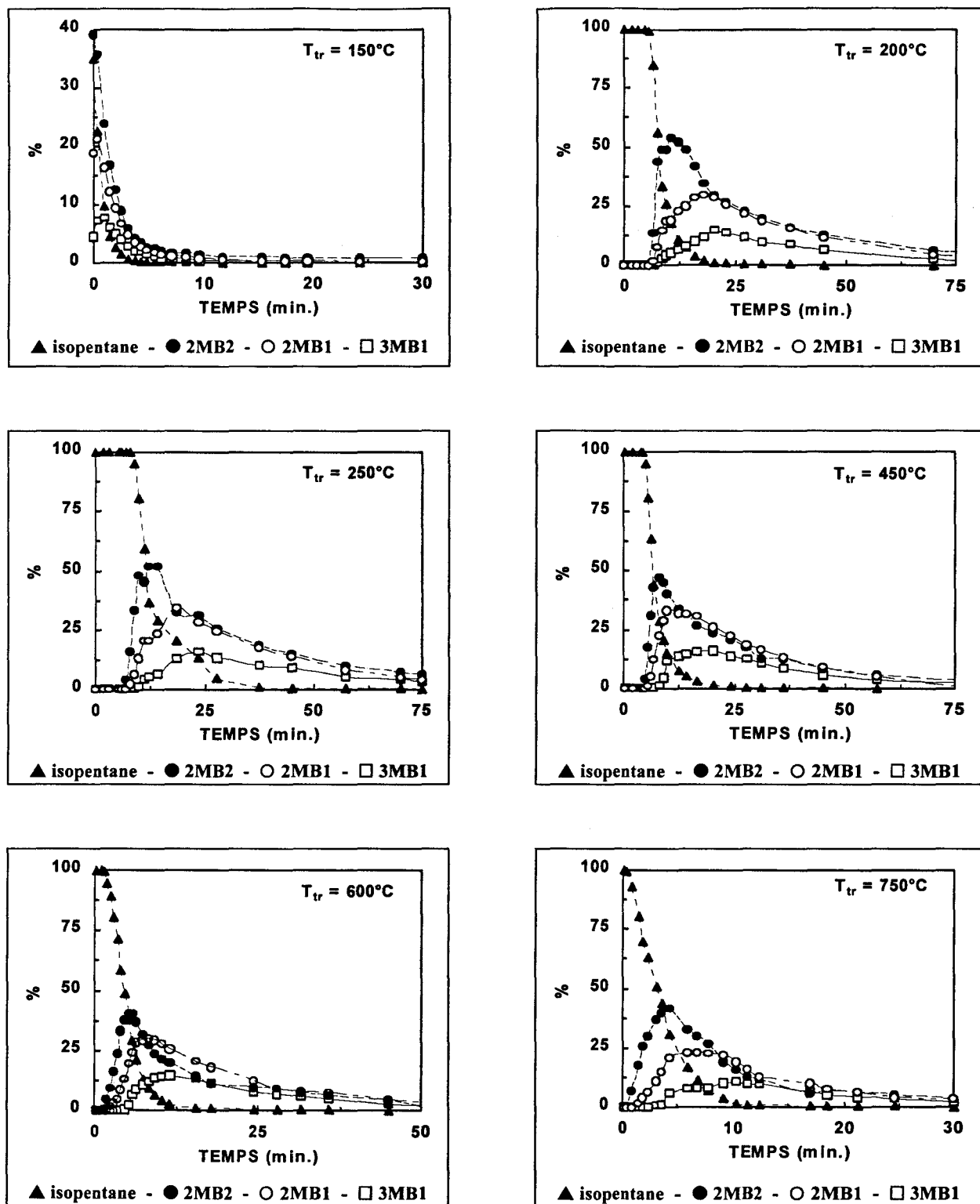


Figure IV- 10 : Distribution des produits issus de l'hydrogénation de l'isoprène sous flux d'hélium obtenue à  $150^\circ\text{C}$  sur le catalyseur  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  préalablement traité sous  $\text{H}_2$  à  $150^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ .

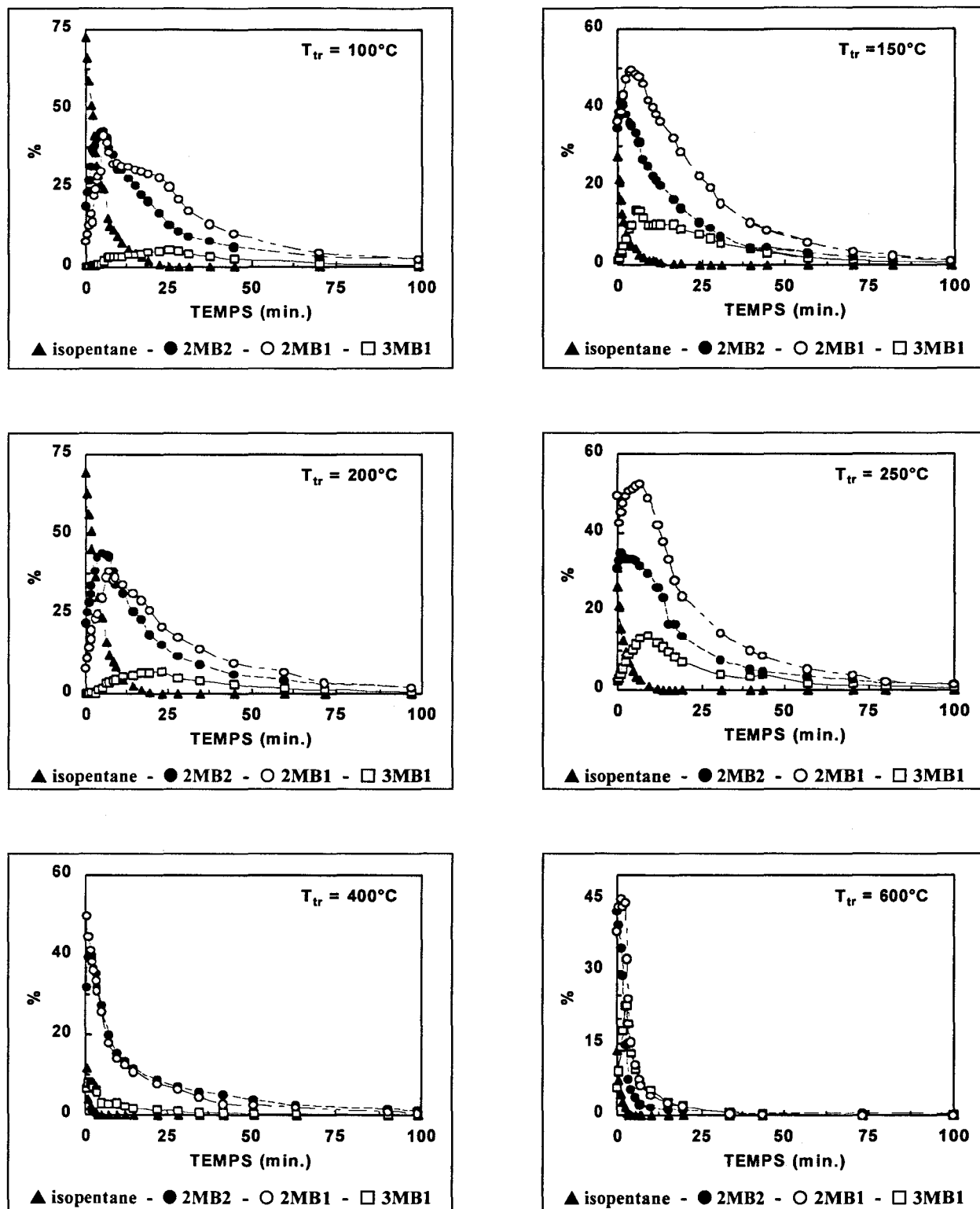


Figure IV- 11: Distribution des produits issus de l'hydrogénation de l'isoprène sous flux d'hélium obtenue à  $150^{\circ}\text{C}$  sur le catalyseur  $\text{CeCu}_{0.5}\text{O}_y$ , préalablement traité sous  $\text{H}_2$  à  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$ .

#### *IV - B - 4 - 1. Analyse des sélectivités obtenues sur le composé $CeNi_{0.5}O_y$*

Excepté à la température de traitement  $T_T$  égale à 150°C sous  $H_2$ , l'isopentane est l'unique produit d'hydrogénation détecté à l'instant initial. D'ailleurs, celui-ci reste le produit majoritaire pendant les premières minutes. Cette durée est fonction de la température de traitement sous  $H_2$ . Ensuite, c'est la formation de 2MB2 qui passe par un maximum au bout de quelques minutes. Puis, la décroissance de la sélectivité en 2MB2 s'effectue au profit de la formation des produits monohydrogénés, qui atteignent successivement leur optimum suivant l'ordre : 2MB1 - 3MB1.

#### *IV - B - 4 - 2. Analyse des sélectivités obtenues sur le composé $CeCu_{0.5}O_y$*

Contrairement au solide de la série  $CeNi_xO_y$ , les sélectivités mesurées sur le solide  $CeCu_{0.5}O_y$  mettent en évidence à l'instant initial des distributions en produits d'hydrogénation qui fluctuent sensiblement en fonction de la température de traitement sous  $H_2$ . En outre, il est intéressant de remarquer que la sélectivité en isopentane n'atteint jamais 100 %. En effet, jusqu'à une température  $T_T$  égale à 400°C, les produits initiaux majoritaires alternent régulièrement entre l'isopentane et le 2MB1, tandis que des températures  $T_T$  plus élevées favorisent la formation de 2MB2. Mais, quelque soit la température sous  $H_2$  considérée, l'ordre d'apparition des maxima des différents produits d'hydrogénation obtenus sur le composé  $CeCu_{0.5}O_y$  respecte également de manière globale la séquence suivante : *isopentane*  $\Leftrightarrow$  2MB2  $\Leftrightarrow$  2MB1  $\Leftrightarrow$  3MB1.

#### *IV - B - 4 - 3. Discussion sur la distribution des produits hydrogénés en fonction de la consommation des espèces hydrogène $H^*$ .*

L'évolution des sélectivités au fur et à mesure de l'épuisement des espèces  $H^*$  est en accord avec de précédents travaux du laboratoire réalisés sur des oxydes ou sulfures métalliques [26,27]. Selon le modèle de Siegel [63], la réaction d'hydrogénation d'un diène s'active sur un site isolé qui comporte 3 insaturations de coordination ( $^3M$ ), tandis que l'isomérisation est liée à un site à 2 insaturations de coordination ( $^2M$ ). Au laboratoire, la modélisation des sites d'hydrogénation a été étendue préférentiellement à un ensemble de

cations. En effet, il a été montré, sur divers systèmes oxydes ou sulfures métalliques, que la probabilité de former des lacunes communes à plusieurs cations est élevée [64]. Un site actif noté  $^xM - ^yM'$  a été proposé, constitué d'au moins deux cations  $M$  et  $M'$  (identiques ou différents) et *disposant d'un nombre spécifique d'insaturation de coordination sur chaque cation* (respectivement  $x$  insaturations par rapport à  $M$  et  $y$  par rapport à  $M'$ ) [21,24-27,64]. Bien évidemment, ce site est également apte à recevoir des espèces hydrogène  $H^*$  réactives dans les réactions d'hydrogénation ou d'isomérisation des diènes. Le degré d'insaturation des cations métalliques appartenant au site  $^xM - ^yM'$  oriente préférentiellement la sélectivité des produits. Basés sur les réactions élémentaires (*hydrogénation* :  $^3M$  et *isomérisation* :  $^2M$ ), les différents produits issus de l'hydrogénation de l'isoprène sont obtenus sur des sites qui correspondent à des combinaisons spécifiques (cf Tableau IV- 4.).

*Tableau IV- 4 : Correspondance entre sites actifs et produits issus de la réaction d'hydrogénation de l'isoprène.*

Sites	$^3M - ^3M'$	$^3M - ^2M'$	$^3M - ^1M'$ ou $^3M - ^0M'$	
produits	isopentane	2MB2	2MB1	3MB1

Le mélange sous  $H_2$  et isoprène à  $150^\circ C$  permet le maintien des degrés d'insaturation les plus élevés suivant les solides et créés lors du traitement préalable sous  $H_2$ . Ceux-ci sont fonction de la nature du solide, mais également de la température de traitement. Ainsi, la proportion entre les différents sites  $^xM - ^yM'$ , susceptibles de coexister, reste stable en régime sous  $H_2$  et isoprène. En effet, la dissociation hétérolytique de l'hydrogène moléculaire régénère rapidement les espèces  $H^*$  du solide qui ont été consommées pour hydrogéner le diène.

Par contre sous flux d'hélium, la consommation des espèces  $H^*$  ( $H^-$ ,  $H^+$ ) lors de l'hydrogénation du diène met en évidence des diminutions successives des degrés d'insaturation des sites hydrogénants. Ce phénomène est attribué au réarrangement interne du solide par diffusion des espèces  $H^-$  et  $H^+$  (sous forme de groupements  $OH^-$ ). En effet, il a été montré au laboratoire que lorsque l'espèce  $H^+$  du groupe  $OH^-$  est consommée, l'espèce oxygène  $O^{2-}$  reste dans la lacune anionique, faisant chuter le nombre d'insaturations de coordination du site. Par conséquent, au fur et à mesure de l'épuisement des espèces  $H^*$ , la



migration des groupements hydroxyles bloque progressivement les insaturations de coordination des sites  $^3M - ^3M'$ , qui se transforment ainsi successivement en sites  $^3M - ^2M'$ ,  $^3M - ^1M'$  et finalement en sites  $^3M - ^0M'$  [21,23]. Par conséquent, les catalyseurs Ce-M-O réservoirs d'hydrogène (avec  $M = Cu$  ou  $Ni$ ) présentent des propriétés importantes de diffusion des espèces  $H^+$  et des groupements  $OH^+$ .

*Nature des sites hydrogénants des systèmes  $CeNi_{0.5}O_y$  et  $CeCu_{0.5}O_y$  traités sous  $H_2$  :*

Après traitement préalable à  $150^\circ C$  sous  $H_2$ , l'hydrogénation de l'isoprène sous flux d'hélium sur le composé  $CeNi_{0.5}O_y$  entraîne uniquement la formation de 2MB2 et de 2MB1 en proportion quasi identique. Ainsi, cette température sous  $H_2$  n'est pas suffisante pour obtenir le maximum d'insaturations sur chaque cation, car ces deux produits d'hydrogénation sont attribués à des sites insaturés du type  $^3M - ^yM'$  pour lesquels  $y$  est compris entre 0 et 2. L'analyse de la distribution au temps initial sous flux d'hélium montre l'aptitude du solide  $CeNi_{0.5}O_y$  à produire exclusivement de l'isopentane à partir d'un traitement  $T_T$  de  $200^\circ C$ . Et, ce produit issu d'une double hydrogénation de l'isoprène est attribué à la présence de sites du type  $^3M - ^3M'$  comportant 3 insaturations de coordination sur chacun de leurs cations. Etant donné que la cérine seule n'est pas hydrogénante, il est nécessaire qu'au moins un des cations du site doublement hydrogénant  $^3M - ^3M'$  soit un atome de nickel, dont l'activité en hydrogénation est bien connue au laboratoire [19,53,60]. En outre, sachant que le cérium a priori ne peut pas posséder un degré d'insaturation aussi élevé que le nickel mais qu'en présence l'un de l'autre, le nickel peut avoir une influence sur le comportement du cérium, la deuxième espèce cationique du site d'hydrogénation peut être assimilée soit à du cérium soit à du nickel.

Quant au solide à base de cuivre, celui-ci se révèle beaucoup plus sélectif vis à vis de la monohydrogénation. En effet quelque soit la température sous  $H_2$  considérée, trois produits d'hydrogénation (isopentane, 2MB2 et 2MB1) sont initialement détectés. Des fluctuations importantes sont observées à l'instant initial en fonction de la température de traitement sous  $H_2$ . Or, comme aucun des deux solides  $CeO_2$  et  $CuO$  n'est hydrogénant à cette température [53], les interactions entre le cuivre et le cérium semblent essentielles. Ainsi, la participation de deux espèces cationiques différentes (cuivre et cérium) est fortement privilégiée dans la constitution des sites hydrogénants de surface pour le composé  $CeCu_{0.5}O_y$ .

Bien évidemment, il est délicat de comparer directement les effets du traitement sous  $H_2$  par rapport à ceux engendrés sous mélange oxydo-réducteur en O.D.H. du propane. En effet, même si le catalyseur travaille dans un état partiellement réduit sous mélange réactionnel, le solide offre probablement un panel assez large de degrés d'insaturation en fonction de la température de test. Cependant par analogie aux résultats obtenus sous  $H_2$ , on peut suspecter, en O.D.H. du propane, que les systèmes  $CeNi_xO_y$  possèdent une meilleure aptitude à créer des insaturations de coordination par rapport au solide  $CeCu_{0.5}O_y$ .

## IV - C. PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES SYSTEMES BINAIRES Ce-Ni-O

### IV - C - 1. Généralités sur les catalyseurs oxydes

Les oxydes de métaux de transition constituent une famille très vaste et très variée de catalyseurs actifs dans diverses réactions d'oxydation sélective de substrats organiques [65]. Les ions de métaux de transitions étant susceptibles d'exister dans des états de valence variables, leurs oxydes peuvent être assimilés à des systèmes redox : - oxydation du substrat organique par les espèces oxygène du réseau et réduction de  $O_2$  gazeux pour régénérer la capacité oxydante du catalyseur. Ce mécanisme sous-entend implicitement que le catalyseur solide possède des propriétés redox et acido-basiques spécifiques à chaque étape du processus catalytique (cf partie I-B-1). Ainsi, dans le cadre d'une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels d'oxydation sélective, l'évaluation des propriétés acido-basiques superficielles des catalyseurs se révèle tout à fait appropriée. A cet effet, les nombreux travaux récemment publiés sont significatifs de l'intérêt accordé à ce facteur [10,30-35].

La description complète des propriétés de surface exige la détermination en amont de la nature, et de la force des sites acides et basiques. Parmi les nombreuses définitions de l'acidité et de la basicité, les définitions de Brönsted, Lewis et Pearson sont celles qui s'appliquent le mieux au cas des surfaces des solides. Les sites acides présentent souvent un déficit électronique et peuvent être, entre autre, des cations métalliques présentant une ou plusieurs insaturations de coordination. Quant aux sites basiques, ils correspondent généralement aux espèces  $O^{2-}$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ... [29].

Pour déterminer la nature et évaluer la force des sites acido-basiques superficiels des catalyseurs solides, diverses méthodes physico-chimiques peuvent être utilisées :

- méthode de titrage par les indicateurs de Hammett et de Deno [66].
- adsorption de molécules sondes [10,30-33].

Le choix d'une réaction catalytique particulière permet également de classer les solides en fonction de leur force acide ou de la nature de leurs sites . En effet, l'acidité et la basicité sont deux concepts souvent évoqués pour justifier les propriétés catalytiques des oxydes métalliques. Ainsi, la réaction de déshydratation des alcools nécessite des sites acides de force modérée, tandis que les réactions d'isomérisation des paraffines s'effectuent sur des catalyseurs solides présentant des sites acides forts (par exemple de type zéolitique, zircone sulfatée). Dans le cas de solides basiques, les corrélations entre basicité et activité catalytique sont moins nombreuses et moins évidentes du fait de la bifonctionnalité fréquente des catalyseurs. A titre d'exemple, les réactions de déshydrogénation des alcools en cétones sont citées pour caractériser les solides basiques. Ainsi, la conversion des alcools par déshydrogénation ou par déshydratation constitue à la fois un test d'acidité ou de basicité des solides.

A ce titre, la transformation de l'isopropanol par déshydrogénation pour donner l'acétone, ou par déshydratation pour former le propène est largement utilisée comme réaction test afin d'obtenir des informations sur le caractère acido-basique d'un catalyseur [34,35,67]. Il est souvent proposé que les sites acides des catalyseurs sont responsables de la déshydratation de l'isopropanol alors que les sites acido-basiques et/ou redox sont responsables de la déshydrogénation. En effet, certains auteurs indiquent que la déshydrogénation du propan-2-ol en acétone révèle le caractère basique du solide. Néanmoins, ce résultat est encore sujet à discussion, car l'obtention de l'acétone peut résulter d'un mécanisme redox, particulièrement à basse température [68,69].

#### IV - C - 2. Données bibliographiques sur les composés à base d'oxyde de cérium

Par spectroscopie infrarouge, C. Binet et *coll.* ont étudié l'adsorption de CO sur un solide CeO<sub>2</sub> calciné à 450°C. Ils ont observé la présence d'une bande  $\nu(\text{CO})$  à 2170 cm<sup>-1</sup>, attribuée à l'adsorption de CO sur les sites acides de Lewis, dont la force est intermédiaire entre celle de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de TiO<sub>2</sub>, et celle de MgO [70].

V. R. Choudhary et V. H. Rane [71] ont étudié le caractère acide et basique de nombreux oxydes de terres rares (La, Ce, Sm, Eu, Yb) par thermodésorption de molécules sondes appropriées : NH<sub>3</sub> pour les sites acides et CO<sub>2</sub> pour les sites basiques. Excepté pour l'oxyde La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les pics TPD de NH<sub>3</sub> à basse et haute température sont attribués à la présence sur ces solides de sites acides faibles et forts. En outre, l'évaluation de la quantité de NH<sub>3</sub> chimisorbée à 100°C met en évidence une augmentation du nombre total de sites acides suivant l'ordre : Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ CeO<sub>2</sub> < Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [71]. En ce qui concerne la basicité, l'existence de sites basiques de force variable est mise en évidence sur tous les oxydes étudiés. Le nombre total de sites basiques semble évoluer suivant la séquence : CeO<sub>2</sub> < Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [71].

D. Martin et D. Duprez [72] ont mesuré la concentration superficielle de sites basiques par chimisorption de CO<sub>2</sub> sur divers oxydes. Il a été montré que les composés ZrO<sub>2</sub>, MgO et en particulier CeO<sub>2</sub> présentent le plus grand nombre de sites basiques de surface. De plus selon les auteurs, la plus forte concentration mesurée sur CeO<sub>2</sub> peut peut-être s'expliquer également par un phénomène de réoxydation par CO<sub>2</sub> de sites de la cériine partiellement réduits et associés à des lacunes anioniques.

A. Maitra et *coll.* [73] estiment que la température de décomposition des carbonates, suivie par analyse thermogravimétrique, varie en fonction de la force de la basicité des oxydes de lanthanide. L'évolution des températures de décomposition des différentes terres rares étudiées rejoint globalement la séquence proposée précédemment par V. R. Choudhary [71]. Appliquée aux éléments alcalino-terreux, cette méthode révèle un caractère basique plus prononcé des oxydes de strontium et de baryum comparativement aux oxydes de terre rare [73].

En étudiant la conversion de l'isopropanol, M. I. Zaki et *coll.* [74] stipulent que les fonctions déshydrogénantes et déshydratantes sont toutes les deux corrélées à des paires acide-bases constituées d'ions  $Ce^{4+}$  associés à des espèces  $O^{2-}$  et comportant également des insaturations de coordination.

Finalement, la bibliographie qui concerne le caractère acido-basique des oxydes à base de cérium montre que ces solides possèdent à la fois des sites acides et basiques de force variable.

### IV - C - 3. Conversion de l'isopropanol sur les systèmes binaires Ce-Ni-O

Sachant qu'il existe une relation entre les propriétés acido-basiques d'un solide et ses propriétés catalytiques, l'objectif de cette étude est de participer à la caractérisation des sites actifs (nature et structure) en oxydéshydrogénation du propane. Ainsi, la transformation de l'isopropanol a été étudiée sur les oxydes mixtes  $CeNi_xO_y$  ( $x = 0,2; 0,5$  et  $0,7$ ). A titre de référence, l'étude des oxydes simples NiO et  $CeO_2$  a été également effectuée.

Les conditions expérimentales choisies pour l'étude de la réaction de transformation de l'isopropanol sont présentées dans l'Annexe IV. En résumé, les tests sont réalisés sous flux d'azote et d'isopropanol à pression atmosphérique. La masse de catalyseur Ce-Ni-O engagée est fixée à 0,065 g. L'effet de la température de réaction a été étudié entre 50°C et 400°C, avec un gradient de montée en température fixé à 120°C h<sup>-1</sup>. En outre, le montage offre la possibilité de pouvoir traiter le catalyseur in-situ sous dihydrogène, avant d'effectuer la réaction catalytique.

Les deux produits formés pendant la réaction sont l'acétone, obtenu par déshydrogénation de l'isopropanol et le propène obtenu par déshydratation du réactif.

La première partie de cette étude porte sur l'influence de la température de test et sur l'effet de la teneur en nickel sur les solides testés dans la réaction de conversion de l'isopropanol. La seconde partie présente l'influence du traitement réducteur préalable sous hydrogène des catalyseurs.

#### IV - C - 3 - 1. Détermination de l'état quasi-stationnaire.

La Figure IV- 12 représente à titre d'exemple l'évolution de la conversion de l'isopropanol en fonction de la durée du test pour l'échantillon  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$  à différentes températures réactionnelles. Des résultats tout à fait analogues ont été observés sur les deux autres catalyseurs étudiés ( $\text{CeNi}_{0,2}\text{O}_y$  et  $\text{CeNi}_{0,7}\text{O}_y$ ).

Quelque soit la température considérée, la conversion diminue rapidement durant les premières heures de test, la chute est d'autant plus prononcée que la température de test est basse. Puis après cinq heures de réaction, la stabilisation de la conversion s'amorce et un pseudo-palier est observé au bout de huit heures. Pour la suite de l'étude, les résultats de test seront tous présentés après huit heures de mise en régime permettant ainsi la comparaison entre les différents catalyseurs  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$ .

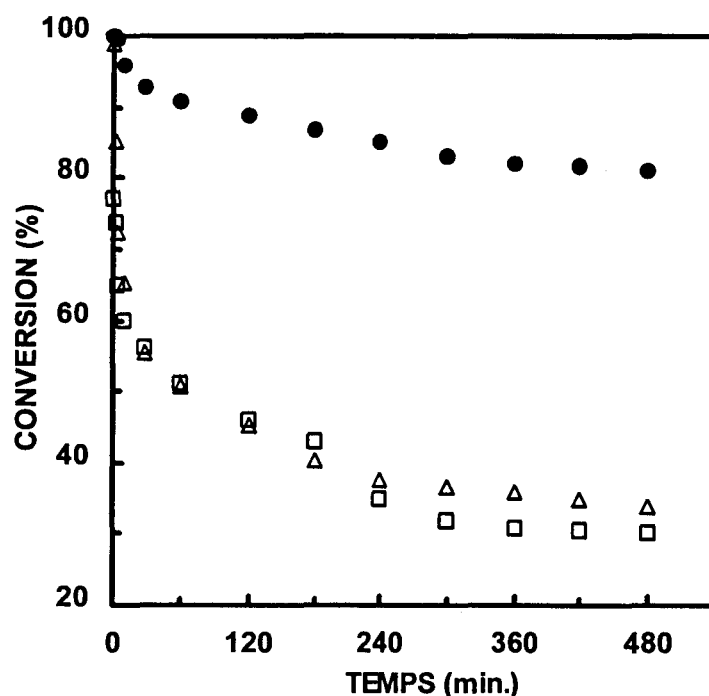


Figure IV- 12 : Conversion de l'isopropanol obtenue sur le catalyseur  $\text{CeNi}_{0,5}\text{O}_y$  en fonction du temps à 200°C (□), 300°C (Δ) et 400°C (●).

### IV - C - 3 - 2. Résultats de tests catalytiques de transformation de l'isopropanol

#### A) Effet sur la conversion

En accord avec les premiers résultats présentés sur la Figure IV- 12, l'élévation de la température entraîne une augmentation de la conversion en isopropanol. L'étude en fonction de la température a été ensuite complétée entre 50°C et 400°C pour les trois échantillons  $CeNi_{0,2}O_y$ ,  $CeNi_{0,5}O_y$  et  $CeNi_{0,7}O_y$  et les résultats obtenus sont reportés sur la Figure IV- 13.

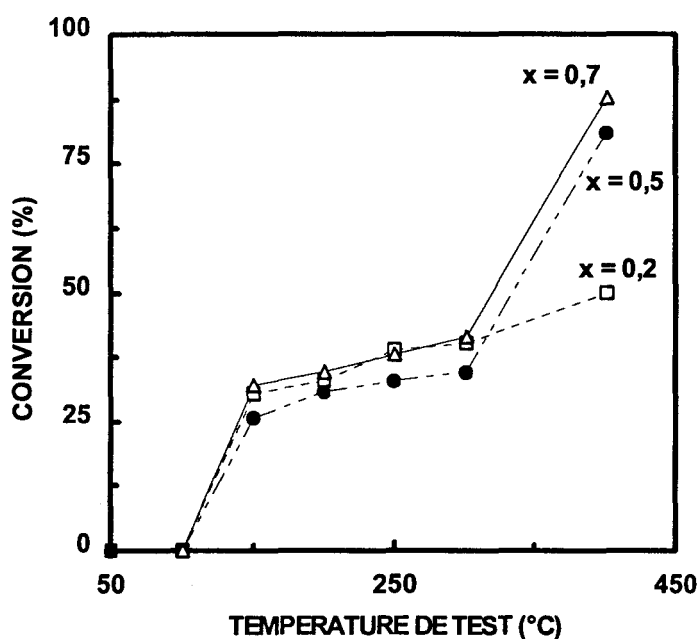


Figure IV- 13 : Effet de la température de réaction sur la conversion de l'isopropanol mesurée sur les catalyseurs  $CeNi_{0,2}O_y$  ( $\square$ ),  $CeNi_{0,5}O_y$  ( $\bullet$ ) et  $CeNi_{0,7}O_y$  ( $\Delta$ ).

Les trois catalyseurs  $CeNi_xO_y$  ( $x = 0,2; 0,5$  et  $0,7$ ) présentent un comportement relativement similaire sous flux d'isopropanol en fonction de la température réactionnelle. Quatre domaines de conversion sont ainsi mis en évidence. Tout d'abord, aucune activité catalytique n'est détectée pour des températures inférieures à 100°C, ce qui signifie que les sites actifs ne sont donc créés que pour des températures supérieures. L'augmentation brutale de la conversion mesurée entre 100 et 150°C, s'atténue ensuite nettement sur une gamme de température d'environ 150°C. Enfin, des températures supérieures à 300°C favorisent à nouveau une hausse de la conversion, d'autant plus marquée pour des teneurs en nickel

croissantes. Par conséquent la distinction entre les différents catalyseurs ne devient effective qu'au delà de 300°C.

### B) Effet sur la sélectivité

La Figure IV- 14 et la Figure IV- 15 présentent respectivement l'évolution des sélectivités en acétone et en propène obtenues dans la réaction de transformation de l'isopropanol en fonction de la température sur les systèmes binaires  $CeNi_xO_y$ ,  $x$  variant de 0,2 à 0,7 et sur les oxydes simples  $CeO_2$  et  $NiO$ .

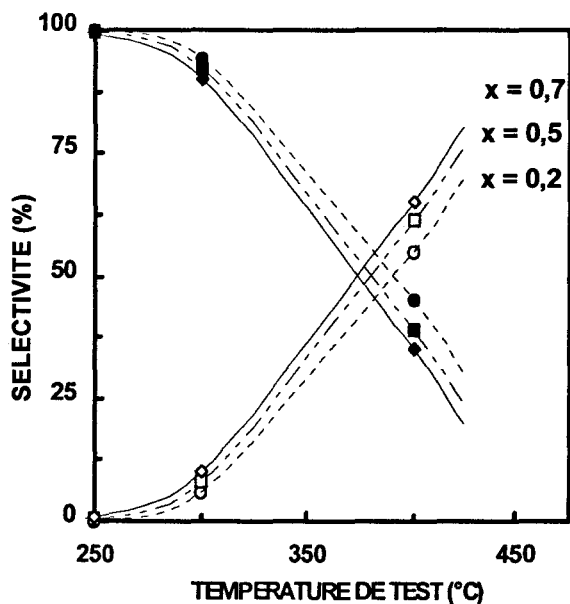


Figure IV- 14 : Effet de la température de réaction sur la sélectivité en acétone (●,■,◆), et en propène (○,□,◇) obtenu sur les catalyseurs  $CeNi_{0,2}O_y$  (●,○),  $CeNi_{0,5}O_y$  (■,□) et  $CeNi_{0,7}O_y$  (◆,◇).

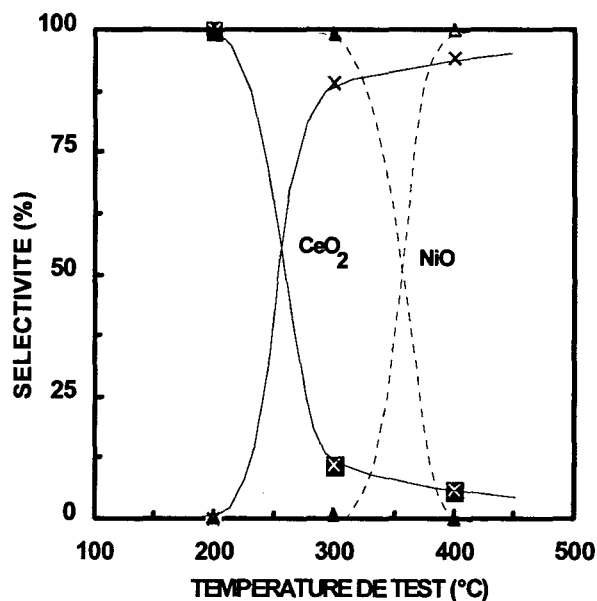


Figure IV- 15 : Effet de la température de réaction sur la sélectivité en acétone (⊗,▲) et en propène (×,△) obtenu sur les catalyseurs  $CeO_2$  (⊗,×) et sur  $NiO$  (▲,△)

Les courbes de sélectivité, présentées sur la Figure IV- 14 et sur la Figure IV- 15 mettent en évidence des capacités exclusivement déshydrogénantes jusqu'à 250°C pour les oxydes mixtes de cérium et de nickel et jusqu'à 300°C pour le solide  $NiO$ . Ensuite pour ces mêmes solides, l'augmentation de la sélectivité en propène s'effectue aux dépens de celle en acétone jusqu'à l'apparition vers 370°C d'une inversion des sélectivités.



Les températures auxquelles ont lieu ces inversions peuvent être estimées à partir des courbes expérimentales et sont rassemblées dans le Tableau IV- 5. Sur le composé  $CeO_2$ , la formation de propène s'effectue plus bas en température (vers  $200^\circ C$ ) et devient majoritaire lorsque la température est légèrement supérieure à  $250^\circ C$ .

Pour tous les catalyseurs à base de nickel, les températures inférieures à  $300^\circ C$  favorisent la formation d'acétone qui caractérise les sites acido-basiques ou redox. La présence de propène en quantité plus faible dans les produits de réaction met en évidence également une certaine proportion de sites acides superficiels. Entre  $300^\circ C$  et  $400^\circ C$ , le processus réactionnel change : la formation de sites acides devient prépondérante, et une forte élévation de la conversion est également constatée. En outre, l'augmentation progressive du taux de nickel dans les systèmes à base de cérium accélère le mécanisme de formation de sites acides.

*Tableau IV- 5 : Estimation de la température d'inversion des sélectivités acétone - propène déterminée à partir des courbes de la Figure IV- 14 et de la Figure IV- 15*

<i>Catalyseur</i>	$CeO_2$	$NiO$	$CeNi_{0.2}O_y$	$CeNi_{0.5}O_y$	$CeNi_{0.7}O_y$
$T_{INV.} (^\circ C)$	260	360	390	380	370

La teneur en nickel joue un rôle important sur l'évolution de la sélectivité des produits issus de la transformation de l'isopropanol. Les températures d'inversion des sélectivités mesurées sur les oxydes mixtes montrent un caractère acide-base ou redox majoritaire jusqu'à une température de  $370^\circ C$  alors que sur les oxydes simples, ce caractère est obtenu pour des températures plus faibles, en particulier pour la cérine. Ainsi, les résultats de ce tableau montrent que les propriétés superficielles des oxydes mixtes Ce-Ni-O se rapprochent davantage du caractère acido-basique de l'oxyde de nickel que de celui de la cérine.

De plus, il est important de remarquer qu'une faible teneur en nickel dans les systèmes mixtes ( $\text{Ni/Ce} = 0,2$ ) modifie sensiblement le caractère acido-basique superficiel du solide par rapport aux composés références  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{NiO}$ . Cette constatation peut être attribuée encore une fois à l'existence d'interactions privilégiées entre les cations cérium et les cations nickel, déjà proposées dans le chapitre précédent sur le catalyseur  $\text{CeNi}_{0,2}\text{O}_y$ . Ensuite, l'ajout de nickel en quantité plus importante modifie petit à petit les propriétés acido-basiques des composés  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  vers celles obtenues sur l'oxyde  $\text{NiO}$ , en accord avec l'augmentation progressive du nombre d'interactions nickel-nickel.

### C) Discussion des propriétés acido-basiques dans les systèmes $\text{CeNi}_x\text{O}_y$

Il a été vu que les oxydes mixtes de cérium et de nickel sont des réservoirs d'hydrogène. Cette propriété sous-entend que les solides  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$  sont aptes à dissocier la molécule de  $\text{H}_2$  et il a été proposé que cette dissociation se faisait de façon hétérolytique sur un site de surface du type " $\text{O}^{2-}\text{M}^{n+}\square$ " avec insertion d'une espèce hydrure dans la lacune anionique tandis que le proton réagit avec un ion  $\text{O}^{2-}$  pour former un groupement  $\text{OH}$ . De plus, l'analyse des produits issus de l'hydrogénation de l'isoprène a permis de confirmer leur aptitude à créer sous  $\text{H}_2$  de nombreuses insaturations de coordination autour des cations cérium ou nickel par la perte d'espèces oxygène du réseau sous forme d'eau.

Sous atmosphère d'isopropanol, la présence de tels sites est tout à fait envisageable car, au même titre que  $\text{H}_2$ , l'isopropanol peut jouer également le rôle de molécule réductrice. Dans ce sens, F. Delmaire a constaté sur des systèmes  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  une plus grande facilité de réduction des solides avec une espèce hydrogène de l'isopropanol qu'avec une espèce hydrogène provenant de  $\text{H}_2$  [75].

A. Ouqour envisage que la déshydrogénation implique la présence d'un couple acide-base (noté  $\text{O}^{2-}\text{M}^{n+}\text{O}^{2-}$ ) pour lequel le site acide est associé à un site basique de même force. Alors que, la fonction déshydratante est attribuée à l'association d'un site acide avec un site basique faible [29]. D'autres auteurs estiment que la réaction de déshydrogénation n'est pas influencée par la force des sites acides ou basiques mais dépend plutôt de leur nombre et de leur nature [76].

En accord avec les définitions de l'acidité et de la basicité de Lewis, le site " $O^{2-}M^{n+}\square$ " peut être considéré comme une paire acide-base dans lequel l'ensemble " $M^{n+}\square$ " joue le rôle du site acide et  $O^{2-}$  de l'espèce basique. Dans cet esprit, V. B. Kazansky a déjà proposé que  $H_2$  est une molécule sonde qui permet la caractérisation des sites acides de Lewis [77]. En outre, le site " $O^{2-}M^{n+}\square$ " est également susceptible d'agir comme un système redox en accord avec le mécanisme de type Mars et Van Krevelen.

Dans ce cas, l'activité catalytique peut être contrôlée par la concentration en lacunes anioniques sous mélange réactionnel. Ainsi, aux basses températures, le système  $CeNi_xO_y$  entraîne la formation majoritaire d'acétone sur un site " $O^{2-}M^{n+}\square$ ", paire acide-base ou site redox. L'augmentation de la température de test entre 300 et 400°C provoque la formation majoritaire de propène, qui caractérise la présence de sites acides superficiels. Différentes hypothèses peuvent justifier ce phénomène observé à plus hautes températures :

- L'élimination d'espèces oxygène du réseau très mobiles s'effectue de manière irréversible, et engendre parallèlement une chute de la concentration superficielle des espèces  $O^{2-}$  basiques et une augmentation du nombre de lacunes anioniques (sites acides de Lewis). Dans cet esprit, Y. Sakata et *coll.* [78] ont montré récemment, sur divers systèmes catalytiques à base de cérium, une augmentation brutale de la conversion de l'acide benzoïque en benzène et toluène lorsque la température dépasse 375°C. Selon ces auteurs, ce phénomène est attribué à une trop grande concentration en lacunes anioniques d'oxygène dans les solides.

- L'évacuation des espèces oxygène du réseau sous forme d'eau en milieu réducteur (isopropanol) peut accentuer l'acidité de surface par transformation des sites acides de Lewis en sites acides de Brønsted. En effet, C. Lahousse et *coll.* [68] envisagent que l'adsorption de l'alcool (réactif) ou de l'eau (produit) sur  $TiO_2$  ou sur  $Al_2O_3$  modifie l'acidité de Lewis en acidité de Brønsted.

#### IV - C - 4. Conversion de l'isopropanol sur les systèmes binaires Ce-Ni-O traités préalablement sous H<sub>2</sub>.

##### IV - C - 4 - 1. Résultats obtenus sur le catalyseur CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> (test à 200°C).

Le catalyseur est préalablement traité in-situ pendant une douzaine d'heures sous flux de dihydrogène de très grande pureté, dont le débit est fixé à 2 l. h<sup>-1</sup>. Les performances catalytiques obtenues sur le solide CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> à 200°C sont présentées sur la Figure IV- 16. Dans ces conditions, l'acétone est l'unique produit formé. *Le point positionné à "0°C" correspond aux résultats obtenus sur le catalyseur n'ayant subi aucun traitement sous H<sub>2</sub> préalable.*

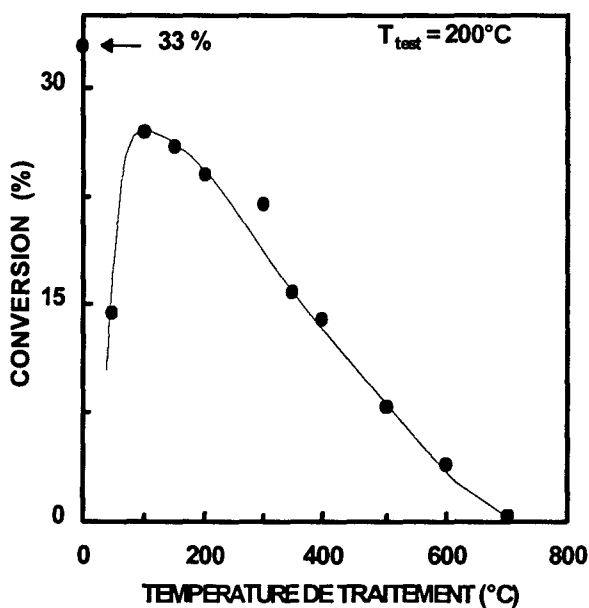


Figure IV- 16 : Effet de la température de traitement sous H<sub>2</sub> sur la conversion d'isopropanol pour le catalyseur CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> testé à 200°C.

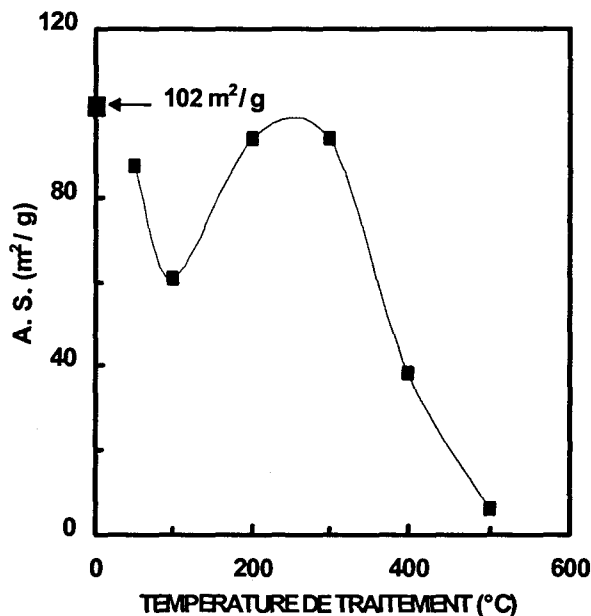


Figure IV- 17 : Effet de la température de traitement sous H<sub>2</sub> sur l'aire spécifique (A.S.) du catalyseur CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>.

Une conversion optimale est atteinte lorsque le catalyseur CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> est réduit à 100°C sous H<sub>2</sub>. Puis, l'augmentation de la température de traitement provoque une diminution lente de l'activité de transformation de l'isopropanol. Il est toutefois important de remarquer que le traitement préalable sous H<sub>2</sub> engendre un effet néfaste sur la conversion de l'hydrocarbure testé à 200°C. En effet, quelque soit la température sous H<sub>2</sub> étudiée, la conversion obtenue sur le solide non traité (33 %) est toujours supérieure.

En accord avec la Figure IV- 17, la décroissance de la conversion de l'isopropanol obtenue pour des températures de traitement sous  $H_2$  supérieures à  $300^\circ C$  peut être en partie justifiée par la chute de l'aire spécifique.

#### IV - C - 4 - 2. Résultats obtenus sur le catalyseur $CeNi_{0,5}O_y$ (test à $300^\circ C$ ).

Sur le solide  $CeNi_{0,5}O_y$  préalablement traité in-situ sous hydrogène, la réaction de transformation de l'isopropanol a été étudiée à  $300^\circ C$ . Les différents résultats sont regroupés sur la Figure IV- 18 et sur la Figure IV- 19.

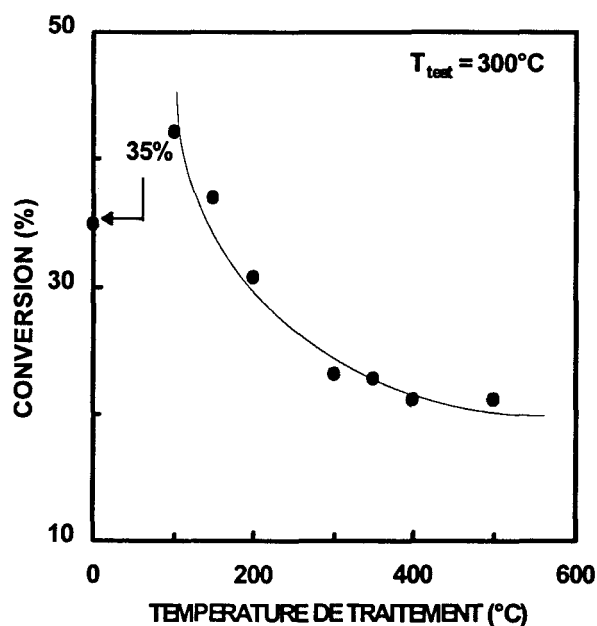


Figure IV- 18 : Effet de la température de traitement sous  $H_2$  sur la conversion de l'isopropanol obtenue sur le catalyseur  $CeNi_{0,5}O_y$  testé à  $300^\circ C$ .

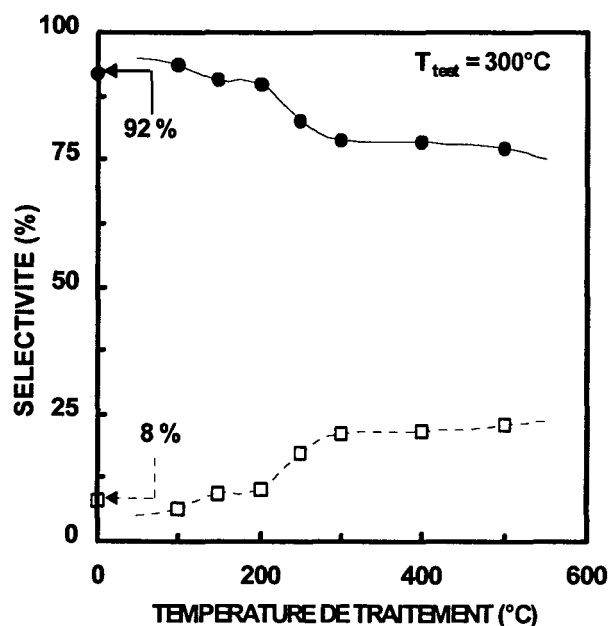


Figure IV- 19 : Effet de la température de traitement sous  $H_2$  sur les sélectivités en acétone (●) et en propène (□) obtenues sur le catalyseur  $CeNi_{0,5}O_y$  testé à  $300^\circ C$ .

Dans la gamme de températures étudiées, l'activité catalytique la plus élevée mesurée à  $300^\circ C$  sur le solide  $CeNi_{0,5}O_y$  correspond à un traitement sous  $H_2$  de  $100^\circ C$ . Cette constatation est en accord avec les précédents résultats obtenus sur le solide  $CeNi_{0,2}O_y$ . En outre, ce traitement à  $100^\circ C$  permet d'améliorer la conversion de 7 % comparativement à l'échantillon non traité. Des températures comprises entre  $100^\circ C$  et  $300^\circ C$  entraînent une

chute de la conversion de 20 %. Ensuite, contrairement à ce qui avait été observé pour le composé  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  étudié à 200°C, une stabilisation de l'activité catalytique est obtenue pour des traitements sous  $\text{H}_2$  comprises entre 300°C et 500°C.

L'évolution de la conversion en fonction de la température de traitement sous  $\text{H}_2$  montre que pour les deux solides  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  et  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  l'activité la meilleure est obtenue lorsque le solide est traité à 100°C. Cependant, le choix de la température de test est essentiel pour observer un effet bénéfique du traitement réducteur sur la conversion.

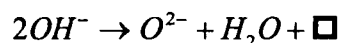
L'analyse de la distribution des différents produits obtenus à 300°C en fonction de la température de prétraitement sous  $\text{H}_2$  est présentée sur la Figure IV- 19 et met en évidence, en fonction de la température sous  $\text{H}_2$ , trois domaines principaux :

- Réalisé entre 100 et 200°C, le traitement sous  $\text{H}_2$  entraîne peu de variations des sélectivités.
- Lorsque le solide est traité entre 200 et 300°C sous  $\text{H}_2$ , une diminution de la sélectivité en acétone est enregistrée au profit de celle en propène.
- Pour des températures de traitement sous  $\text{H}_2$  supérieures à 300°C, les sélectivités en acétone et propène se stabilisent environ à 75 % en acétone et 25 % en propène.

#### ***IV - C - 4 - 3. Discussion de l'influence d'un prétraitement sous $\text{H}_2$ sur les propriétés acido-basiques des systèmes binaires Ce-Ni-O.***

Le choix de la température de réaction se révèle primordial pour discuter des propriétés acido-basiques des solides. En effet, que le solide soit préalablement traité ou non et quelque soit la température de traitement sous  $\text{H}_2$ , lorsque la réaction est étudiée à 200°C sur le composé  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$ , seul l'acétone est formé, caractéristique des propriétés acido-basiques ou redox du solide. Cette température ne fournit par conséquent aucune information sur l'évolution possible du caractère acide et/ou basique provoqué par le traitement sous  $\text{H}_2$ . Alors que la température de test de 300°C permet de visualiser des différences au niveau des propriétés acides et/ou basiques des catalyseurs de la série CeNi-O, puisque le propène et l'acétone sont tous les deux formés qu'il y ait eu traitement sous  $\text{H}_2$  ou non.

Un traitement à 100°C sous H<sub>2</sub> provoque une légère augmentation du nombre de paires acide-bases dans le solide CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub>. En effet, il est très probable qu'un long traitement sous H<sub>2</sub> à 100°C augmente la déshydroxylation du solide, ce qui va donc accentuer le degré d'insaturation de la surface ainsi que la proportion des espèces O<sup>2-</sup> (O<sup>2-</sup>□). La perte de masse enregistrée dans cette gamme de température en thermogravimétrie sous H<sub>2</sub> est en accord avec le processus de déshydroxylation du solide, sans réduction des cations métalliques :



Pour des températures sous H<sub>2</sub> supérieures, le caractère acide superficiel du catalyseur est accentué, or il est connu que les oxydes mixtes de cérium et de nickel sont réservoirs d'hydrogène pour un traitement T<sub>T</sub> égal à 150°C et il a été proposé que l'hydrogène est inséré dans le solide selon l'équation :  $O^{2-} M^{n+}\square + H_2 \rightarrow OH^- M^{n+} H^-$

L'intensification du caractère acide peut s'expliquer par différents processus :

- réduction partielle du solide entraînant la création de lacunes anioniques en plus forte proportion en accord avec la littérature [78]  $\Leftrightarrow$  acidité de Lewis.
- dissociation de H<sub>2</sub> sur "O<sup>2-</sup>M<sup>n+</sup>□" entraînant la formation de OH<sup>-</sup>  $\Leftrightarrow$  acidité de Brønsted
- recombinaison des groupements OH<sup>-</sup> labiles avec formation d'eau et de lacunes anioniques selon l'équation :  $2OH^- \rightarrow H_2O + O^{2-} + \square \Leftrightarrow \square$  : régénération de l'acidité de Lewis  
 $\Leftrightarrow H_2O$  : acidité de Brønsted de surface [68]

#### IV - D. ANALYSE DE SURFACE DES SYSTEMES BINAIRES Ce-Ni-O TRAITES IN SITU SOUS DIFFERENTS MELANGES GAZEUX

Comme cela a déjà été souligné dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane, il est fortement probable que les catalyseurs travaillent dans un état partiellement réduit. Pour pouvoir caractériser au mieux cet état, et ainsi obtenir des informations de référence sur la surface du solide dans une large gamme de taux de réduction, les solides ont été traités sous flux gazeux d'H<sub>2</sub> dans la chambre de prétraitement du spectromètre LEYBOLD à différentes températures. Ce traitement in-situ évite au catalyseur toute remise à l'air avant l'analyse SPX. Ces précautions sont nécessaires, les solides étant capables de se réoxyder spontanément à l'air. Les analyses SPX sont effectuées dans le spectromètre LEYBOLD, les conditions d'enregistrement des spectres ainsi que les paramètres d'intégration sont identiques à ceux choisis lors de l'étude des systèmes à l'état calciné (cf partie III-A-4-1).

##### IV - D - 1. Analyse de surface après traitement in-situ sous H<sub>2</sub>

Le composé CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> a été choisi pour analyser le comportement superficiel des solides Ce-Ni-O à l'état partiellement réduit. Notre choix s'est plus particulièrement arrêté sur ce catalyseur qui présente, parmi les solides étudiés, des performances catalytiques optimales en déshydrogénation oxydante du propane. En outre, ce solide est également celui qui présente le plus grand nombre d'interactions entre le cérium et le nickel, soit au sein de la solution solide soit à l'interface entre les petits agrégats de NiO et la cérine.

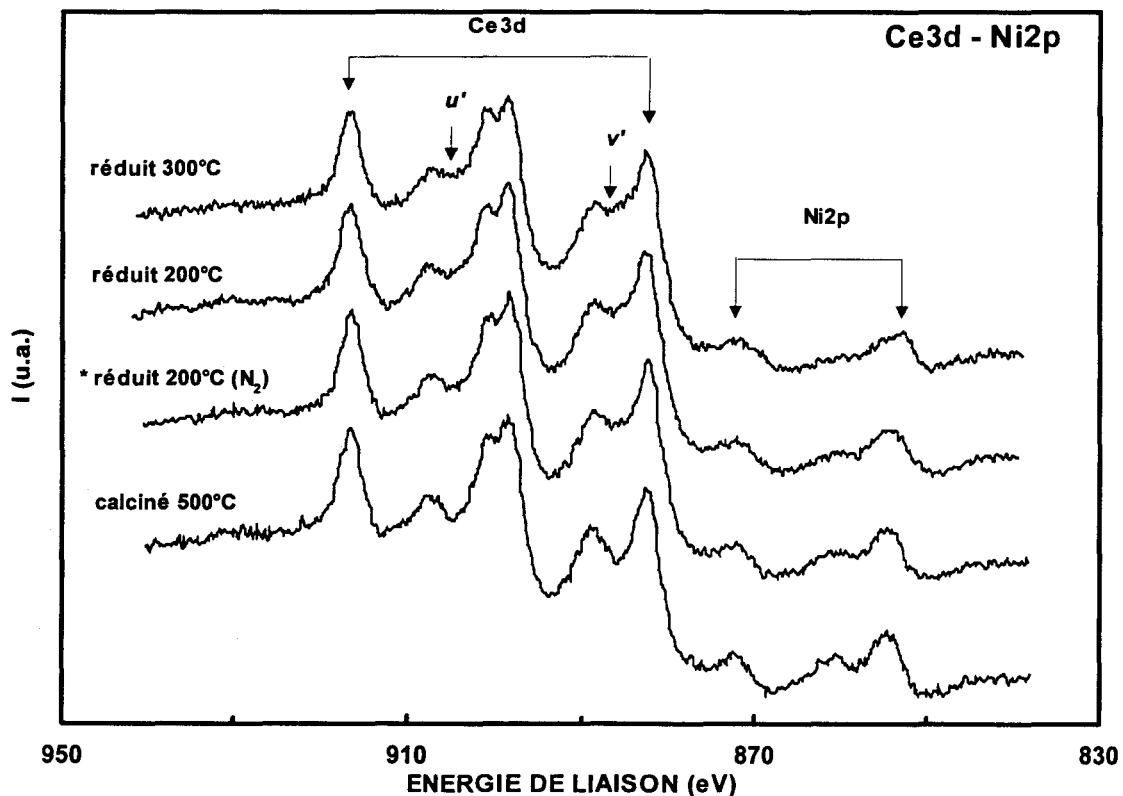
##### *IV - D - 1 - 1. Conditions expérimentales*

Des traitements sous hydrogène pur (2 l. h<sup>-1</sup>) pendant une quinzaine d'heures sont réalisés. Les deux températures étudiées (200°C et 300°C) sont celles pour lesquelles le solide est apte à emmagasiner des quantités importantes d'hydrogène, en accord avec les résultats présentés sur la Figure IV- 8. La descente en température est réalisée sous H<sub>2</sub> pur sauf dans le cas signalé par un astérisque où le retour à température ambiante s'effectue uniquement sous flux d'azote.



*IV-D-1-2. Résultats SPX obtenus sur le solide  $CeNi_{0.5}O_y$  traité sous  $H_2$* 

La Figure IV- 20 montre les spectres de photoélectrons induits par rayons X des niveaux Ce3d et Ni2p du solide  $CeNi_{0.5}O_y$  traité sous  $H_2$  à 200 et à 300°C. La zone correspondant au niveau 2p<sub>3/2</sub> du nickel est représentée sur la Figure IV- 21. Les spectres SPX du système  $CeNi_{0.5}O_y$  à l'état calciné sont rappelés à titre de référence. Les résultats d'analyse SPX obtenus sur le solide  $CeNi_{0.5}O_y$  après différents traitements sous  $H_2$  sont regroupés dans le Tableau IV- 6.



*Figure IV- 20 : Spectres SPX des niveaux Ce3d et Ni2p du catalyseur  $CeNi_{0.5}O_y$  à l'état calciné, traité sous  $H_2$  à 200°C (\* descente en température sous  $N_2$ ) et à 300°C.*

Une faible modification de la raie 3d du cérium est mise en évidence à partir de 200°C sous  $H_2$  (avec descente en température sous  $H_2$ ) et se traduit par l'apparition de nouvelles composantes u' et v' dans le photopic Ce3d (Figure IV- 20). Ces espèces u' et v' caractérisent la présence de cations  $Ce^{3+}$  à la surface. Néanmoins, l'allure du photopic Ce3d montre clairement que les espèces  $Ce^{4+}$  demeurent largement majoritaires, et ceci même après un traitement à 300°C sous  $H_2$ .

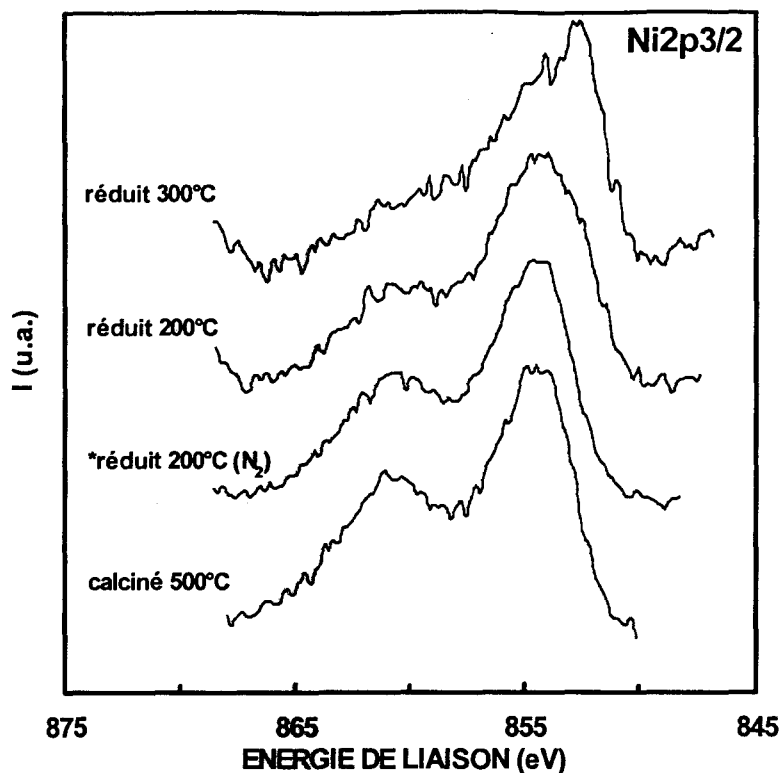


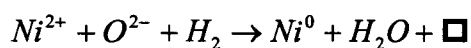
Figure IV- 21 : Spectres SPX du niveau  $Ni2p_{3/2}$  du catalyseur  $CeNi_{0.5}O_y$  à l'état calciné, traité sous  $H_2$  à  $200^\circ C$  (\* descente en température sous  $N_2$ ) et à  $300^\circ C$ .

Tableau IV- 6 : Caractéristiques spectrales des photopics  $Ni2p_{3/2}$  et  $O1s$  et composition de surface du catalyseur  $CeNi_{0.5}O_y$  à l'état calciné, traité sous  $H_2$  à  $200^\circ C$  (\* descente en température sous  $N_2$ ) et à  $300^\circ C$ .

traitement sous $H_2$	$E_i$ $Ni2p_{3/2}$ (eV)	$l.m.h.$ (eV)	$E_i$ $O1s$ (eV)	$l.m.h.$ (eV)	$Ni2p_{3/2}$ / $Ce3d$	$O1s/Ce3d$
$CeNi_{0.5}O_y$ (sans)	854.5	4.5	529.1	3.2	0.37	2.00
* $CeNi_{0.5}O_y$ ( $200^\circ C$ )	854.3	4.5	529.2	3.2	0.27	2.02
$CeNi_{0.5}O_y$ ( $200^\circ C$ )	854.4	5.2	529.4	3.1	0.23	1.92
$CeNi_{0.5}O_y$ ( $300^\circ C$ )	852.7	5.1	529.2	3.0	0.20	1.78

Le traitement sous  $H_2$  ne provoque aucune évolution notable de la raie de l'oxygène  $1s$ . Par conséquent, l'espèce oxygène présente à la surface des solides partiellement réduits à  $200$  et  $300^\circ C$  demeure toujours de type  $O^{2-}$ .

D'après la Figure IV- 20, on constate en fait que le traitement sous H<sub>2</sub>, avec descente en température sous H<sub>2</sub> seul, affecte plus fortement les espèces nickel de surface que les espèces cérium. Pour un traitement à 200°C sous H<sub>2</sub> (descente sous H<sub>2</sub>), la diminution d'intensité du pic satellite et l'élargissement du signal principal 2p<sub>3/2</sub> du nickel caractérisent une réduction partielle des cations Ni<sup>2+</sup> en nickel métallique. Ce processus s'intensifie avec l'augmentation de la température et seul le traitement à 300°C provoque un déplacement significatif de la position du pic Ni2p<sub>3/2</sub> vers les plus basses énergies de liaison. L'énergie des électrons est en accord avec la présence de nickel métallique [19]. L'analyse des rapports semi-quantitatifs confirme également la réduction partielle des cations Ni<sup>2+</sup>. En effet, la diminution du rapport atomique Ni/Ce sous atmosphère d'hydrogène peut s'expliquer par l'agglomération de particules de nickel métallique à la surface du catalyseur. Parallèlement, la chute du rapport atomique O/Ce est corrélée à la perte d'espèces oxygène du solide en température sous H<sub>2</sub>, conjointement à la création de lacunes anioniques :



L'effet du traitement sous H<sub>2</sub> sur la taille des agrégats de nickel a pu être évalué à partir du rapport atomique Ni/Ce, à l'aide du modèle de Moulijn et Kerkhof déjà proposé dans la partie III-A-4-5 (A<sub>1</sub>) du chapitre précédent. Pour le solide CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> calciné, rappelons que la taille des agrégats de NiO, selon ce modèle, était estimée à environ 15 Å. Après traitement à 300°C sous H<sub>2</sub>, la taille des agrégats devient proche de 40 Å (Ni/Ce = 0,2), ce qui montre que le phénomène d'agglomération des cristallites est moyennement intense.

De plus, il est important de remarquer que la descente en température sous N<sub>2</sub> après traitement sous H<sub>2</sub> à 200°C restaure complètement les caractéristiques spectrales de la raie Ni2p<sub>3/2</sub> du composé calciné. En outre, les rapports atomiques de surface du catalyseur CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> à l'état calciné sont également en partie recouverts. Ces résultats montrent que les espèces Ni<sup>0</sup> ne sont pas irrémédiablement réduites après un traitement sous H<sub>2</sub> à 200°C, en accord avec un processus redox réversible impliquant le couple Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>0</sup>. Ce phénomène peut s'expliquer par le comportement dynamique du réservoir d'hydrogène, comme cela a déjà été proposé au laboratoire [64]. En effet, un degré d'insaturation de coordination élevé sous H<sub>2</sub> peut exister sous H<sub>2</sub> mais le remplacement de l'hydrogène gazeux par un gaz inerte provoque la migration en surface des groupements OH<sup>-</sup> du solide. Et de ce fait, les espèces nickel métalliques peuvent se réoxyder en cations Ni<sup>2+</sup>.

Dans ce cas, l'application du modèle de Moulijn et Kerkhof aboutit à une taille d'agrégats de NiO proche de 24 Å, montrant que la dispersion des cristaux de NiO varie peu après ce traitement sous H<sub>2</sub> suivi d'une purge sous N<sub>2</sub> comparativement à celle de l'état calciné.

*Vers une approche du taux de réduction des espèces cationiques de surface :*

Le photopic 3d du cérium se présente sous la forme d'un massif à 6 composantes lorsqu'il se trouve entièrement à l'état d'oxydation +IV. Un autre doublet u' et v' apparaît dans ce multiplet avec la présence de cations réduits Ce<sup>3+</sup> en surface. Par conséquent, la complexité du signal Ce3d rend particulièrement délicate l'estimation du taux de réduction superficiel du Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup>. En outre, en ce qui concerne l'étude de surface des composés mixtes de cérium et de nickel, l'évaluation du pourcentage de Ce<sup>3+</sup> est encore plus difficile car la raie Ni2p<sub>1/2</sub> interfère également avec le signal 3d du cérium.

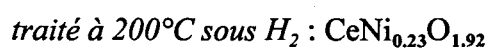
Selon les travaux de J. Z. Shyu et *coll.* [79], la proportion de cations réduits Ce<sup>3+</sup> dans un mélange comprenant les degrés d'oxydations +III et +IV dépend du pourcentage de surface occupée par la composante u''' dans le photopic Ce3d. Dans le cas où seul les cations Ce<sup>4+</sup> sont présents dans le solide, le pic u''' représente 13,4 % de la surface totale tandis que cette raie disparaît s'il n'y a que des espèces Ce<sup>3+</sup>.

A. Laachir et *coll.* estiment, quant à eux, qu'une réduction de la cérine inférieure à 25% ne provoque pas d'effet notable sur le photopic 3d du cérium [46]. L'effet de la réduction ne commence à être véritablement visible qu'à partir de 40 % de cations Ce<sup>3+</sup>. M. Romeo et *coll.* [80] proposent une déconvolution du photopic du niveau 3d du cérium en dix composantes, qui permet de calculer le pourcentage de Ce<sup>3+</sup> dans des mélanges contenant les deux valences du cérium. Cette technique a été appliquée à trois taux de réduction différents (44 %, 61 % et 66 %) et les spectres SPX présentés dans cette étude constituant ainsi une bonne base de comparaison.

Le pourcentage de cations réduits  $Ce^{3+}$  présents dans de nombreux composés à base de cérium a été évalué par C. Lamonier [19] par essais de décomposition spectrale du photopic Ce3d et également par des calculs basés sur la diminution d'intensité du pic O1s. Parmi tous ses solides, celui qui présente le moins de cérium réduit est le solide  $CeNi_5$ , traité à  $300^\circ C$  sous hydrogène, avec un pourcentage de  $Ce^{3+}$  compris entre 25 et 40 % [19].

Sur la base de ces travaux, le taux de réduction du cérium dans le composé  $CeNi_{0,5}O_y$ , réduit à 200 et à  $300^\circ C$  sous  $H_2$  a été estimé essentiellement par comparaison entre l'allure des photopics 3d de nos échantillons avec ceux proposés dans la littérature [19,80] et il semble que le taux de  $Ce^{3+}$  atteigne au plus 20 % pour l'échantillon traité à  $300^\circ C$ . Aucun résultat probant n'a été obtenu en appliquant la méthode proposée par J. Z. Shyu [79].

Quant au pourcentage de nickel métallique, celui-ci a été évalué à partir de la diminution du rapport atomique O/Ce mesurée sur le composé  $CeNi_{0,5}O_y$  lors du passage de l'état calciné à l'état traité sous  $H_2$ . La proportion de  $Ni^0$  est encadrée entre deux valeurs limites obtenues soit en négligeant <sup>[1]</sup> ou soit en tenant compte <sup>[2]</sup> de la réduction du cérium. Par exemple sur le catalyseur  $CeNi_{0,5}O_y$  :



↘ perte de 0,08 mol. de O par mole de Ce

<sup>[1]</sup>  $Ce^{3+} = 0 \%$  et si on considère que :  $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$  alors le pourcentage de nickel réduit vaut :  $(0,08/0,37) * 100 = 21,5 \% \approx 20 \%$

<sup>[2]</sup>  $Ce^{3+} = 20 \%$  (au plus) et si on considère que :  $2CeO_2 + H_2 \rightarrow Ce_2O_3 + H_2O$  alors 10 % des espèces oxygène proviennent de la réduction du cérium et 90 % de la réduction du nickel. Alors le pourcentage de nickel réduit vaut :  $((0,08 * 0,90)/0,37) * 100 = 19,5 \% \approx 20 \%$

Une déconvolution <sup>[3]</sup> de la raie Ni2p<sub>3/2</sub> permet également d'accéder à une estimation du taux de réduction de Ni<sup>2+</sup> en Ni<sup>0</sup>. Les pourcentages de cations réduits Ce<sup>3+</sup> et Ni<sup>0</sup> présents dans le composé CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> traité sous H<sub>2</sub> à différentes températures sont rassemblées dans le Tableau IV- 7.

*Tableau IV- 7 : Taux de réduction superficiel du solide CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> traité à 200°C et 300°C sous H<sub>2</sub> : <sup>[1]</sup> et <sup>[2]</sup> par calculs, <sup>[3]</sup> par décomposition spectrale de Ni2p<sub>3/2</sub>.*

<i>Espèce réduite</i>	<i>CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> traité à 200°C</i>	<i>CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> traité à 300°C</i>
<b>Ce<sup>3+</sup>(%)</b>	< 20	< 20
<b>Ni<sup>0</sup> (%) <sup>[1]</sup></b>	20	60
<b>Ni<sup>0</sup> (%) <sup>[2]</sup></b>	20	50
<b>Ni<sup>0</sup> (%) <sup>[3]</sup></b>	20-30	50-55

Finalement, le catalyseur CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> traité sous H<sub>2</sub> à 200°C peut comporter en surface jusqu'à 20 % de cations Ce<sup>3+</sup> et entre 20 et 30 % d'espèce Ni<sup>0</sup> et lorsqu'il est traité sous H<sub>2</sub> à 300°C jusqu'à 20 % de cations Ce<sup>3+</sup> et entre 50 et 60 % d'espèces Ni<sup>0</sup>.

#### **IV - D - 2. Test catalytique O.D.H du propane in-situ dans le spectromètre Leybold**

##### *IV - D - 2 - 1. Conditions expérimentales*

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier la surface des catalyseurs Ce-Ni-O après test d'oxydéshydrogénation du propane. Comme il est très probable que les catalyseurs CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> travaillent dans un état partiellement réduit en O.D.H. du propane et que les solides réduits se réoxydent spontanément à l'air, il nous a semblé important d'éviter toute remise à l'air des échantillons. Pour cela, les systèmes à base de cérium et/ou de nickel, déposés sur une lame d'or, sont traités in-situ en température dans le spectromètre suivant deux étapes successives :

- ❶ calcination à 500°C sous air pendant 2 heures
- ❷ mélange réactionnel : - 5 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 15 % O<sub>2</sub>, 80 % N<sub>2</sub> - 6 l. h<sup>-1</sup>

L'activité catalytique et les différentes sélectivités ont pu être contrôlées par l'intermédiaire d'une analyse en ligne des gaz incondensables, placée en sortie de la chambre de prétraitement. Lorsque la conversion du propane atteint 20 %, le catalyseur est maintenu en température sous mélange oxydo-réducteur pendant une quinzaine d'heures. Cette conversion de 20 % correspond, en effet, à l'optimum des performances catalytiques obtenues dans ce "réacteur" particulier. *La descente en température qui précède l'analyse SPX est réalisée sous flux d'azote uniquement.*

#### IV - D - 2 - 2. Résultats SPX des solides après catalyse contrôlée.

Pour tous les échantillons contenant du cérium, les allures des raies 3d du cérium sont identiques après test catalytique ou après calcination. Cela signifie que les espèces cérium de surface se trouvent dans un état d'oxydation +IV après une catalyse contrôlée en O.D.H. du propane immédiatement suivie d'une descente en température sous azote.

Le Tableau IV- 8 rassemble les énergies de liaison des raies Ni2p<sub>3/2</sub> et O1s ainsi que les résultats semi-quantitatifs obtenus sur les systèmes testés en O.D.H. du propane in-situ dans le spectromètre LEYBOLD. A titre de comparaison, les valeurs entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus sur les catalyseurs calcinés.

*Tableau IV- 8 : Energies de liaison des photopics Ni2p<sub>3/2</sub> et O1s et composition de surface des systèmes CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> après catalyse contrôlée : 20 % de conversion à la température T(°C) (\* excepté pour CeO<sub>2</sub>); Entre parenthèses sont rappelées les références de l'état calciné.*

Catalyseur	T(°C)	E <sub>i</sub> Ni2p <sub>3/2</sub> (eV)	E <sub>i</sub> O1s (eV)	Ni2p <sub>3/2</sub> /Ce3d	O1s/Ce3d
* CeO <sub>2</sub>	400	/	529.2	/	<u>1.64</u> - (1.71)
CeNi <sub>0.2</sub> O <sub>y</sub>	450	854.6	529.3	<u>0.10</u> - (0.16)	<u>1.66</u> - (1.65)
CeNi <sub>0.5</sub> O <sub>y</sub>	400	854.4	529.1	<u>0.32</u> - (0.37)	<u>1.89</u> - (2.00)
CeNi <sub>1</sub> O <sub>y</sub>	400	854.4	529.1	<u>0.55</u> - (0.61)	<u>2.25</u> - (2.31)

Après test catalytique réalisé in-situ, l'analyse qualitative SPX des photopics Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> et O1s ne met en évidence aucune modification flagrante des formes de raies, donc de la nature des espèces initialement présentes dans les composés calcinés. Les espèces nickel analysées après traitement sous mélange oxydo-réducteur restent majoritairement du type Ni<sup>2+</sup> dans un environnement autre que celui contenu dans NiO massique. Quant à l'espèce oxygène de surface, celle-ci est toujours du type O<sup>2-</sup>.

Par contre, le traitement en température sous mélange réactionnel (catalyse contrôlée) modifie sensiblement les compositions superficielles par rapport à celle des catalyseurs calcinés. En effet, excepté pour l'échantillon CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>, les rapports atomiques de surface O/Ce et Ni/Ce des systèmes à base de cérium sont toujours légèrement inférieurs après test comparativement à ceux relatifs à l'état calciné. Le rapport atomique Ni/Ce plus faible s'explique par une moins bonne dispersion du nickel en surface, attribuable à un processus d'agglomération des particules de nickel suite à leur réduction partielle sous mélange réactionnel. Ainsi, par analogie avec ce qui a été constaté pour le solide CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> traité à 200°C sous H<sub>2</sub> et purgé sous N<sub>2</sub>, ces espèces nickel réduites possèdent la capacité de se réoxyder sous flux d'azote. Il est clair que ces espèces nickel, réductibles et réoxydables de manière réversible, jouent un rôle clé dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane.

La diminution du rapport atomique Ni/Ce est quasiment équivalente en valeur absolue pour les trois oxydes binaires testés. Autrement dit, l'analyse de surface après catalyse détecte 38 % en moins de nickel par mole de cérium sur le solide CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> comparativement à 10 % de nickel en moins sur le composé CeNi<sub>1</sub>O<sub>y</sub>. Ces chiffres mettent clairement en évidence que le nickel présent dans l'échantillon CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub> est particulièrement sensible vis à vis de la réaction de déshydrogénation oxydante du propane.



### IV - D - 2 - 3. Discussion

Dans les systèmes  $CeNi_xO_y$ , l'existence de sites constitués d'espèces  $O^{2-}$  et de lacunes anioniques  $\square$  associées à des cations  $M^{n+}$  a été précédemment envisagée pour justifier le stockage des espèces  $H^*$ . En outre, ces sites " $O^{2-}M^{n+}\square$ " peuvent être également considérés comme des paires acide-bases, en accord avec les résultats obtenus lors de la réaction test de conversion de l'isopropanol. Les oxydes mixtes de cérium et de nickel étant des solides dont la capacité à créer des lacunes anioniques a été montrée, la chute du rapport atomique de surface O/Ce enregistrée sur les solides testés s'explique par la présence de lacunes anioniques d'oxygène. La participation d'espèces  $O^{2-}$  de surface et de lacunes anioniques dans le mécanisme d'activation du propane a déjà été proposée dans la littérature sur des catalyseurs de type V-Mg-O [3,10,81]. De plus au laboratoire, il a été montré par la technique du potentiel de surface sur un catalyseur  $V_2O_5/TiO_2$  que c'est l'espèce  $O^{2-}$  du solide qui interagit avec la molécule de propane [82]. Par conséquent, le site d'activation de l'hydrocarbure saturé faisant intervenir une espèce de type  $O^{2-}$  et une lacune anionique d'oxygène est tout à fait envisageable.

Les résultats SPX après test catalytique in-situ tendent à montrer que le nickel des petits agrégats et/ou de la solution solide dans les catalyseurs  $CeNi_xO_y$  ( $x \leq 0,5$ ) participe activement à la réaction catalytique. Or il a été montré que ce type de nickel est en interaction privilégiée avec le cérium. En outre, ces espèces nickel possèdent la capacité de se réduire et de se réoxyder de manière réversible.

#### IV - E. ANALYSE DES SYSTEMES Ce-Ni-O PAR DIFFRACTION DE RAYONS X APRES TRAITEMENT SOUS MELANGE REDUCTEUR ET OXYDO-REDUCTEUR

##### IV - E - 1. In-situ sous H<sub>2</sub> en température

C. Lamonier et *coll.* [19] ont déjà utilisé la technique DRX in-situ pour suivre la réduction des composés Ce-Ni-O sous hydrogène. L'examen attentif des positions des différents pics de diffraction de la cérine met en évidence des déplacements en  $2\theta$ , pouvant être corrélés aux différents processus susceptibles de se produire pendant le traitement en température sous H<sub>2</sub>. Dans cette étude, nous nous proposons également d'étudier le comportement de la structure cristallographique des solides CeNi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> soumis à des traitements in-situ en température sous H<sub>2</sub>.

Les diagrammes de diffraction de rayons X des composés CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>, CeNi<sub>0,5</sub>O<sub>y</sub> et CeNi<sub>0,7</sub>O<sub>y</sub> obtenus suite à des traitements in-situ sous H<sub>2</sub> sont présentés respectivement sur la Figure IV- 22, la Figure IV- 23 et la Figure IV- 24.

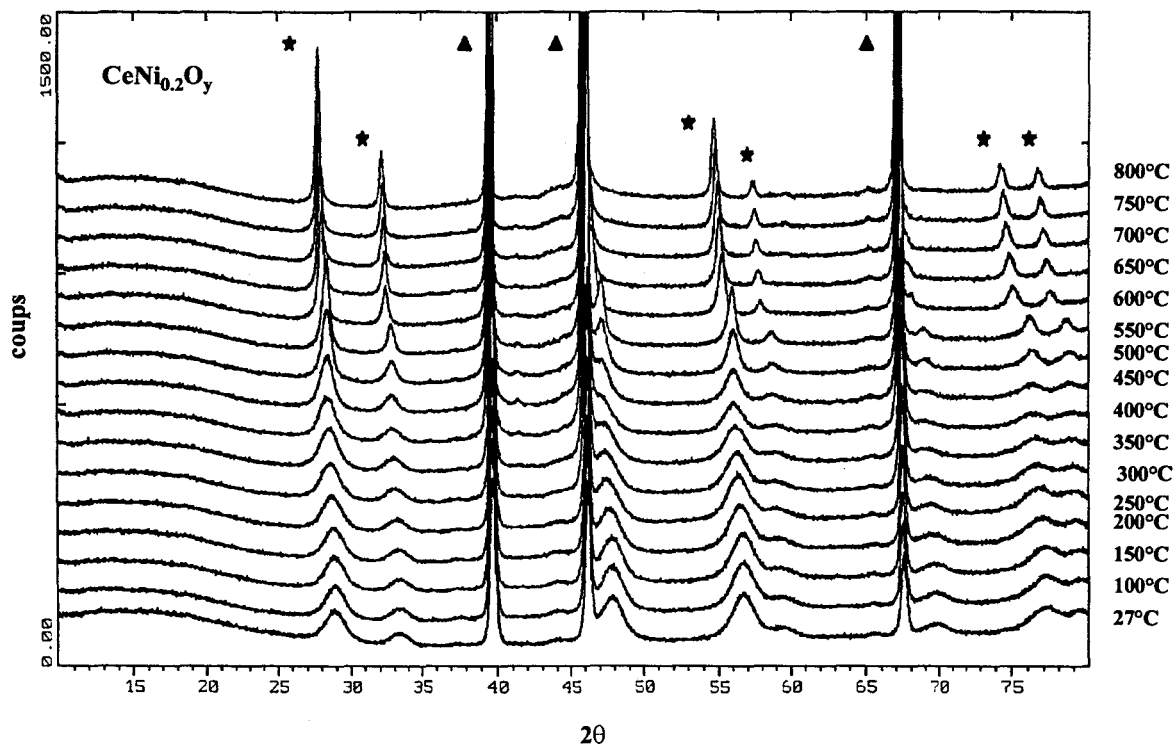


Figure IV- 22 : Diagrammes DRX obtenus à différentes températures sous H<sub>2</sub> sur le solide CeNi<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>, (▲) Pt; (★) CeO<sub>2</sub>

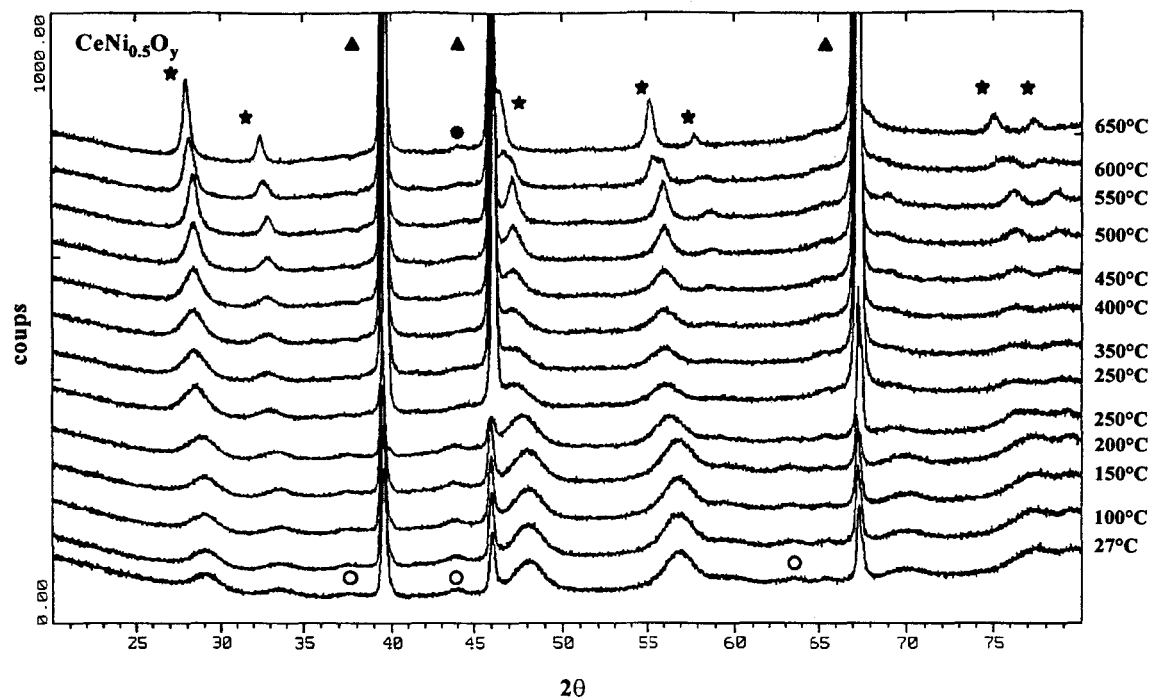


Figure IV- 23 : Diagrammes DRX obtenus à différentes températures sous  $H_2$  sur le solide  $CeNi_{0,5}O_y$  (▲) Pt; (★)  $CeO_2$ , (○) NiO, (●) Ni.

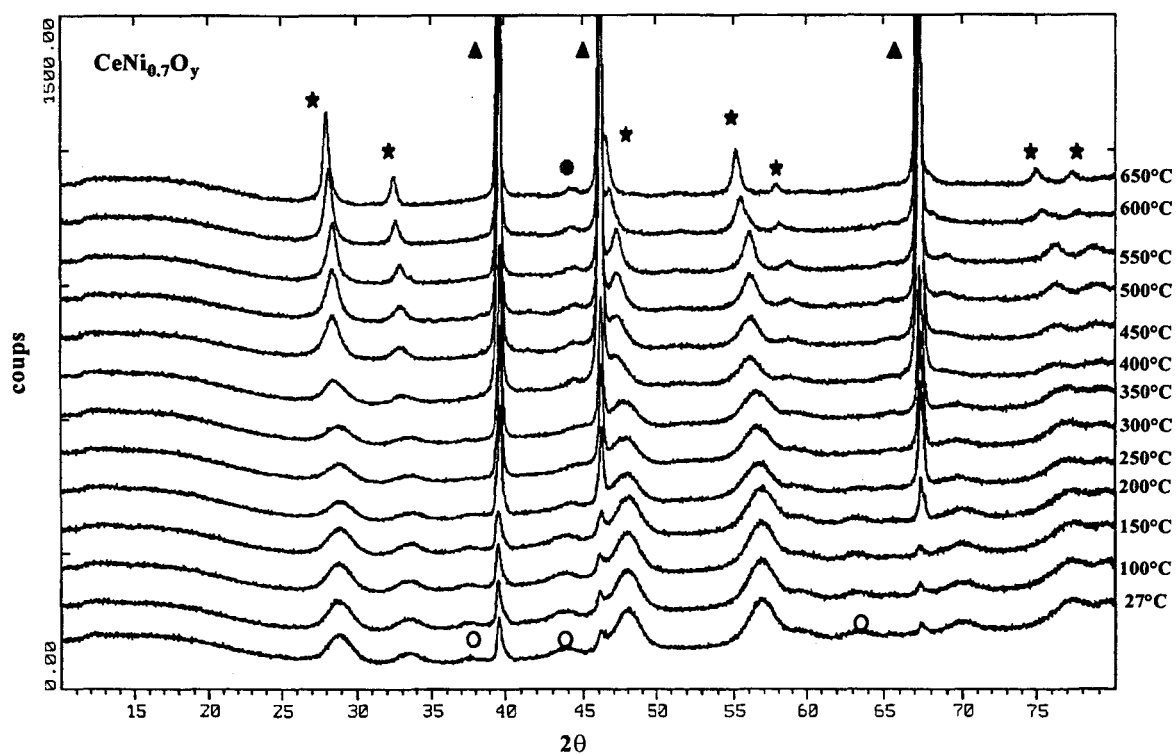


Figure IV- 24 : Diagrammes DRX obtenus à différentes températures sous  $H_2$  sur le solide  $CeNi_{0,7}O_y$  (▲) Pt; (★)  $CeO_2$ , (○) NiO, (●) Ni.

La structure cristallographique majoritaire des trois solides  $CeNi_xO_y$  étudiés,  $x$  variant de 0,2 à 0,7 est la cérine et son évolution en fonction de la température sous  $H_2$  est lente et progressive sans transformation en  $Ce_2O_3$ .

En accord avec les diffractogrammes relatifs à l'état calciné (cf figure II-1), la phase NiO est légèrement présente dans les composés  $CeNi_{0,5}O_y$  et  $CeNi_{0,7}O_y$ . L'apparition de nickel métallique est détectée sur le solide  $CeNi_{0,7}O_y$  à partir de 350°C. Néanmoins, il est difficile d'étudier les transformations  $NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O$  en fonction de la température sous  $H_2$  car les pics de diffraction présentent une intensité trop faible.

La Figure IV- 25 reporte les valeurs  $\Delta(2\theta)$  en fonction de la température de traitement sous  $H_2$  pour les systèmes  $CeNi_xO_y$  ( $x = 0,2; 0,5$  et  $0,7$ ). Le paramètre  $\Delta(2\theta)$  est calculé par différence entre la position des pics de la cérine à température ambiante et sa position à la température  $T_T$ , cette dernière étant elle-même corrigée du facteur d'expansion thermique [19] :

$$\Delta(2\theta) = \left\{ (2\theta)_{27} - \left[ (2\theta)_{T_T} - (2\theta)_{Pr(T_T)} \right] \right\}$$

*Ainsi, selon cette définition, une augmentation du paramètre  $\Delta(2\theta)$  correspond à une augmentation du paramètre de maille.*

L'évolution des décalages des différentes raies de la cérine en fonction de la température sous  $H_2$  est très analogue pour les trois solides  $CeNi_xO_y$  à savoir :

- une augmentation de la valeur de  $\Delta(2\theta)$  pour des températures  $T_T$  supérieures environ à 200°C.
- une stabilisation de la valeur de  $\Delta(2\theta)$  entre 300 et 500°C environ.
- puis enfin d'une nouvelle et forte augmentation de la valeur de  $\Delta(2\theta)$  pour des températures de traitement sous  $H_2$  supérieures à 550°C.

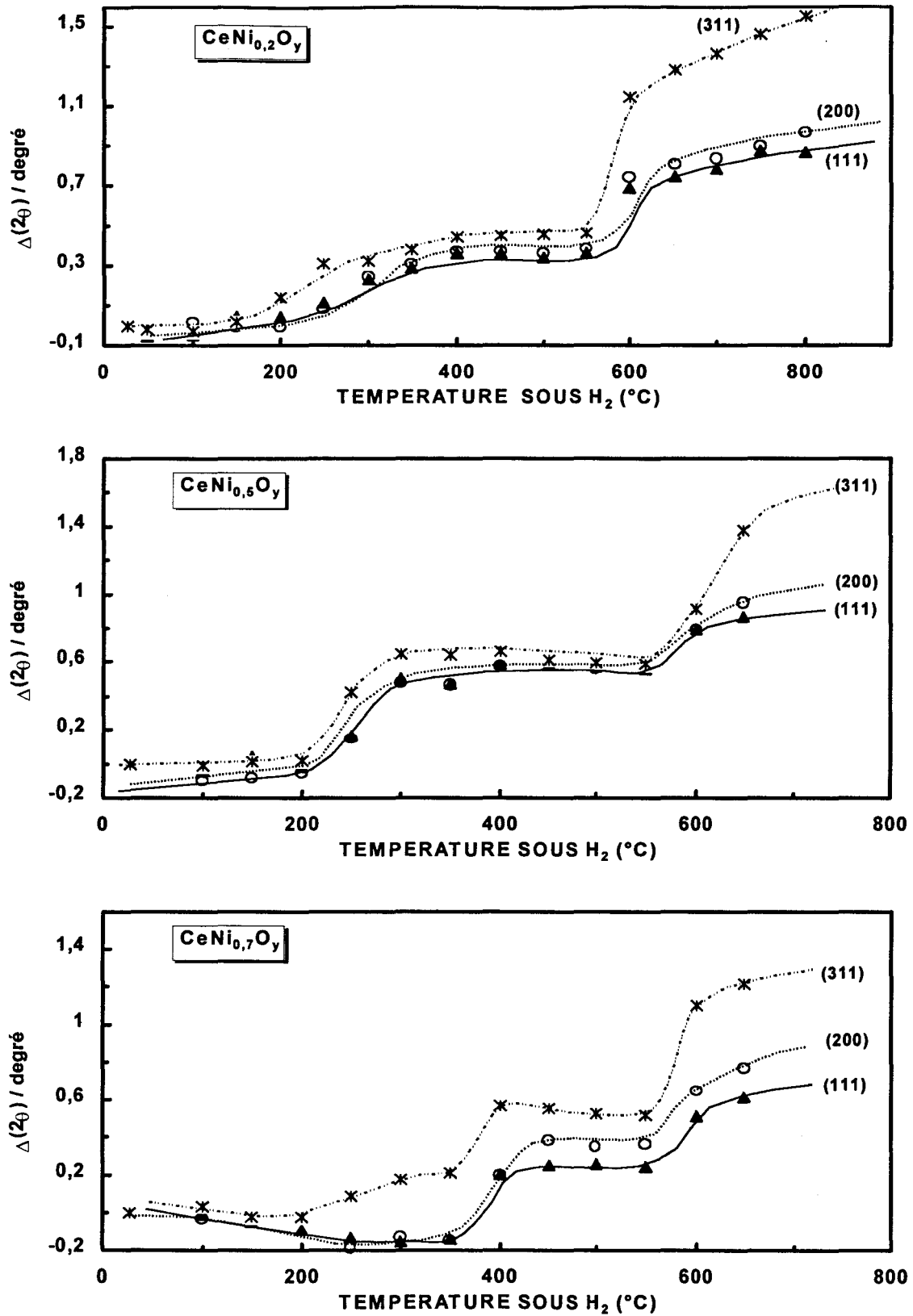


Figure IV- 25 : Déplacement des raies (111) ( $\blacktriangle$ ), (200) ( $\circ$ ) et (311) ( $*$ ) de  $CeO_2$  dans les solides  $CeNi_{0.2}O_y$ ,  $CeNi_{0.5}O_y$  et  $CeNi_{0.7}O_y$  en fonction de la température sous  $H_2$ .

La zone de température entre 200 et 300°C provoquant l'augmentation des valeurs de  $\Delta(2\theta)$  traduit une expansion de la maille cristalline. Cette gamme de température correspond à la perte de masse enregistrée par A.T.G. sous  $H_2$ , mais également à l'existence d'un important réservoir d'hydrogène, en accord avec l'équation  $H_2 + O^{2-} + \square \rightarrow OH^- + H^-$ . Ainsi, les déplacements des pics de la cérine dans cette gamme de température sont liés *i)* à la réduction des cations  $Ni^{2+}$  et  $Ce^{4+}$  (en très faible proportion) sans pour autant induire un changement de phase mais semblent également liés *ii)* à l'insertion d'hydrogène dans la maille de la cérine. De plus dans cette zone, les plus grandes valeurs de  $\Delta(2\theta)$  enregistrées sont obtenues sur le catalyseur  $CeNi_{0.5}O_y$ , présentant à l'état calciné la plus grande proportion de cations  $Ni^{2+}$  incorporés dans le réseau de  $CeO_2$ . Ainsi, ces résultats mettent en évidence l'influence de la solution solide, et donc des interactions entre le cérium et le nickel, sur l'élargissement de la maille cristalline provoqué par un traitement sous  $H_2$  en température.

Les rayons de l'hydrure (1,54 Å) et de  $OH^-$  (1,76 Å) étant plus grands que celui de l'ion  $O^{2-}$  (1,32 Å), les résultats obtenus en diffraction de rayons X sous  $H_2$  entre 200 et 500°C sont en accord avec l'aptitude des solides  $CeNi_xO_y$  à incorporer de l'hydrogène de type hydrure dans la lacune anionique et à former des groupements hydroxyles. Ce processus a déjà été observé par C. Lamonier et *coll.* sur les oxydes réservoirs d'hydrogène Ce-Ni-O, Ce-Cu-O, Al-Ni-O et Ce-Al-Ni-O [19,53]. Néanmoins, la réduction des cations  $Ni^{2+}$  et  $Ce^{4+}$  est à l'origine également de l'augmentation des rayons ioniques et ne peut pas être négligée. Toutefois, il est peu probable que ce phénomène explique à lui seul l'expansion de la maille cristalline et de plus, la présence d'hydrogène dans le réseau en est très certainement la cause.

Ensuite pour des températures de traitement comprises entre 500°C et 800°C environ, la zone de plus grande expansion de la maille de  $CeO_2$  s'explique principalement par la réduction progressive des cations  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  sans changement de phase, bien connu dans la littérature [44,48]. D'ailleurs pour ces températures de traitement, la taille de réservoir d'hydrogène diminue (cf Figure IV- 8).

IV - E - 2. Après traitement en température sous mélange réactionnel  $C_3H_8$ ,  $O_2$  et  $N_2$ 

Il nous était matériellement impossible d'étudier les catalyseurs  $CeNi_xO_y$  par DRX juste après les avoir testés en O.D.H. du propane car la masse de catalyseur engagée (0,1 g) lors du test n'était pas suffisante. C'est pourquoi un traitement séparé des solides a été effectué, en essayant de se rapprocher le plus possible des conditions expérimentales de test catalytique.

Une masse suffisante de catalyseur ( $\approx 400$  mg) est introduite dans le réacteur tubulaire à lit fixe et traitée sous flux réactionnel (5 %  $C_3H_8$ , 15 %  $O_2$  et 80 % de  $N_2$ ) pendant 36 heures à  $275^\circ C$  et/ou à  $400^\circ C$ . Le débit total des gaz est fixé à  $6 \text{ l. h}^{-1}$ . La descente en température du solide traité s'effectue uniquement sous flux d'azote. Cette expérience a été réalisée sur les oxydes  $CeNi_xO_y$ , ( $x$  égal à 0,5; 0,7 et 1), les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sont regroupés sur la Figure IV- 26.

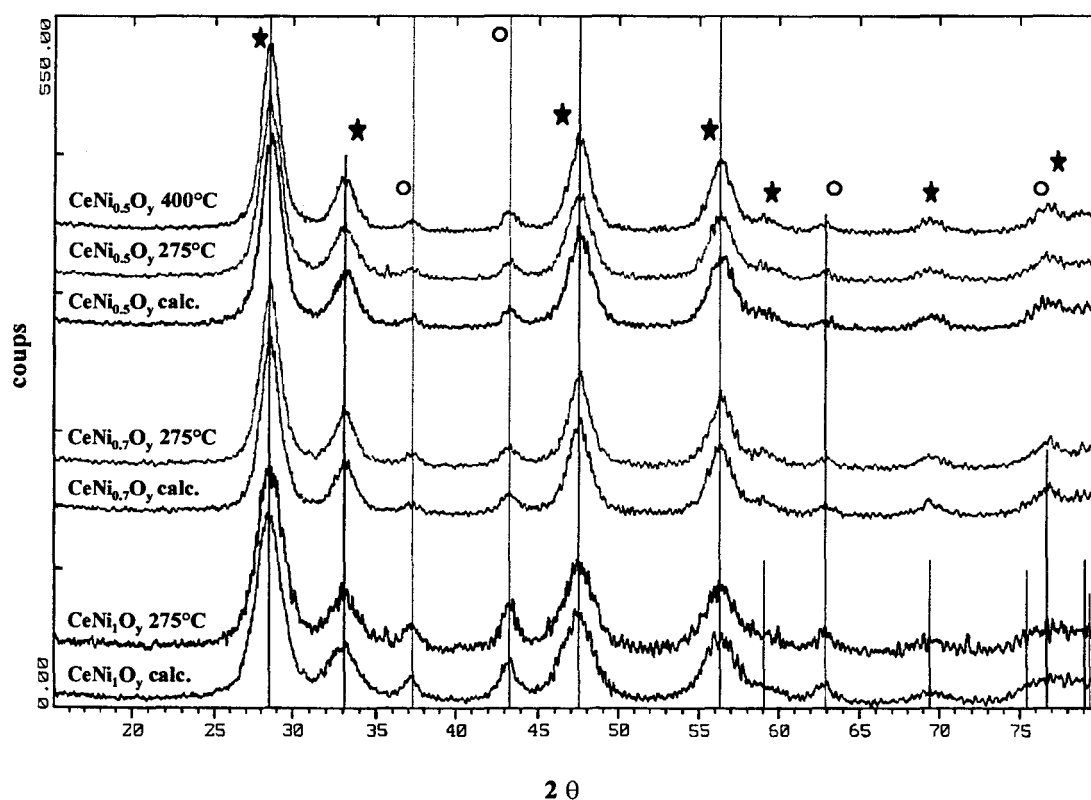


Figure IV- 26 : Diagrammes de diffraction de rayons X des oxydes  $CeNi_xO_y$  calcinés à  $500^\circ C$  et traités sous  $C_3H_8$ ,  $O_2$  et  $N_2$  à  $275^\circ C$  ( $x = 0,5; 0,7$  et  $1$ ), et à  $400^\circ C$  ( $x = 0,5$ ). -  $CeO_2$  (★);  $NiO$  (○)

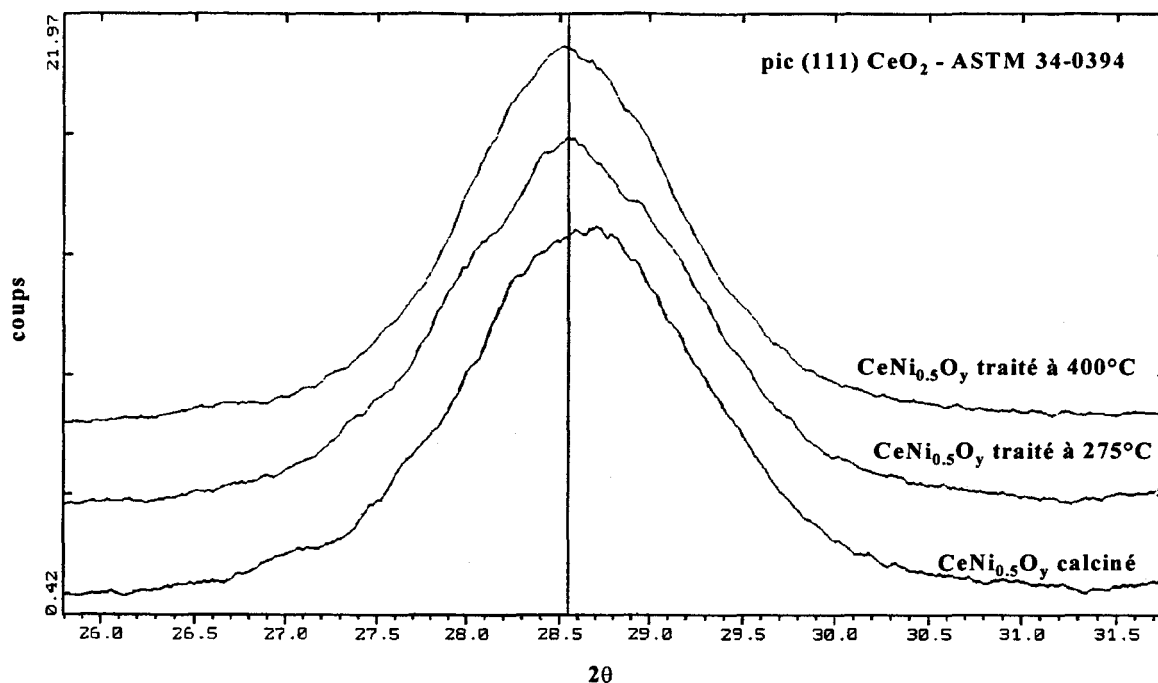


Figure IV- 27 : Zone du pic de diffraction (111) de  $\text{CeO}_2$  obtenue sur le solide  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  calciné à  $500^\circ\text{C}$  et traité sous  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  à  $275^\circ\text{C}$  et à  $400^\circ\text{C}$ .

Quelque soit la teneur en nickel étudiée, deux phases cristallographiques sont détectées après traitement isotherme pendant 36 heures sous  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  : [ $\text{CeO}_2$  - fichier JCPDS 34-394 et  $\text{NiO}$  - fichier JCPDS 4-835]. Ainsi, le passage de l'état calciné à l'état traité ne met en évidence aucun bouleversement profond de la structure cristallographique des solides  $\text{CeNi}_x\text{O}_y$ . Cependant sur le solide  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  traité à  $275^\circ\text{C}$  et à  $400^\circ\text{C}$ , il est tout de même intéressant de noter l'apparition d'un léger décalage des pics de diffraction de la cérine vers les plus petites valeurs de  $2\theta$ . La Figure IV- 27, qui représente la zone du pic (111) de la cérine, permet de visualiser ce phénomène. Par analogie avec les diagrammes de diffraction obtenus en température in-situ sous  $\text{H}_2$ , cet écart peut s'expliquer par la possibilité d'un processus de réduction des cations  $\text{Ni}^{2+}$  incorporés dans le réseau de  $\text{CeO}_2$  et par la présence d'hydrogène de type hydrure, comme cela a été vu précédemment. Il est important de rappeler que le solide  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  présente lors des traitements in-situ sous  $\text{H}_2$  les plus grandes valeurs de  $\Delta(2\theta)$  (cf Figure IV- 25) et que les espèces  $\text{Ni}^{2+}$  ne sont pas davantage réduites dans cet échantillon par rapport aux autres solides étudiés. Par conséquent, il est possible qu'une certaine quantité d'espèces  $\text{H}^-$  soit préservée sur cet échantillon et qu'elle soit visible malgré la remise à l'air et la réactivité violente de  $\text{H}^-$  avec  $\text{O}_2$  de la phase gaz.



## IV - F. DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE SUR LES SYSTEMES Ce-Ni-O RESERVOIRS D'HYDROGENE

### IV - F - 1. Résultats catalytiques obtenus dans le réacteur tubulaire à lit fixe

La réaction de déshydrogénation oxydante du propane a été étudiée sur les solides mixtes  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  et  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  préalablement traités in situ sous  $\text{H}_2$  pendant 12 heures à différentes températures. Après l'étape de réduction, les catalyseurs sont purgés sous flux d'hélium pendant 180 minutes puis sont remis sous mélange réactionnel composé de 5 % de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 15 % de  $\text{O}_2$  et 80 % de  $\text{N}_2$ . L'hydrogène et l'hélium utilisés lors du prétraitement sont purs à 99,9995 %.

La sélectivité et le rendement en propène en fonction de la conversion du propane obtenus sur le solide  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  prétraité sous  $\text{H}_2$  à  $200^\circ\text{C}$  et sur le solide  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  prétraité sous  $\text{H}_2$  à  $150^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  sont reportées respectivement sur la Figure IV- 28 et sur la Figure IV- 29 (page suivante). Chaque résultat est déterminé après au moins cinq heures de stationnaire. Les trois températures de traitement étudiées (150, 200 et  $400^\circ\text{C}$ ) conduisent à la création de réservoirs d'hydrogène dont les tailles sont très variables, comme l'indique la Figure IV- 8. En particulier, la concentration en espèces hydrogène  $\text{H}^*$  est optimale lorsque le solide  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  est traité sous  $\text{H}_2$  à  $200^\circ\text{C}$ .

En O.D.H. du propane, les résultats catalytiques obtenus sur le système  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  prétraité à  $150^\circ\text{C}$  sont équivalents à ceux reportés pour ce même échantillon non traité. Par contre, lorsque la température de traitement est fixée à  $200^\circ\text{C}$  une nette amélioration des performances catalytiques est mise en évidence (Figure IV- 29). En effet à  $375^\circ\text{C}$ , un rendement optimal en propène de 6,8 % environ est obtenu sur le solide  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  réduit in situ sous  $\text{H}_2$  à  $200^\circ\text{C}$ , tandis que le meilleur rendement atteignait seulement 5,4 % sur ce même solide non traité. En accord avec la Figure IV- 28, un effet similaire sur les résultats catalytiques est également observé pour l'échantillon  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  traité à  $200^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$ . L'augmentation de la température de traitement à  $400^\circ\text{C}$  améliore également les performances catalytiques comparativement au système non traité, mais les différences sont moins marquées qu'à  $200^\circ\text{C}$ .

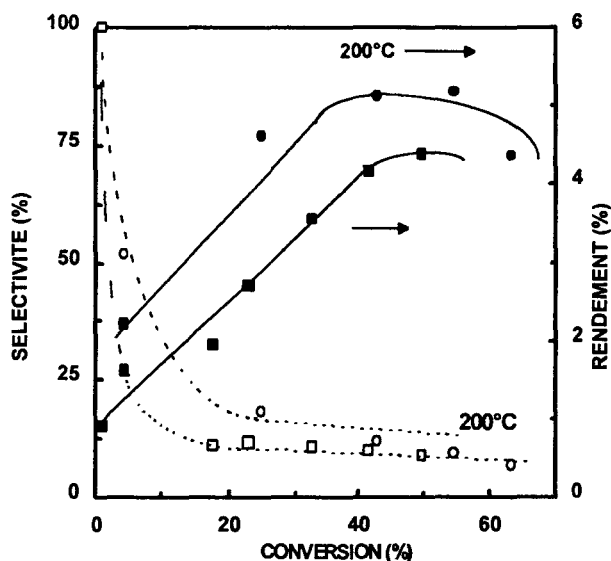


Figure IV- 28 : Rendement (■,●) et sélectivité en propène (□,○) en fonction de la conversion en propane sur  $CeNi_{0.2}O_y$ , non traité (■,□) et préalablement réduit sous  $H_2$  à  $200^\circ C$  (●,○).

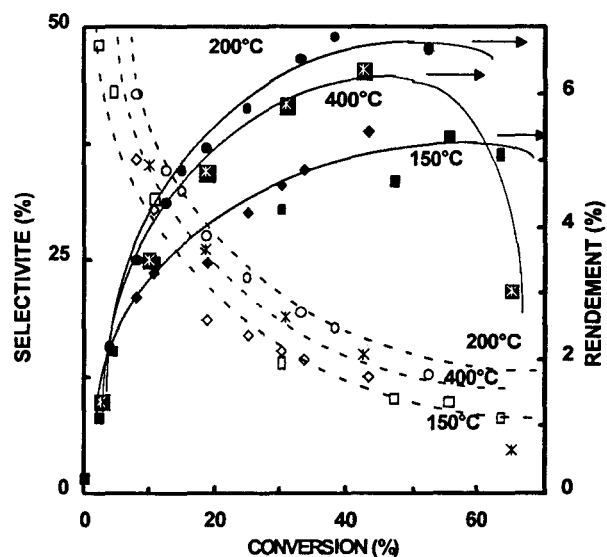


Figure IV- 29 : Rendement (■,◆,●) et sélectivité en propène (□,◇,○) en fonction de la conversion en propane sur  $CeNi_{0.5}O_y$ , non traité (■,□), préalablement réduit sous  $H_2$  à  $150^\circ C$  (◆,◇), à  $200^\circ C$  (●,○) et à  $400^\circ C$  (\*,⊗)

Au vu des résultats, la présence d'un gros réservoir d'hydrogène dans les solides  $CeNi_{0.2}O_y$  et  $CeNi_{0.5}O_y$ , obtenu après traitement sous  $H_2$  à  $200^\circ C$  conduit à un effet bénéfique sur le rendement en propène. Comme cela a été montré par les différentes expériences réalisées sous  $H_2$  (ATG, SPX, DRX), le stockage d'une quantité importante d'espèces hydrogène  $H^*$  peut être corrélé à un état partiellement réduit du catalyseur. Ce phénomène est en accord avec de précédents travaux réalisés au laboratoire [21,26] et a par ailleurs déjà été proposé pour cette même famille de catalyseurs Ce-Ni-O [53]. Par conséquent, ces résultats confirment que dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane le catalyseur travaille dans un état partiellement réduit.

## IV - F - 2. Résultats SPX

Un effet bénéfique sur les performances catalytiques en O.D.H. du propane a donc été montré lorsque les catalyseurs  $\text{CeNi}_{0.2}\text{O}_y$  et  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  sont traités préalablement sous  $\text{H}_2$  à des températures pour lesquelles ces systèmes sont réservoirs d'hydrogène. Ainsi, de manière analogue, l'effet d'un prétraitement sous  $\text{H}_2$  suivi d'une catalyse contrôlée sur la surface des systèmes Ce-Ni-O a été étudié par SPX. Nous nous sommes limités à l'étude du composé  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$ , de part ses meilleurs résultats obtenus en O.D.H. du propane. Ainsi dans le spectromètre LEYBOLD, le catalyseur  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  est calciné sous air à  $500^\circ\text{C}$  pendant deux heures avant d'être traité une nuit sous hydrogène ( $2 \text{ l. h}^{-1}$ ). La descente en température s'effectue uniquement sous  $\text{H}_2$ . Ensuite, le catalyseur est testé sous mélange  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  pendant trois heures à 20 % de conversion du propane (conditions expérimentales précisées dans la partie IV-D-2-1). Bien évidemment, toutes ces opérations s'effectuent sans remise à l'air du solide. La Figure IV- 30 rassemble les spectres SPX du niveau 3d du cérium et 2p du nickel tandis que les résultats de l'analyse SPX sont présentés dans le Tableau IV- 9. A titre de référence, les valeurs entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus sur le même composé uniquement après le traitement sous  $\text{H}_2$ .

*Tableau IV- 9 : Energies de liaison des photopics  $\text{Ni}2p_{3/2}$  et  $\text{O}1s$  et composition de surface du catalyseur  $\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$  non prétraité, prétraité à  $200^\circ\text{C}$  et à  $300^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  et ayant subi "in-situ" une catalyse contrôlée en O.D.H. du propane à 20 % de conversion à la température  $T(^\circ\text{C})$ . Entre parenthèses sont rappelées les références de l'état traité sous  $\text{H}_2$  seul.*

traitement	$T(^\circ\text{C})$	$E_i \text{ Ni}2p_{3/2}$ (eV)	$E_i \text{ O}1s$ (eV)	$\text{Ni}2p_{3/2}/$ $\text{Ce}3d$	$\text{O}1s/\text{Ce}3d$
$\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$ testé en O.D.H.	400	854.4	529.1	<u>0.32</u>	<u>1.89</u>
$\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$ réduit à $200^\circ\text{C}$ , testé en O.D.H.	400	854.5	529.2	<u>0.30</u> (0.23)	<u>2.01</u> (1.92)
$\text{CeNi}_{0.5}\text{O}_y$ réduit à $300^\circ\text{C}$ , testé en O.D.H.	400	854.8	529.3	<u>0.28</u> (0.20)	<u>2.00</u> (1.78)

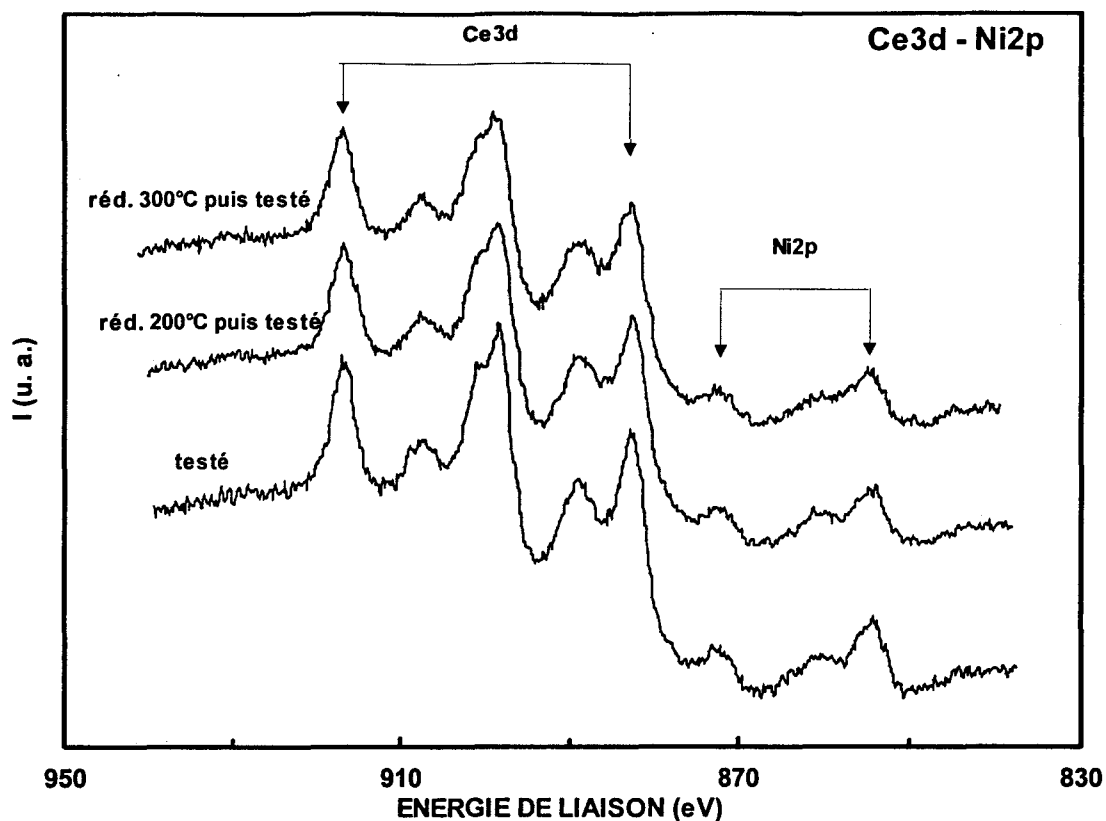
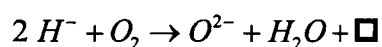


Figure IV- 30 : Spectres SPX des niveaux Ce3d et Ni2p du catalyseur  $CeNi_{0,5}O_y$ , prétraité sous  $H_2$  à 200°C et à 300°C et ayant subi "in-situ" une catalyse contrôlée en O.D.H. du propane.

Les allures des photopics 3d du cérium, présentées sur la Figure IV- 30, montrent que le cérium se trouve uniquement au degré d'oxydation +IV. Néanmoins, on constate une résolution des composantes u et v''' légèrement moins bonne après traitement sous  $H_2$  suivi d'un test O.D.H. in-situ, comparativement à l'état testé sans traitement préalable.

Après traitement sous  $H_2$  suivi d'un test catalytique, les caractéristiques spectrales des raies Ni2p<sub>3/2</sub> et O1s privilégient en surface l'existence de cations  $Ni^{2+}$  (autres que dans un environnement de type NiO) et d'espèces oxygène de réseau  $O^{2-}$ . Ainsi, les espèces nickel traitées sous  $H_2$  jusqu'à 300°C se réoxydent sous ces conditions de traitement, ce qui confirme leurs propriétés redox particulières. Lorsque le solide est testé en O.D.H. du propane après avoir été préalablement traité sous  $H_2$ , le rapport Ni/Ce récupère pratiquement sa valeur de référence (0,32), en accord avec la réoxydation des agrégats de nickel métalliques formés initialement sous hydrogène. Cependant, l'augmentation de la taille des agrégats détériore légèrement la dispersion.

Par ailleurs, la catalyse provoque une augmentation du rapport O/Ce des échantillons traités sous H<sub>2</sub>, comparativement au catalyseur testé en O.D.H. mais non préréduit. La présence d'espèces hydrogène H\* insérées dans le solide lors de la réduction peut être à l'origine de cette hausse. En effet, la moitié des espèces H\* est sous forme hydrure tandis que l'autre moitié correspond à des protons. Sous mélange réactionnel, donc en présence de O<sub>2</sub> dans la phase gaz, les hydrures vont réagir violemment pour former de l'eau et le solide pourra posséder en surface davantage de groupements hydroxyles, tout en permettant parallèlement de transformer O<sub>2</sub> en espèces sélectives O<sup>2-</sup> et de régénérer par conséquent le site actif :



Lorsque la réaction catalytique est brutalement stoppée en remplaçant le mélange réactionnel par de l'azote, tout comme cela a été vu précédemment, les groupements hydroxyles OH<sup>-</sup> du solide migrent vers la surface du solide. Le blocage des insaturations de coordination par les fonctions OH<sup>-</sup> finit par "saturer" la surface en oxygène et ce phénomène explique l'obtention de rapports atomiques O/Ce équivalents à ceux mesurés après calcination ou après traitement sous H<sub>2</sub> suivi d'une purge sous N<sub>2</sub>.

Pour conclure, ces expériences mettent clairement en évidence que les composés Ce-Ni-O possèdent des propriétés redox particulières à travers le couple Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>0</sup> à proximité de cations cérium et possèdent également de bonnes propriétés de diffusion des groupements hydroxyles. Ainsi, ces caractéristiques sont à l'origine des difficultés rencontrées pour permettre de montrer l'état partiellement réduit dans lequel travaillent les catalyseurs Ce-Ni-O pendant la réaction de déshydrogénation oxydante du propane.

## IV - G. MECANISME D'ACTIVATION DU PROPANE

### IV - G - 1. Déshydrogénation de l'alcane par rupture hétérolytique des liaisons C-H.

Les résultats expérimentaux rassemblés dans ce chapitre ont montré que les oxydes de cérium et de nickel permettent la formation de lacunes anioniques d'oxygène sous hydrogène. En outre comparativement à la cérine seule, la création de lacunes anioniques d'oxygène est favorisée à plus basse température dans les solides mixtes en raison de la réductibilité particulière du nickel présent dans ces systèmes. Ces résultats confirment ainsi les précédents travaux réalisés au laboratoire par G. Wrobel et *coll.* [53]. En effet, la réduction des cations  $Ni^{2+}$  intervient plus bas en température mais leur vitesse de réduction est plus lente comparée à celle obtenue sur le solide NiO massif. Ce nickel présente également la caractéristique de pouvoir se réduire et de se réoxyder de manière réversible. Ces propriétés particulières du nickel s'expliquent par la proximité des cations cérium qui influencent le couple redox  $Ni^{2+}/Ni^0$ .

La formation de lacunes anioniques d'oxygène dans les composés à base de cérium et de nickel est décrite à partir de l'équation de réduction du nickel déjà proposée par C. Lamonier [19] :

$$Ni^{2+} + O^{2-} + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O + \square$$

Dans nos échantillons, bien que le cérium présente une moins bonne réductibilité que le nickel, cet élément peut également se réduire et permettre la création de lacunes anioniques sous hydrogène :

$$2Ce^{4+} + O^{2-} + H_2 \rightarrow 2Ce^{3+} + H_2O + \square$$

Parallèlement il a été montré que la présence de sites du type " $O^{2-}M^{n+}\square$ " dans les systèmes  $CeNi_xO_y$  favorise la dissociation hétérolytique de  $H_2$  selon l'équation suivante :



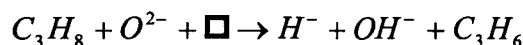
Cette étape n'entraîne pas de réduction supplémentaire des cations présents dans les solides  $CeNi_xO_y$  et il est possible qu'elle ait déjà lieu sans réduction préalable du catalyseur dans l'hypothèse où le solide peut perdre une certaine quantité d'oxygène du réseau sous l'effet de la température :

$$2OH^- \rightarrow O^{2-} + H_2O + \square$$

Les groupements hydroxyles provenant de la dissociation de  $H_2$  sont susceptibles de réagir entre eux, selon la même équation, ce qui entraîne également la formation de lacunes anioniques sans réduction supplémentaire du solide.

En déshydrogénation oxydante du propane, les résultats de tests effectués sur les catalyseurs  $CeNi_xO_y$  "réservoirs d'hydrogène" montrent clairement que ces catalyseurs travaillent dans un état partiellement réduit malgré la présence de  $O_2$  dans la phase gaz. En d'autres termes, sous mélange réactionnel et à une température donnée, l'état de surface du catalyseur peut se traduire par la présence d'une certaine distribution de sites, comportant des insaturations de coordination.

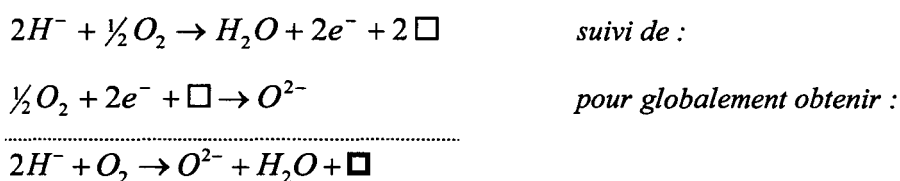
Les ensembles " $O^{2-}M^{n+}\square$ " peuvent constituer les sites d'activation de l'alcane, comme cela a déjà été proposé pour la molécule de propane [10] et d'isobutane [17,18]. Ainsi, par analogie à la dissociation hétérolytique de  $H_2$ , la déshydrogénation de la molécule de propane est envisagée sur ce type de sites avec rupture hétérolytique de la liaison C-H de l'hydrocarbure. Le processus hétérolytique implique la formation d'une espèce hydrure localisée dans une lacune anionique et d'une espèce  $H^+$  qui forme avec un ion  $O^{2-}$  un groupement  $OH^-$  :



Cette étape peut être suivie, de la même façon que cela a été suggéré pour la molécule de  $H_2$ , d'une perte d'eau par déshydroxylation de deux groupements  $OH^-$  pour reformer l'espèce active  $O^{2-}$  et une lacune anionique.

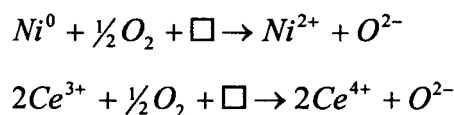
La participation d'espèces  $O^{2-}$  et de lacunes anioniques dans le processus d'activation du propane a déjà été proposée dans la littérature sur des catalyseurs de type V-Mg-O [3,10,81]. Cependant, le mécanisme d'activation de la molécule de propane est encore sujet à controverses. Si on ne tient pas compte du processus radicalaire, l'abstraction d'espèces hydrures provenant des alcanes a déjà été proposé sur des catalyseurs superacides [83,84]. Cependant le transfert par l'intermédiaire d'espèces  $H^+$  est plus fréquemment proposé. Dans le cas d'une rupture hétérolytique, les deux espèces  $H^+$  et  $H^-$  sont susceptibles de coexister, mais la détection de l'espèce  $H^-$  est très délicate en raison de sa très grande réactivité.

A la différence du traitement sous  $H_2$ , la réaction sous propane et oxygène doit prendre en compte la réoxydation du catalyseur. Celle-ci intervient probablement par l'intermédiaire des espèces hydrures réagissant instantanément et de manière violente avec  $O_2$  selon l'équation suivante :



La réactivité des espèces hydrures permet de consommer l'oxygène gazeux, de le transformer en espèces oxygène sélectives  $O^{2-}$ , et d'assurer finalement la régénération du site actif " $O^{2-}M^{n+}\Box$ ".

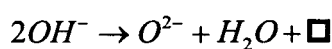
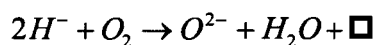
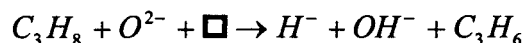
En outre, une réoxydation du catalyseur doit vraisemblablement se produire par l'intermédiaire des cations réduits en accord avec les équations suivantes :



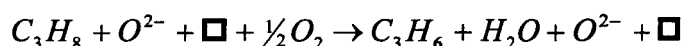
Cependant, compte tenu du fait que l'analyse SPX a mis en évidence sur nos échantillons une très faible réductibilité des cations  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  même après traitement sous  $H_2$  à  $300^\circ C$ , la deuxième équation semble par conséquent beaucoup moins favorable.



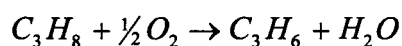
Sous mélange réactionnel, l'étape de déshydrogénation nécessite simultanément la présence d'espèces  $O^{2-}$  et de lacunes anioniques associées à des espèces cationiques. Pour vérifier la validité du mécanisme proposé, sachant que la réaction de déshydrogénation est catalytique, les lacunes et les espèces  $O^{2-}$  utilisées lors de la réaction doivent être ensuite régénérées :



*La somme de ces équations donne finalement :*



*ce qui revient finalement à l'équation bilan généralement proposée en O.D.H. du propane :*



#### IV - G - 2. Modélisation de la structure du site d'activation

La Figure IV- 31 proposée sur la page suivante représente l'activité de déshydrogénation en O.D.H. du propane mesurée à 400°C, exprimée en moles de propène formé par heure et par gramme de catalyseur en fonction du pourcentage de nickel présent dans les solides.

Une formation optimale en propène par oxydéshydrogénation du propane est obtenue à 400°C lorsque le pourcentage de nickel dans le solide atteint environ 20 %, ce qui correspond au catalyseur  $CeNi_{0,5}O_y$ . Le plus faible pourcentage de nickel étudié dans les solides est égal à 0,03 % et se rapporte à la formulation  $CeNi_{0,01}O_y$  testée dans le chapitre II. Pour des teneurs en nickel supérieures à 20 %, l'activité décroît.

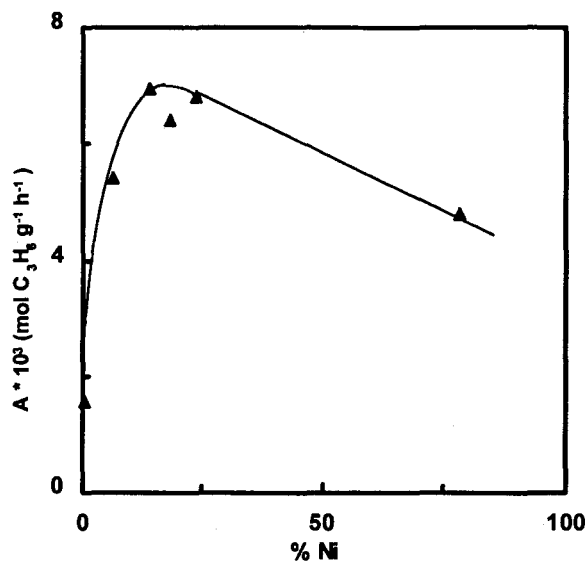


Figure IV- 31 : Activité d'oxydeshydrogénation du propane en propène à 400°C par gramme de catalyseur en fonction du pourcentage en poids de nickel.

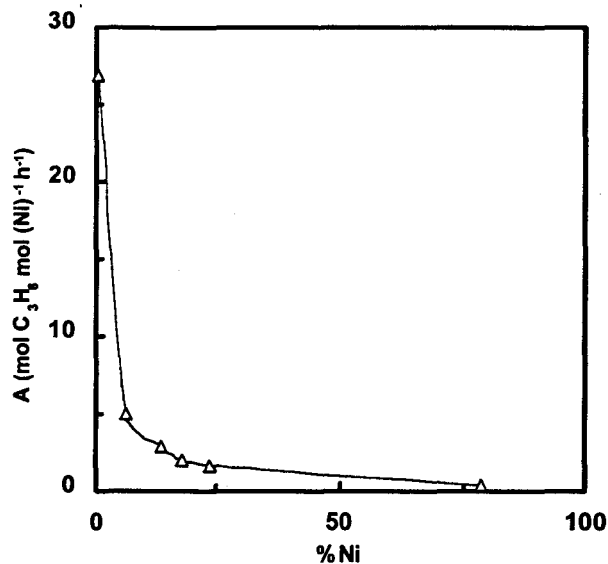
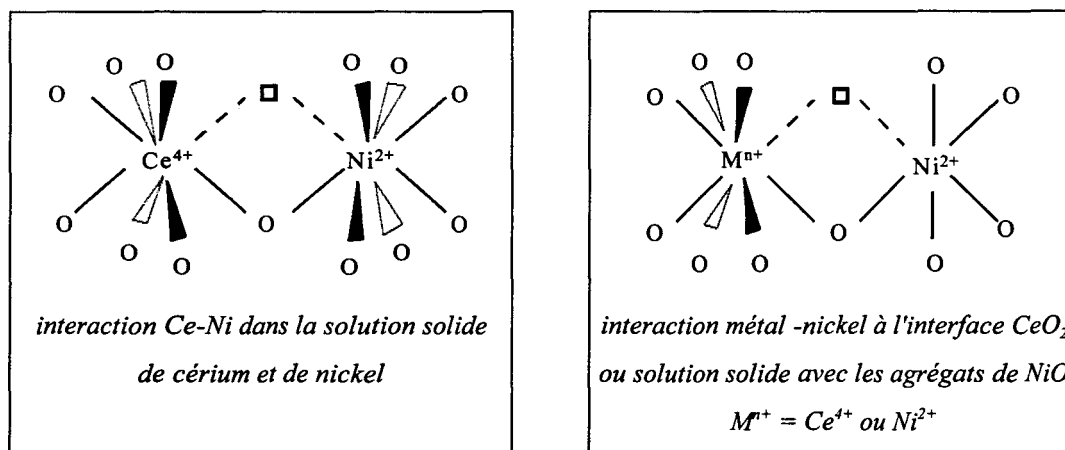


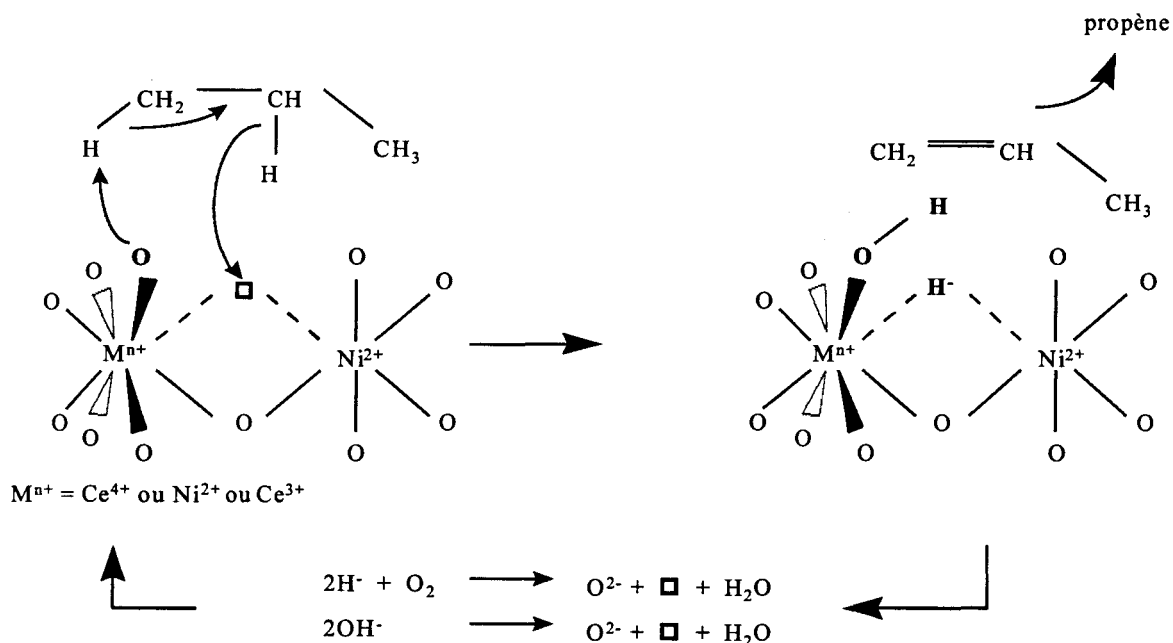
Figure IV- 32 : Activité d'oxydeshydrogénation du propane en propène à 400°C par mole de nickel en fonction du pourcentage en poids de nickel

Au laboratoire, S. Kastelan et coll. [85] ont développé, sur des catalyseurs d'hydrotraitement de type MoS<sub>2</sub>, un modèle mathématique permettant de relier l'activité catalytique à la position des centres actifs (atomes de bord, coin, côté, base) pour diverses structures géométriques (chaîne, triangle, hexagone, rhomboèdre). Une diminution continue de l'activité oxydeshydrogénante est obtenue en fonction de la teneur en nickel lorsque l'activité est ramenée au nombre de mole de nickel présente dans les solides (cf Figure IV-32). L'allure de cette courbe peut être interprétée par le fait que seuls les atomes de nickel situés à la périphérie des cristallites de NiO sont responsables de l'activité catalytique en O.D.H. du propane. Ainsi plus les agrégats de NiO sont petits, plus le nombre de sites actifs est important. Et dans ce cas également, les atomes de nickel à la périphérie des cristallites sont ceux qui peuvent être en interaction avec la cérium. Ainsi, ces résultats confirment que les atomes de nickel les plus favorables à la formation de propène par O.D.H. du propane sont ceux en interaction préférentielle avec des atomes de cérium.

Or, il a été montré clairement dans le chapitre précédent que la structure des composés  $CeNi_xO_y$  ne se limite pas uniquement à la présence d'agrégats de NiO en interaction avec la cérine. En effet, lorsque les rapports atomiques Ni/Ce sont inférieurs à 0,5, la présence de cations  $Ni^{2+}$  incorporés dans le réseau cristallographique de la cérine permet également la formation d'une solution solide de cérium et de nickel. Ainsi, si les cations sont reliés entre eux par des espèces oxygène, l'insaturation de coordination, issue de la perte d'une espèce  $O^{2-}$  pontée est également commune aux deux cations. Les sites actifs peuvent alors être schématisés par deux cations en interaction de nature différente ou identique. Sur la base des structures cristallographiques de  $CeO_2$  et de NiO proposées dans l'annexe V, plusieurs structures de sites actifs en O.D.H. du propane pour les systèmes Ce-Ni-O peuvent être envisagées :



La transformation du propane sur les oxydes à base de cérium et de nickel conduit uniquement à la formation de propène et de  $CO_2$ . Le propène est le produit majoritaire obtenu aux faibles conversions de propane et aux plus basses températures. Dans ce cas en milieu oxydo-réducteur, le nombre de lacunes anioniques à la surface du catalyseur Ce-Ni-O sera limité. Le schéma suivant est une représentation possible du mécanisme réactionnel de déshydrogénation oxydante du propane en propène avec rupture hétérolytique de l'hydrocarbure. En outre, ce processus d'activation du propane est relativement similaire au mécanisme concerté d'activation du n-butane, qui a déjà été proposé par G. Busca et *coll.* sur des systèmes V-P-O [86].



Si le propène est le produit principal obtenu à faible température de test, la proportion de  $CO_2$  croît, quant à elle, lorsque la température et la conversion de l'oxygène augmentent. Dans ce cas en effet, il est très probable que la surface du catalyseur présente une concentration de lacunes anioniques par site plus élevée. Celles-ci vont permettre de dissocier la molécule de  $O_2$  et au propène adsorbé en surface de continuer à réagir, favorisant ainsi l'activité catalytique au profit principalement de la sélectivité en  $CO_2$ . Cette augmentation du nombre d'insaturations de coordination par site est également à l'origine de propriétés acides plus marquées, défavorables à la désorption de l'oléfine.

Il a été montré au laboratoire qu'un support tel que  $Al_2O_3$  présente uniquement un caractère isomérisant sous  $H_2$ . Cette fonction isomérisante a été reliée à l'existence de deux insaturations de coordination autour du cation métallique ( $^2M$ ). Ainsi, la cérine réduite sous  $H_2$  non hydrogénante ne peut excéder deux insaturations de coordination sur chacun des cations cérium, alors que les espèces nickel dans  $NiO$  ont la faculté de pouvoir être entourées par trois lacunes anioniques car  $NiO$  est un catalyseur d'hydrogénation [53]. Par conséquent, on peut supposer par simple analogie que sous mélange oxydo-réducteur, les sites  $^x Ce - ^y Ni$  auront tendance à être moins lacunaires que leurs homologues  $^x Ni - ^y Ni$ , ce qui peut entraîner une meilleure sélectivité en propène.

En outre, la réductibilité des cations  $\text{Ni}^{2+}$  est influencée par la présence de cérium dans un environnement proche qui empêcherait les espèces nickel de se réduire totalement et irréversiblement même dans des conditions extrêmement réductrices. L'existence de sites nickel métalliques non réoxydables est probablement néfaste à la réaction de déshydrogénation oxydante du propane, ceux-ci étant certainement à l'origine du phénomène de craquage observé à fortes conversions ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Dans le même esprit, des travaux récents concernant l'oxydation du méthane ont identifié la nature du nickel actif en fonction de la conversion de l'oxygène sur des catalyseurs  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$ . [6]. En particulier, ils attribuent la combustion du méthane à la présence de nickel oxydé de surface tandis que les sites nickel métalliques sont responsables de la transformation du méthane en gaz de synthèse.

Par ailleurs, il a été vu dans le chapitre II, qui présente les résultats de tests catalytiques d'oxydéshydrogénation du propane, l'obtention de meilleures performances sur les systèmes ternaires Ce-Al-Ni-O. Les diverses caractérisations physico-chimiques effectuées sur ces solides ont montré également une forte affinité entre les cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . Ainsi, il est tout à fait envisageable que les sites actifs  $^x\text{M} - ^y\text{M}'$  des composés ternaires  $\text{CeAl}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ , fassent intervenir un cation  $\text{Al}^{3+}$ .

En conclusion, le modèle d'activation qui est proposé sous entend que les catalyseurs étudiés dans ce travail agissent dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane comme des réservoirs d'hydrogène, avec abstraction d'espèces hydrure qui se localisent dans des lacunes et de protons qui forment avec les ions  $\text{O}^{2-}$  des groupements  $\text{OH}^-$ . Etant donné que la plupart des catalyseurs étudiés dans ce travail sont capables de stocker de l'hydrogène, il est probable que ce mécanisme d'activation de l'alcane puisse s'appliquer à d'autres catalyseurs oxydes. Cette modélisation est également en accord avec l'importance attribuée aux propriétés acido-basiques des catalyseurs en oxydation sélective dans la littérature. La transformation des sites  $\text{O}^{2-}\text{M}^{n+}\square \leftrightarrow \text{OH}^-\text{M}^{n+}\text{H}^+$  fait intervenir une paire acide-base avec un site acide ( $\text{M}^{n+}\square$ ) ainsi qu'une base  $\text{O}^{2-}$  au sens de Lewis mais également un caractère acide au sens de Brønsted ( $\text{OH}^-$ ). Enfin, le processus d'activation du propane sur un site associant une lacune anionique commune à deux cations de nature différente est en accord avec les mécanismes d'oxydation sélective faisant intervenir un cycle d'oxydo-réduction à plusieurs sites mais explicite également l'effet de synergie observé en O.D.H. du propane.

Bien évidemment, la structure des sites actifs évolue en fonction des conditions de test et cette redistribution joue un rôle clé dans l'orientation des résultats catalytiques. En effet pour de faibles températures, les sites auront tendance à être faiblement insaturés, donc plus sélectifs envers la formation de propène. Mais malheureusement leur nombre très restreint limite le facteur activité. Par contre, aux plus fortes températures et conversions en  $O_2$ , la multiplication du nombre de sites actifs, influencés également par la présence et la nature d'autres cations, se fait au détriment de la sélectivité en propène. Ainsi, l'amélioration des performances catalytiques en O.D.H. du propane consiste en la détermination d'un équilibre optimal qui relie à la fois le nombre de sites actifs (activité) mais également leur structure (sélectivité). Pour cela, la préparation des catalyseurs en oxydation sélective se révèle être d'une importance capitale pour permettre cette optimisation.

## CONCLUSION

La réduction partielle des catalyseurs Ce-M-O provoque la création de lacunes anioniques par perte d'espèces oxygène du réseau et ceci pout des températures relativement modestes. De plus, ces solides dans un état partiellement réduit sont capables d'emmagasiner de grandes quantités d'espèces hydrogène H\*. Cette concentration en espèces H\* dépend du degré de réduction des solides  $CeM_xO_y$  et en particulier de leur faculté à pouvoir créer des lacunes anioniques. Les espèces hydrogène H\* créées par rupture hétérolytique de l'hydrogène moléculaire  $H_2$  sur un site du type " $O^{2-}M^{n+}\square$ " correspondent pour moitié à des espèces hydrure  $H^-$  localisées dans des lacunes anioniques et pour autre moitié à des espèces protoniques  $H^+$  formant avec les ions  $O^{2-}$  des groupements hydroxyles  $OH^-$ .

La réaction de transformation de l'isopropanol a été étudiée pour caractériser les propriétés acido-basiques des catalyseurs  $CeNi_xO_y$ . La formation d'acétone, majoritairement obtenue à basse température, est attribuée à l'existence de sites redox ou acide-base du type " $O^{2-}M^{n+}\square$ ". En revanche, l'augmentation de la température modifie la structure de ces sites par perte d'espèces oxygène du réseau, ce qui accentue la présence de fonctions acides à la surface des solides.

Les résultats SPX obtenus après test O.D.H. in-situ tendent à montrer que c'est l'espèce Ni des petits agrégats et/ou de la solution solide qui participe à la réaction catalytique. Et, cette espèce nickel possède la caractéristique de pouvoir se réduire et se réoxyder de manière réversible. Il a également été montré que ce type de nickel est en interaction privilégié avec le cérium. Par ailleurs, quelque soit la teneur en nickel étudiée, les phases  $CeO_2$  et  $NiO$  sont les deux seules phases détectées par DRX et le passage de l'état calciné à l'état traité sous mélange oxydo-réducteur ne met en évidence aucun changement profond de la structure cristallographique.

Une amélioration des performances catalytiques en O.D.H. du propane est obtenue lorsque les catalyseurs  $CeNi_xO_y$  sont traités préalablement sous  $H_2$  aux températures pour lesquelles ils deviennent des réservoirs d'hydrogène  $H^*$  importants ( $H^-$ ,  $H^+$ ). Ces résultats confirment que pendant la réaction d'oxydéshydrogénation le catalyseur travaille dans un état partiellement réduit.

Finalement, par analogie à la dissociation hétérolytique de la molécule de  $H_2$ , un mécanisme d'oxydéshydrogénation du propane est proposé. Le site d'activation de l'alcane constitué d'une espèce  $O^{2-}$ , d'une lacune anionique associée à un cation du solide, peut dissocier hétérolytiquement l'hydrocarbure et conduire à la déshydrogénation du propane en propène. Cette étape réactionnelle forme au niveau du solide une espèce hydrure piégée dans une lacune anionique et un proton formant avec une espèce  $O^{2-}$  une fonction hydroxyle labile. En outre, le modèle du site d'activation du propane  $^xM - ^yM'$  proposé dans ce travail prend en compte la nature du cation voisin.



## IV - H. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- [1] - P. Mars, D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, **3**, 41, (1954).
- [2] - H. H. Kung; *Advances in Catalysis*, **40**, 1, (1994).
- [3] - R. Wang, X. M. Xie, P. Li, C. F. Ng; *Catal. Letters*, **24**, 67, (1994).
- [4] - O. Takahashi, H. Hatori, *J. Catal.*, **68**, 144, (1981).
- [5] - G. Busca, G. Centi, F. Trifiro; *Appl. Catal.*; **25**, 265, (1986).
- [6] - F. van Looij, J. W. Geus; *J. Catal.*, **168**, 154, (1997).
- [7] - S. Bouglimina, A. Boulahouache, Z. Rassoul, M. M. Bettahar; *Actes du IV<sup>ème</sup> colloque Franco-Maghrébin de Catalyse*, Lille, 293, (1996)
- [8] - A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J. L. C. Fierro, V. Soenen, J. M. Herrmann, J.C. Volta; *Studies in Surface Science and Catalysis*, **72**, 203, (1992).
- [9] - Y. S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro-oka, K. -W. Lee; *Catal. Today*, **24**, 327, (1995).
- [10] - A. Pantazidis, A. Auroux, J. M. Herrmann, C. Mirodatos; *Catal. Today*, **32**, 81, (1996).
- [11] - L. E. Cadus, M. F. Gomez, M. C. Abello; *Catal. Letters*, **43**, 229, (1997).
- [12] - J. L. G. Fierro, J. Soria, J. Sanz, J. M. Rojo; *J. Solid. State Chem.*, **66**, 154, (1987).
- [13] - M. Breyse, M. Guenin, B. Claudel, H. Latreille, J. Veron; *J. Catal.*, **28**, 54, (1972).
- [14] - B. Harrison, A. F. Diwell, C. Hallett; *Platinum Metals Rev.*, **32**, 73, (1988).
- [15] - J. M. Herrmann, E. Ramaroson, J. F. Tempere, M. F. Guilleux; *Appl. Catal.*, **53**, 117, (1989).

- [16] - A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. LLorca; *J. Catal.*, **151**, 111, (1995).
- [17] - A. Monnier, *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1995).
- [18] - L. Jalowiecki-Duhamel, A. Monnier, Y. Barbaux, G. Hecquet; *Catal. Today*, **32**, 237, (1996).
- [19] - H. Diaz, J. P. Marcq, M. Pinabiau, Y. Barbaux; *Eur. Patent 8 508 210*, to BP France, (1986).
- [20] - C. Lamonier-Dulongpont; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1994).
- [21] - L. Jalowiecki, M. Daage, J. P. Bonnelle, A. H. Tchen; *Appl. Catal.*, **16**, 1, (1985).
- [22] - L. Jalowiecki, G. Wrobel, M. Daage, J. P. Bonnelle; *J. Catal.*, **107**, 375, (1987).
- [23] - G. Wrobel, L. Jalowiecki, J. P. Bonnelle, F. Bali, A. Bettahar; *New J. Chem*, **11**, 715, (1987).
- [24] - L. Jalowiecki, J. Grimblot, J. P. Bonnelle; *J. Catal.*, **126**, 101, (1990).
- [25] - L. Jalowiecki, A. Aboulaz, S. Kasztelan, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *J. Catal.*, **120**, 108, (1989).
- [26] - A. Sene, L. Jalowiecki-Duhamel, G. Wrobel, J. P. bonnelle; *J. Catal.*, **144**, 544, (1993).
- [27] - L. Jalowiecki-Duhamel, A. Sene, G. Wrobel, J. Grimblot; *Int. J. Hydrogen Energy*, **18**, 925, (1993).
- [28] - M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J.C. Lavalley; *Appl. Catal.*, **145**, 1, (1996).
- [29] - A. Ouqour; *Thèse de Doctorat*, Université Claude Bernard-Lyon I, (1991).
- [30] - L. M. Cornaglia, E. A. Lombardo, J. A. Anderson, J. L. Garcia Fierro; *Appl. Catal.*, **100**, 37, (1993).

- [31] - T. Blasco, J. M. Lopez-Nieto, A. Dejoz, M. I. Vazquez; *J. Catal.*, **127**, 271, (1995).
- [32] - L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M. M. Bettahar, J. C. Lavalley, M. Gubelmann-Bonneau; *Catal. Letters*, **38**, 197, (1996).
- [33] - L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M. M. Bettahar, M. Gubelmann-Bonneau, J. C. Lavalley; *Catal. Today*, **32**, 57, (1996).
- [34] - R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Sloczynski, J. Stoch, K. Wcislo; *Appl. Catal.*, **125**, 129, (1995).
- [35] - R. Grabowski, B. Grzybowska, A. Kozłowska, J. Sloczynski, K. Wcislo, Y. Barbaux; *Topics in Catalysis*, **3**, 277, (1996).
- [36] - C. Padeste, N. W. Cant, D. L. Trimm; *Catal. Letters*, **18**, 305, (1993).
- [37] - M. G. Sanchez, J. L. Gazquez; *J. Catal.*, **104**, 120, (1987).
- [38] - M. F. Luo, Y. J. Zhong, X. X. Yuan, X. M. Zheng; *Appl. Catal.*, **162**, 131, (1997).
- [39] - H. Wan, Z. Chao, W. Weng, X. Zhou, J. Cai, K. Tsai; *Catal. Today*, **30**, 67, (1996).
- [40] - J. M. Herrmann, C. Hoang-Van, L. Dibansa, R. Harivololona, *J. Catal.*, **159**, 361, (1996).
- [41] - C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, F. Cavani, G. Bini; *Appl. Catal.*, **139**, 161, (1996).
- [42] - A. Trovarelli, C. de Leitenburg, J. Llorca, G. Dolcetti; *J. Catal.*, **151**, 111, (1995).
- [43] - D. Bavan, J. Kordis; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1509, (1964).
- [44] - K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa; *J. Catal.*, **79**, 497, (1983).
- [45] - M. Hillert, B. Jansson; *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 732, (1986).
- [46] - A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quéméré, G. N. Sauvion, O. Touret; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1601, (1991).

- [47] - C. Binet, A. Jadi, J. C. Lavalley; *J. Chim. Phys.*, **89**, 31, (1992).
- [48] - V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, L. Tournayan, O. Touret; *J. Chem. Soc Faraday Trans.*, **90**, 773, (1994).
- [49] - J. Cunningham, S. O'Brien, J. Sanz, J. M. Rojo, J. A. Soria, J. L. G. Fierro; *J. Molec. Catal.*, **57**, 379, (1990).
- [50] - L. Tournayan, N. R. Marcilio, R. Frety; *Appl. Catal.*, **78**, 31, (1991).
- [51] - J. Barrault, A. Alouche, V. Paul-Boncour, L. Hilaire, A. Percheron-Guegan; *Appl. Catal.*, **46**, 269, (1989).
- [52] - G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, R. di Monte, M. Graziani; *Catal. Letters*, **24**, 107, (1994).
- [53] - G. Wrobel, C. Lamonier, A. Bennani, A. D'Huysser, A. Aboukais; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 2001, (1996).
- [54] - R. Collongues; *La non-stoechiométrie*, Masson et C<sup>ie</sup> Editeurs, Paris, (1971).
- [55] - H. C. Yao , Y. F. Yao; *J. Catal.*, **86**, 254, (1984).
- [56] - S. Bernal, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, J. M. Rodriguez-Izquierdo, V. Perrichon, A. Laachir; *J. Catal.*, **137**, 1, (1992).
- [57] - J. Cunningham, D. Cullinane, J. Sanz, J. M. Rojo, X. A. Soria, J. L. G. Fierro; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 3233, (1992).
- [58] - A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, V. Perrichon; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2185, (1995).
- [59] - A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. T. Kiss; *J. Catal.*, **169**, 490, (1997).
- [60] - M. P. Sohier, G. Wrobel, J. P. Bonnelle, J. P. Marcq; *Appl. Catal.*, **84**, 169, (1992).

- [61] - S. Kacimi, D. Duprez, J. A. Dalmon; *J. Chim. Phys.*, **94**, 535, (1997).
- [62] - M. Daage, J. P. Bonnelle; *Appl. Catal.*, **16**, 335, (1985).
- [63] - S. Siegel; *J. Catal.*, **30**, 139, (1973).
- [64] - L. Duhamel; *Thèse d'habilitation à diriger les recherches*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1996).
- [65] - D. J. Hucknall; *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, London, New York, (1974).
- [66] - K. Tanabe, M. Misuno, Y. Ono, H. Hattori; "New Solid Acids and Bases", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **51**, (1989).
- [67] - A. Aboukaïs, R. Bechara, C. F. Aïssi, J. P. Bonnelle, A. Ouqour, M. Loukah, G. Coudurier, J. C. Vedrine; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 2545, (1993).
- [68] - C. Lahousse, F. Maugé, J. Bachelier, J. C. Lavalley; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2907, (1995).
- [69] - A. Aboulayt, *Thèse de Doctorat*, Université de Caen, (1994).
- [70] - C. Binet, A. Jadi, J. C. Lavalley; *J. Chim. Phys.*, **89**, 1779, (1992).
- [71] - V. R. Choudhary, V. H. Rane; *J. Catal.*, **130**, 411, (1991).
- [72] - D. Martin, D. Duprez; *J. Phys. Chem.*, **100**, 9429, (1996).
- [73] - A. M. Maitra, I. Campbell, R. J. Tyler; *Appl. Catal.*, **85**, 27, (1992).
- [74] - M. I. Zaky, G. A. M. Hussein, H. A. El-Ammawy, S. A. A. Mansour, J. Polz, H. Knözinger; *J. Mol. Catal.*, **57**, 367, (1990).
- [75] - F. Delmaire; *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1997).
- [76] - A. Gervasini, A. Auroux; *J. Catal.*, **131**, 190, (1991).

- [77] - V. B. Kazansky, V. Y. Borovkov, L. M. Kustov; *Proc. 5<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, Berlin, **3**, 3, (1984).
- [78] - Y. Sakata, V. Ponec; *Appl. Catal.*, **166**, 173, (1998).
- [79] - J. Z. Shyu, K. Otto, W. L. H. Watkins, G. W. Graham, R. K. Belitz, H. S. Gandhi; *J. Catal.*, **114**, 23, (1988).
- [80] - M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand, L. Hilaire; *Surf. Interface Analysis*, **20**, 508, (1993).
- [81] - V. Soenen, J. M. Herrmann, J. C. Volta; *J. Catal.*, **159**, 410, (1996).
- [82] - N. Boisdron, A. Monnier, L. Jalowiecki-Duhamel, Y. Barbaux; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2899, (1995).
- [83] - H. Hatori, O. Takahashi, M. Takagi, K. Tanabe; *J. Catal.*, **68**, 132, (1981).
- [84] - O. Takahashi, H. Hatori; *J. Catal.*, **68**, 144, (1981).
- [85] - S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle; *Appl. Catal.*, **13**, 127, (1984).
- [86] - G. Busca, G. Centi, F. Trifiro; *Appl. Catal.*, **25**, 265, (1986).

# CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, divers catalyseurs oxydes ont été testés en O.D.H. du propane dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Il s'agissait entre autre de systèmes  $V_2O_5/TiO_2$ ,  $MoO_3/\gamma Al_2O_3$  ou encore de catalyseurs massiques Ce-M-O (avec M = Ni, Cu ou Zn). Dans nos conditions expérimentales, les performances oxydeshydrogénantes les plus élevées ont été obtenues sur le composé Ce-Ni-O. L'influence de la teneur en nickel dans les systèmes  $CeNi_xO_y$  a été ensuite étudiée et le meilleur catalyseur correspond au solide  $CeNi_{0.5}O_y$  (20 % de conversion du propane; 21 % de sélectivité en propène). Ainsi, un rendement optimal en propène de 5,4 % est atteint à 400°C. L'ajout d'aluminium en faible quantité dans les catalyseurs Ce-Ni-O permet d'améliorer les performances catalytiques, tandis que des teneurs trop élevées nuisent au maintien des capacités oxydeshydrogénantes. Parmi tous les systèmes ternaires étudiés, la formulation catalytique  $CeAl_{0.5}Ni_3O_y$  est celle qui donne les meilleurs résultats : à 20 % de conversion du propane, la sélectivité en propène est estimée à 30 %. Dans un réacteur de type membranaire, différents dépôts de phases actives sur un support céramique  $\alpha Al_2O_3$  ont été étudiés et le dépôt de systèmes  $CeNi_xO_y$  a permis d'améliorer nettement les sélectivités en propène comparativement à celles obtenues sur les composés massiques dans un réacteur classique. Ainsi, le système  $CeNi_2O_y/\alpha Al_2O_3$  présente une sélectivité de 38 % en propène à 20 % de conversion du propane.

Au vu des résultats catalytiques obtenus, seuls les systèmes mixtes de cérium et de nickel ont fait l'objet d'une caractérisation à l'état calciné et/ou partiellement réduit in-situ par diffraction de rayons X (DRX), par microscopie électronique et par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX). En ce qui concerne les systèmes binaires Ce-Ni-O, les meilleures performances catalytiques du solide  $CeNi_{0.5}O_y$  ont pu être attribuées au fait que ce solide possède le plus grand nombre d'interactions entre le cérium et le nickel, situées à l'interface entre des petits agrégats de NiO et des cristaux de  $CeO_2$  ou localisées dans le réseau de la cérine avec incorporation de cations  $Ni^{2+}$  liée à la formation d'une solution solide. L'application de différents modèles structuraux en SPX a permis d'encadrer la dimension de ces petits agrégats de NiO entre 15 Å et 36 Å environ. Les études physico-chimiques DRX et SPX effectuées sur les catalyseurs ternaires Ce-Al-Ni-O privilégient une forte affinité entre les cations  $Al^{3+}$  et  $Ni^{2+}$ . Ainsi, il est fortement probable que les cations  $Al^{3+}$  parviennent à s'insérer dans le réseau de NiO. En effet, l'analyse SPX a permis de mettre en évidence un



environnement superficiel du nickel intermédiaire entre celui obtenu pour les systèmes Ce-Ni-O et celui obtenu pour une structure spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Sur les systèmes ternaires à forte teneur en nickel, l'amélioration des performances catalytiques se justifie par l'augmentation de la concentration en espèces nickel de surface accessibles, l'aluminium permettant de le maintenir dans un environnement favorable pour la déshydrogénation oxydante du propane.

La suite de notre recherche s'est inscrite dans le cadre d'une meilleure connaissance et compréhension du mécanisme réactionnel qui gouverne la réaction d'O.D.H. du propane. En effet dans la littérature, celui-ci reste encore sujet à de nombreuses controverses. Ainsi, notre travail s'est focalisé plus particulièrement sur l'étude de la réactivité des systèmes Ce-Ni-O avec comme objectif final de proposer un modèle d'activation du propane sur un site actif. La déshydrogénation oxydante du propane nécessitant l'abstraction de deux atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure, l'aptitude des catalyseurs testés en O.D.H. du propane à accepter l'hydrogène a été montrée. Ainsi, les systèmes Ce-Ni-O sont capables d'emmagasiner de grandes quantités d'espèces hydrogène ( $20 \text{ à } 30 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}^* \text{ g}^{-1}$ ). Il semble qu'une dissociation hétérolytique de la molécule de  $\text{H}_2$  sur un site " $\text{O}^{2-}\text{M}^{n+}\square$ " contenant une lacune anionique associée à un cation métallique et une espèce oxygène  $\text{O}^{2-}$  ait lieu. Les caractérisations DRX et SPX effectuées in-situ sous  $\text{H}_2$  renforcent cette opinion. Par ailleurs, l'ensemble " $\text{O}^{2-}\text{M}^{n+}\square$ " constitue une paire acide-base au sens de Lewis en accord avec les propriétés acido-basiques étudiées sur les systèmes mixtes Ce-Ni-O par transformation de l'isopropanol. L'augmentation de la température de réaction ou un traitement réducteur sous  $\text{H}_2$  accentue le caractère acide superficiel des solides, justifié par la perte d'espèces oxygène du réseau et par conséquent par la création de lacunes anioniques.

Finalement, la synthèse des résultats permet d'envisager un mécanisme d'oxydéshydrogénation du propane impliquant une rupture hétérolytique d'une liaison C-H de l'hydrocarbure avec insertion d'une espèce hydrure dans une lacune anionique et d'un proton qui forme avec  $\text{O}^{2-}$  un groupement  $\text{OH}^-$  :  $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}^{2-} \text{M}^{n+}\square \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH}^- \text{M}^{n+} \text{H}^-$ . Ainsi, différentes structures de sites actifs  $^x\text{M} - ^y\text{M}$  ont été proposées, faisant intervenir des espèces oxygène et des lacunes anioniques pontées entre des cations métalliques de nature différente ou identique. Les sites mettant en jeu des interactions Ce-Ni ou Al-Ni semblent plus favorables au processus sélectif d'oxydéshydrogénation du propane en propène.

# ANNEXES

**ANNEXE I : PREPARATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES TESTES EN  
O.D.H. DU PROPANE**

**PARTIE A : REACTEUR CATALYTIQUE TUBULAIRE A LIT FIXE**

**A<sub>I</sub> - 1. Préparation des systèmes oxydes supportés**

A<sub>I</sub> - 1 - 1. Catalyseurs V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

*VT-AP-4*

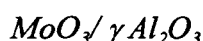
Le support TiO<sub>2</sub>-*anatase* PROLABO (8 m<sup>2</sup>/g) est mis en suspension aqueuse sous agitation avant d'effectuer l'imprégnation de vanadium à partir de métavanadate d'ammonium NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (FLUKA) afin obtenir un recouvrement de 4 monocouches sur le support. La solution est évaporée au rotavapeur à 60°C, la poudre récupérée est ensuite séchée dans l'étuve à 110°C pendant 12 heures. L'étape finale de la calcination est réalisée à 550°C pendant 4 heures sous air (50°C/h).

*(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>)SG*

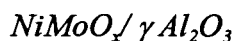
A partir de butoxyde de titane Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (ALDRICH) dilué dans le butan-2-ol (FLUKA) et mis sous reflux à 70°C, l'hydrolyse de l'alkoxyde est réalisée en respectant un rapport molaire de l'eau sur le titane égal à 50. Le précipité est filtré puis lavé à l'eau déminéralisée afin d'éliminer l'excès d'alcool avant d'être à nouveau mis en suspension (0,25 mol Ti/l). Ensuite, cette solution blanchâtre est peptisée sous reflux à 85°C par ajout d'acide nitrique (FLUKA). Au bout de 12 heures, une solution bleutée et translucide est obtenue. Après l'évaporation du solvant au rotavapeur à 60°C, la poudre récupérée est séchée à l'étuve à 110°C pendant une nuit puis calcinée pendant 4 heures sous flux d'air à 450°C avec une montée en température de 20°C/h.

Le gel de vanadium est préparé par hydrolyse de tri-isopropoxyde de vanadyle  $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  (STREM CHEMICALS) dilué dans l'isopropanol (FLUKA), laissé ensuite sous reflux à  $80^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Le rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{V}$  est environ égal à 270. Le dépôt de vanadium sur  $\text{TiO}_2$  calciné ( $94 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est effectué en ajoutant la quantité nécessaire de support à ce gel pour obtenir un recouvrement théorique de 2 monocouches de vanadium. Les solvants sont éliminés au rotavapeur à  $60^\circ\text{C}$ . La poudre est ensuite séchée à  $100^\circ\text{C}$  pendant 12 heures puis calcinée pendant 4 heures à  $450^\circ\text{C}$  sous air ( $20^\circ\text{C}/\text{h}$ ).

#### A<sub>1</sub> - 1 - 2. Préparation des systèmes à base d'oxyde de molybdène supportés sur $\text{Al}_2\text{O}_3$ - catalyseurs EUROCAT



Le solide  $\text{MoO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 % en poids de Mo) est préparé par imprégnation à sec sur le support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (MERCK). L'échantillon, après macération une nuit sous atmosphère humide, est séché 12 heures à  $110^\circ\text{C}$ , puis calciné sous air à  $500^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.



La première étape de la synthèse de ce système est identique à la préparation du catalyseur  $\text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le dépôt de nickel consiste également en une imprégnation à sec d'un sel de nickel sur l'échantillon  $\text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  calciné à  $500^\circ\text{C}$  afin d'obtenir une concentration en poids de 2 % en nickel. Le solide est séché à  $110^\circ\text{C}$  pendant 12 heures environ avant d'être calciné 4 heures à  $500^\circ\text{C}$  sous air.

#### A<sub>1</sub> - 2. Préparation des systèmes catalytiques massiques

Les catalyseurs massiques à base de cérium, sont préparés par coprécipitation des différents nitrates dans la triéthylamine puis sont calcinés à  $500^\circ\text{C}$  sous air. Deux familles de catalyseurs ont été synthétisées : les oxydes binaires  $\text{CeM}_x\text{O}_y$  et les oxydes ternaires  $\text{CeAl}_2\text{Ni}_x\text{O}_y$ . Les différents précurseurs nitrates utilisés lors des préparation sont :

■ nitrate de cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PROLABO RP)
■ nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PROLABO RP)
■ nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PROLABO RP)
■ nitrate de zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PROLABO RP)
■ nitrate d'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (PROLABO RP)

Dans un premier temps, les différents nitrates sont dissous de façon à réaliser des solutions aqueuses concentrées à 0,5 M. Afin d'obtenir la stoechiométrie désirée entrant dans la composition des catalyseurs, les volumes nécessaires de chacune des solutions sont mélangés puis mis sous agitation pendant quelques minutes. La solution contenant le cérium et les autres cation est ensuite précipitée par un goutte à goutte rapide dans la triéthylamine  $C_6H_{15}N$  (FLUKA) préalablement diluée dans le méthanol (FLUKA). Le mélange d'hydroxydes est récupéré par filtration puis est séché à  $150^\circ C$  sur un bain de sable pendant 48 heures. Après cette étape, les morceaux sont broyés en une fine poudre qui sera ensuite calcinée à  $500^\circ C$  sous air pendant 4 heures avec un gradient de vitesse de montée en température de  $30^\circ C/h$ .

## **PARTIE B : REACTEUR CATALYTIQUE MONOLITHIQUE**

### **B<sub>I</sub> - 1. Préparation des systèmes catalytiques à base de vanadium**

#### **B<sub>I</sub> - 1 - 1. Dépôt des supports oxydes sur la céramique $\alpha$ $Al_2O_3$**

##### *Support $\gamma$ $Al_2O_3$*

L'alumine  $\gamma$  déposée sur le tube est préparée par la Société des Céramiques Techniques. Le diamètre moyen des pores est égal à 5 nm.

##### *Support $TiO_2$ préparé par voie sol-gel*

La voie sol-gel est une méthode de synthèse souvent préconisée dans la littérature pour permettre le dépôt de couches oxydes sur des matériaux poreux. La méthode de préparation de la solution colloïdale est identique à celle déjà présentée dans la partie II-A de ce travail. Le support tubulaire  $\alpha$   $Al_2O_3$  est rempli par la solution bleutée d'hydroxyde de titane puis est maintenu en position verticale pendant environ une minute. Après évacuation de l'excès de solution, le tube est séché sous flux d'air à  $70^\circ C$  pendant 8 heures avec une montée en température égale à  $5^\circ C/h$ . L'oxyde de titane déposé sur  $\alpha$   $Al_2O_3$  est finalement obtenu après calcination à  $450^\circ C$  sous air pendant 4 heures. Le gradient de montée en température est fixé à  $20^\circ C/h$ .

**B<sub>1</sub> - 2. Préparation des systèmes catalytiques à base de base de nickel****B<sub>1</sub> - 2 - 1. Système (Al-Ni-Mo)GM**

Le principe de la préparation est le suivant : le précurseur du molybdène, l'heptamolybdate d'ammonium ( $H_{24}Mo_7N_6O_{24}$ ,  $4H_2O$ , FLUKA) est incorporé directement dans l'aluminium sec butoxyde (FLUKA) à  $85^\circ C$  pour un rapport molaire Mo/Al égal à 0,1. L'hydrolyse de l'alkoxyde est réalisée à  $85^\circ C$  par une solution aqueuse d'acétate de nickel ( $C_4H_6O_4Ni$ ,  $4H_2O$ , FLUKA) préalablement dissous. Le rapport molaire Ni/Mo est choisi égal à 1. Après avoir été maintenu en température une nuit sous reflux, le mélange est introduit ensuite dans le support tubulaire pendant une minute. Le dépôt à base d'aluminium, de molybdène et de nickel est séché pendant 8 heures à  $70^\circ C$  ( $5^\circ C/h$ ) sous air avant d'être calciné sous air à  $700^\circ C$  pendant 4 heures.

**B<sub>1</sub> - 2 - 2. Oxydes mixtes de cérium et de nickel  $CeNi_xO_y$** 

Le principe de la préparation consiste à réaliser des mélanges d'hydroxydes de cérium et de nickel par précipitation de solutions aqueuses de nitrate de cérium (0,5M) et de nitrate de nickel (0,5M). La potasse (1,5M) et la triéthylamine diluée dans  $CH_3OH$  ont été choisies comme agent précipitant. Dès que le mélange d'hydroxydes est prêt, il est rapidement introduit dans le support céramique. Celui-ci reste entièrement rempli pendant une minute environ. Lorsque l'excès du mélange d'hydroxydes est évacué, la couche restante à l'intérieur est séchée sous air et sous agitation à  $70^\circ C$  pendant 8 heures puis est calcinée sous air à  $500^\circ C$  pendant 4 heures.

---

[1] -A. J Van Hengstum, J. G. Van Hommen, H. Bosch, P. J. Gellings; *Appl. Catal.*, **5**, 207, (1983).

<p style="text-align: center;"><b>ANNEXE II : TEST CATALYTIQUE D'OXYDESHYDROGENATION DU PROPANE</b></p>
---

## **A<sub>II</sub> - 1. REACTEUR CATALYTIQUE CLASSIQUE**

### **Principe du test catalytique**

Centré dans un réacteur tubulaire à lit fixe, le catalyseur sous forme de poudre ou extrudé est balayé par un flux réactionnel gazeux. Les gaz issus de la transformation catalytique sont alors analysés par chromatographie gazeuse. Un traitement mathématique des données permet d'établir conversion et sélectivité pour le catalyseur étudié.

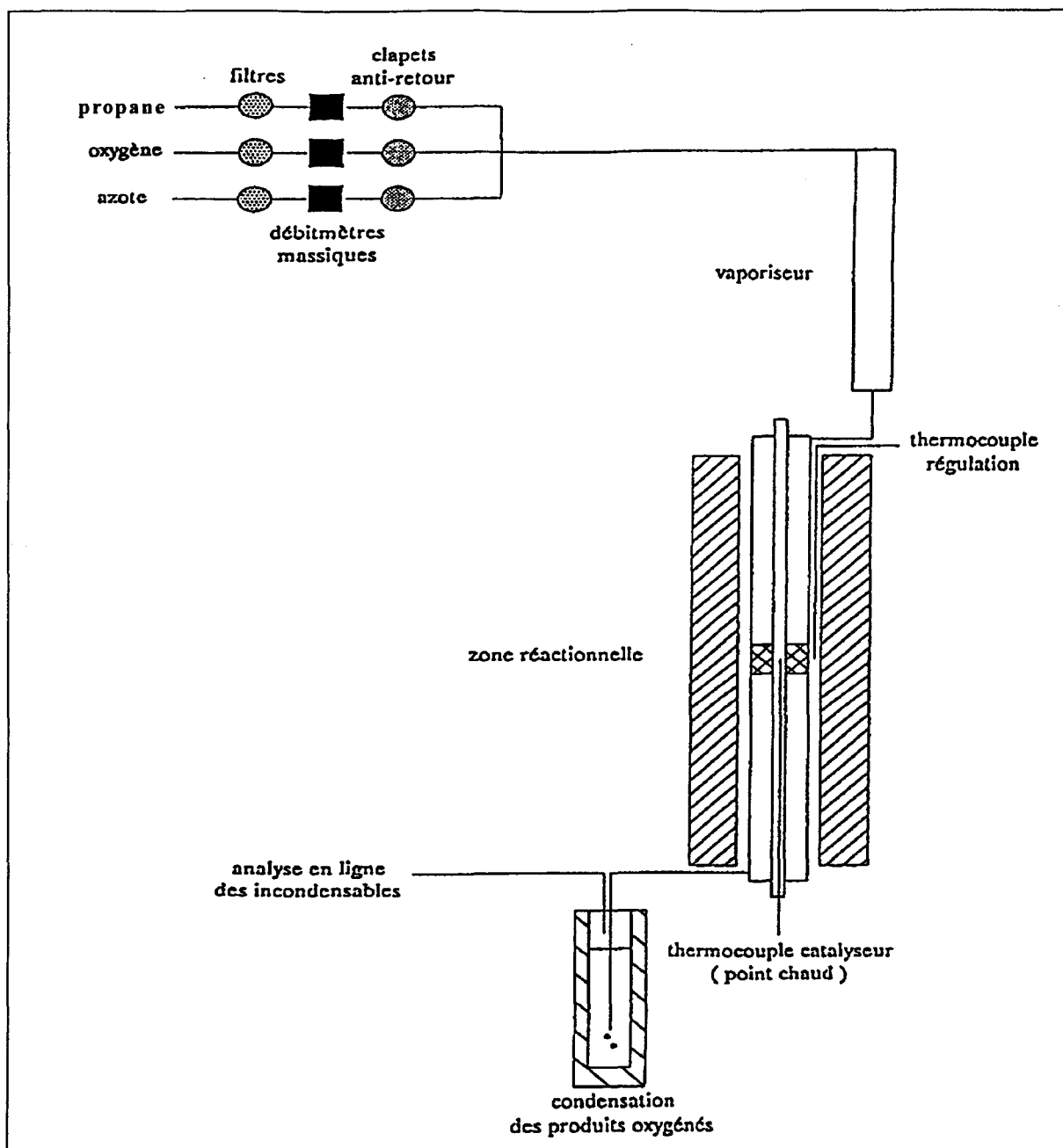
### **Description du montage expérimental**

Le schéma du montage réactionnel de la réaction de déshydrogénation oxydante du propane présenté sur la figure suivante est constitué essentiellement des éléments suivants :

*Trois débitmètres massiques étalonnés* permettent un réglage précis du flux des gaz entrants (propane, oxygène, azote). Les gammes des débits entrants sont :

- ↘ 0 à 20 ml/mn pour le propane
- ↘ 0 à 50 ml/mn pour l'oxygène
- ↘ 0 à 100 ml/mn pour l'azote

*Un vaporisateur rempli d'anneaux de Raschig* est maintenu à une température de 200°C par un ruban chauffant de type ISOPAD relié à un thermostat HORST HT 30. Placé en amont du réacteur, il permet l'homogénéisation du mélange réactionnel gazeux.



Un réacteur en acier inoxydable à lit fixe, où l'on dépose la quantité de catalyseur nécessaire sur un lit de  $5 \text{ cm}^3$  de CARBORUNDUM inerte ( $\text{SiC}$ ), lui même retenu par un support perforé en acier inoxydable situé au milieu du réacteur. Ce lit de carborundum est organisé en une succession de couches de diamètre de grains décroissant ( $2.38 - 1.19 - 0.48 \text{ mm}$ ) et empêche ainsi le catalyseur de passer au travers des trous de la grille. La masse de catalyseur introduit dans le réacteur est susceptible de varier selon l'activité catalytique.



Un four commandé en température par un régulateur de type MINOCOR entoure le réacteur et autorise ainsi différentes programmations en température. Un thermocouple supplémentaire situé à l'intérieur d'une canne qui traverse de part en part le réacteur permet d'accéder à la température effective du lit catalytique. Les tests ont été généralement effectués entre 250°C et 450°C.

Un chromatographe en phase gaz "SHIMADZU GC 9" permet l'analyse des gaz constitués principalement de  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  et  $CO_2$ . Le principe du dosage en ligne de ces incondensables est similaire à celui expliqué dans la partie concernant le réacteur à membrane (chapitre 2). Le tableau suivant fournit les caractéristiques précises de l'analyse chromatographique déjà détaillés par N. Boisdron [1].

Les injections des deux voies sont simultanées et commandées par le programme du chromatographe. L'analyse chromatographique dure 26 minutes. En sortie, une interface permet le traitement des signaux du F.I.D. et du catharomètre. Enfin, un système informatique muni du logiciel de données GC STAR VARIAN traite les chromatogrammes.

Ce montage réactionnel est également muni d'un certain nombre de **sécurités** :

- ✎ **une sécurité haute pression**, utile en cas de bouchage quelconque, autorise une élévation maximale de la pression du mélange gazeux à 1.3 bars.
- ✎ **une sécurité haute température** relié au MINOCOR est activée en cas de brusque et anormale élévation de la température consécutive à la réaction d'oxydation exothermique, ou encore en cas de cassure du thermocouple.

Ces deux types de **sécurité** entraînent la coupure immédiate et automatique des débitmètres massiques (propane et oxygène uniquement) et du chauffage du four.

	<i>Voie A</i>		<i>Voie B</i>	
<b>ordre d'éluion des produits</b>	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )		CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	
<b>type de colonnes</b>	porapak R	tamis moléculaire (nickel 1/8, 2.50m, 5Å	XOB 0.75/spherosil inox 1/8-0.60m	squalane 10%/porasil C inox 1/8-2.50m
<b>gaz vecteur</b>	hélium U35 ml/mn		hélium U 10ml/mn	
<b>détecteur</b>	à conductibilité thermique (TCD)  160°C -160 mA		à ionisation de flamme (FID) 150°C	
<b>mode d'injection</b>	V.I.G. 1  température ambiante		V.I.G. 2  température ambiante	
<b>programmation de températures</b>	55°C pendant 7.40 minutes 30°C/mn → 70°C pendant 18 minutes			

**Calcul de la conversion, des sélectivités et du rendement :**

Soient :

$N_{iC_3H_8}$ , le nombre de moles de propane entrant dans le réacteur (état initial).

$N_{fC_3H_8}$ , le nombre de moles de propane en sortie de réacteur (état final).

Le taux de conversion de  $C_3H_8$  représentant le pourcentage de propane consommé est :

$$\text{conv. } C_3H_8 = \frac{N_{iC_3H_8} - N_{fC_3H_8}}{N_{iC_3H_8}} \times 100$$

La sélectivité d'un produit  $C_xD_y$  contenant x atomes de carbone est défini de la manière

suivante :

$$\text{sel. } X = \frac{x N_x}{3 (N_{iC_3H_8} - N_{fC_3H_8})} \times 100$$

Soit  $N_x$ , le nombre de moles de produits  $C_xD_y$  formées.

Le rendement en produit X :

$$\text{Rdt. } X = \frac{(\text{conv. } C_3H_8 \times \text{sel. } X)}{100}$$

Pour chaque analyse, la validité des résultats a été vérifiée par le calcul des bilans carbone (BC) et produits (BP).

$$BC = \frac{\text{moles d'atomes de carbones finales}}{\text{moles d'atomes de carbones initiales}} \times 100$$

$$BP = \frac{\text{moles d'atomes de produits}}{\text{moles d'atomes de carbones } (C_3H_8 \text{ entrée} - C_3H_8 \text{ sortie})} \times 100$$

A<sub>II</sub> - 2. REACTEUR CATALYTIQUE A MEMBRANE

Les gaz résiduels et les produits issus de la réaction catalytique sont ensuite dirigés vers un *chromatographe en phase gazeuse VARIAN 3400* muni de deux voies d'analyse permettant ainsi de doser en ligne la totalité des incondensables. Les injections automatiques sont simultanées pour les deux voies et sont commandées par le programme du chromatographe. Les différents paramètres liés à l'analyse chromatographique sont rassemblés dans ce tableau :

	<i>Voie A</i>		<i>Voie B</i>
<b>ordre d'élution des produits</b>	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )		CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
<b>type de colonnes</b>	porapak R (inox 1/8, 2.50m)	tamis moléculaire (nickel 1/8, 2.50m, 5Å)	CHROMPACK ( <i>plot</i> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl, 50m*0.32mm)
<b>gaz vecteur</b>	hélium U		hélium U
<b>détecteur</b>	à conductibilité thermique (TCD) 270 mA - 220°C		à ionisation de flamme (FID) 250°C
<b>mode d'injection</b>	VICI A60 - 250°C		VICI A60 - 250°C
<b>programmation de températures</b>	60°C pendant 19 minutes 20°C/mn → 100°C pendant 3 minutes 25°C/mn → 150°C pendant 3 minutes		

[1] - N. Boisdrion; *Thèse de Doctorat*, Université Des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois, (1991).

**ANNEXE III :**  
**SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS**  
**PAR RAYONS X (S.P.X.)**

### **Principe**

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à exciter les atomes d'une substance par rayonnements électromagnétiques (rayons X) et à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission. Ces électrons sont éjectés avec une certaine énergie cinétique  $E_c$  qui satisfait la relation :  $E_c = h\nu - E_l - \phi_{sp}$

Dans cette expression,  $E_c$  désigne l'énergie cinétique du photoélectron émis,  $h\nu$  l'énergie du photon X incident,  $E_l$  l'énergie de liaison du niveau électronique pour un élément du matériau donné et  $\phi_{sp}$  la fonction de travail d'extraction relatif au spectromètre.

### **Analyse qualitative**

L'enregistrement du nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie cinétique donne accès à l'énergie de liaison  $E_l$  des niveaux électroniques des couches profondes. Cette énergie est spécifique de la configuration électronique de l'atome excité considéré.

Des modifications d'ordre chimique influent sur cette configuration électronique et sont susceptibles d'induire des perturbations de l'énergie de liaison, communément appelées déplacements chimiques. Ainsi d'un point de vue qualitatif, l'analyse des pics photoélectriques enregistrés permet dans un premier temps l'identification des espèces chimiques, et apporte ensuite des renseignements sur l'état chimique des composés (environnement, charge de l'atome).

### Analyse quantitative

L'intérêt de cette technique repose aussi sur son aspect semi-quantitatif. Il existe, en effet, une relation entre le nombre de centres émetteurs d'électrons  $N$  et l'intensité du signal  $dI$  correspondant. Dans le cas de photoélectrons provenant d'une couche  $dz$  et de profondeur  $z$  et émis avec un angle de  $90^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon, cette relation s'écrit :

$$dI = F \cdot \sigma \cdot N \cdot T \cdot \exp(-z/\lambda) dz$$

où  $F$ ,  $\sigma$ ,  $T$ , et  $\lambda$  désignent respectivement le flux incident de photons X, la section de capture de l'élément considéré, le facteur de transmission du spectromètre et le libre parcours moyen de l'électron dans le solide.

Si  $z$  varie de 0 à l'infini (matériau infiniment épais) alors la relation devient :  $I = F \cdot \sigma \cdot N \cdot T \cdot \lambda$

Les facteurs  $T$  et  $F$  étant difficiles à évaluer, il est commode, pour s'affranchir de ces paramètres, de servir des rapports d'intensité. On considère, en effet, que  $T$  est proportionnel à l'énergie cinétique et que  $\lambda = Ec^{0,77}$ . Le rapport d'intensités de deux éléments A et B fournit des informations quant à la composition atomique superficielle :

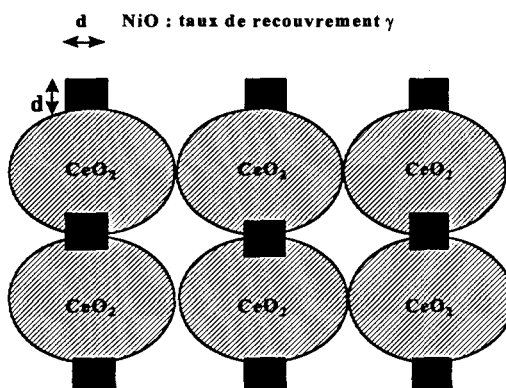
$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A}{N_B} \times \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \times \left( \frac{E_{cin_A}}{E_{cin_B}} \right)^{1,77}$$

Dans ce travail, les valeurs des sections de captures sont celles obtenues dans les tables de J. H. Scofield [1].

### Appareillage

Les analyses S.P.X. ont été effectuées sur le spectromètre LEYBOLD HEREAUS à partir d'une source de rayons X provenant de la raie  $K\alpha$  de l'aluminium d'énergie 1486,6 eV. Cet appareil est équipé d'un groupe de pompage performant, d'un analyseur d'énergie, et de systèmes de détection numérique et analogique.

### Détermination de l'équation SPX pour la modélisation des composés $CeNi_{0.2}O_y$ et $CeNi_{0.5}O_y$ utilisée dans la partie III (page 142)



#### nomenclature :

<ul style="list-style-type: none"> <li>↘ <math>T</math> : facteur de transmission du spectromètre</li> <li>↘ <math>D(\epsilon)</math> : efficacité analyseur-détecteur</li> <li>↘ <math>Ec_{Ni}</math>, <math>Ec_{Ce}</math> : énergie cinétique des photoélectrons du <math>Ni2p_{3/2}</math>, <math>Ce3d</math> : 626, 585 eV</li> <li>↘ <math>\lambda</math> : libre parcours moyen du photoélectron : *           <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\lambda_{Ce}^{CeO_2} = 20 \text{ \AA}</math></li> <li>- <math>\lambda_{Ce}^{NiO} = 17 \text{ \AA}</math></li> <li>- <math>\lambda_{Ni}^{NiO} = 17 \text{ \AA}</math></li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↘ <math>d_{NiO}</math>, <math>d_{CeO_2}</math> : densité atomique des composés purs</li> <li>↘ <math>\rho_{NiO}</math>, <math>\rho_{CeO_2}</math> : densité des composés purs : 6.67, 7.13 [ref]</li> <li>↘ <math>M_{NiO}</math>, <math>M_{CeO_2}</math> : masse molaire des composés purs : 74.71, 172.12 g mol<sup>-1</sup></li> <li>↘ <math>\sigma_{Ni}</math>, <math>\sigma_{Ce}</math> : section de capture des éléments <math>Ni2p_{3/2}</math>, <math>Ce3d</math> : 14.61, 51.62 [1]</li> <li>↘ <math>\gamma</math> : taux de recouvrement</li> <li>↘ <math>d</math> : taille de la particule cubique (Å)</li> </ul>
--	--

\* valeurs calculées selon les formules empiriques de Seah et Derch [2]

A partir de l'équation ①  $dI = n \times F \times T \times \sigma \times \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) dx$ , et du schéma ci-dessus représentatif du modèle de la structure du catalyseur, le rapport des intensités Ni/Ce s'écrit :

$$\left(\frac{I_{Ni}}{I_{Ce}}\right)_{SPX} = \left(\frac{n_{Ni}}{n_{Ce}}\right) \times \left(\frac{\sigma_{Ni}}{\sigma_{Ce}}\right) \times \left(\frac{T_{Ni}}{T_{Ce}}\right) \times \left(\frac{\lambda_{Ni}^{NiO}}{\lambda_{Ce}^{NiO}}\right) \times \frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ni}^{NiO}}\right)}{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ni}^{NiO}}\right)}$$

Pour obtenir cette expression, il a été admis que  $\lambda_{Ce}^{CeO_2} \approx \lambda_{Ce}^{NiO}$ .

On pose  $T_{Ni} \times \lambda_{Ni} \approx (Ec_{Ni})^{1.75}$  et  $T_{Ce} \times \lambda_{Ce} \approx (Ec_{Ce})^{1.75}$ , la relation précédente devient :

$$\left( \frac{I_{Ni}}{I_{Ce}} \right)_{SPX} = \left( \frac{n_{Ni}}{n_{Ce}} \right) \times \left( \frac{51.62}{14.61} \right) \times \left( \frac{626}{585} \right)^{1.75} \times \frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{17}\right)}{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \exp\left(-\frac{d}{17}\right)}$$

Le rapport atomique Ni/Ce est remplacé par le rapport des densités atomiques de l'oxyde de cérium sur l'oxyde de nickel :

$$\left( \frac{n_{Ce}}{n_{Ni}} \right) = \frac{d_{CeO_2}}{d_{NiO}} = \frac{\rho_{CeO_2} \times M_{NiO}}{\rho_{NiO} \times M_{CeO_2}} = \frac{7.13 \times 172.12}{6.67 \times 74.71} = \frac{1}{2.15}$$

Enfin, la taille des agrégats des cristallites de NiO supportés sur cérium pure est déterminée par la résolution de l'équation ⑤ suivante :

$$\frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{17}\right)}{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \exp\left(-\frac{d}{17}\right)} = \left( \frac{I_{Ni}}{I_{Ce}} \right)_{SPX} \times \left( \frac{1}{2.15} \right) \times \left( \frac{51.62}{14.61} \right) \times \left( \frac{585}{626} \right)^{1.75}$$

[1] - J. H. Scofield ; *J. Electron. Spectrosc.*, **8**, 129, (1976).

[2] - M. P. Seah, W. A. Dench; *Surf. and Interface Anal.*, **1**, 2, (1979).



**ANNEXE IV : RESERVOIR D'HYDROGENE ET TEST  
D'ACIDO-BASICITE PAR TRANSFORMATION  
D'ISOPROPANOL**

**A<sub>IV</sub> - 1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE SOUS H<sub>2</sub> (A.T.G.).**

L'analyse thermogravimétrique suit l'évolution de la masse d'un échantillon balayé sous flux gazeux en fonction de la température. Les mesures, pour notre étude, sont effectuées par une thermobalance électronique SARTORIUS.

Le montage est constitué de deux tubes en quartz dans lesquels plongent deux nacelles en quartz dont une contient l'échantillon et l'autre sert de référence. Ces nacelles sont suspendues aux extrémités d'un fléau, lui-même disposé sur un fil de torsion de kanthal et solidaire d'un solénoïde se déplaçant dans un champ magnétique. Les variations de masse déplacent le fléau et le solénoïde, ce qui engendre un courant induit. Un courant compensateur à ce courant induit est créé et sert à la mesure des variations de masse. Pendant toute la durée de l'expérience, les échantillons sont balayés par un flux d'hydrogène purifié. Le chauffage des solides est assuré par deux fours placés autour des deux tubes en quartz et un système de régulation contrôle une montée en température régulière. Enfin, l'acquisition et le traitement des données sont gérés par un logiciel informatique.

**A<sub>IV</sub> - 2. DETERMINATION DE LA TAILLE DE RESERVOIR D'HYDROGENE**

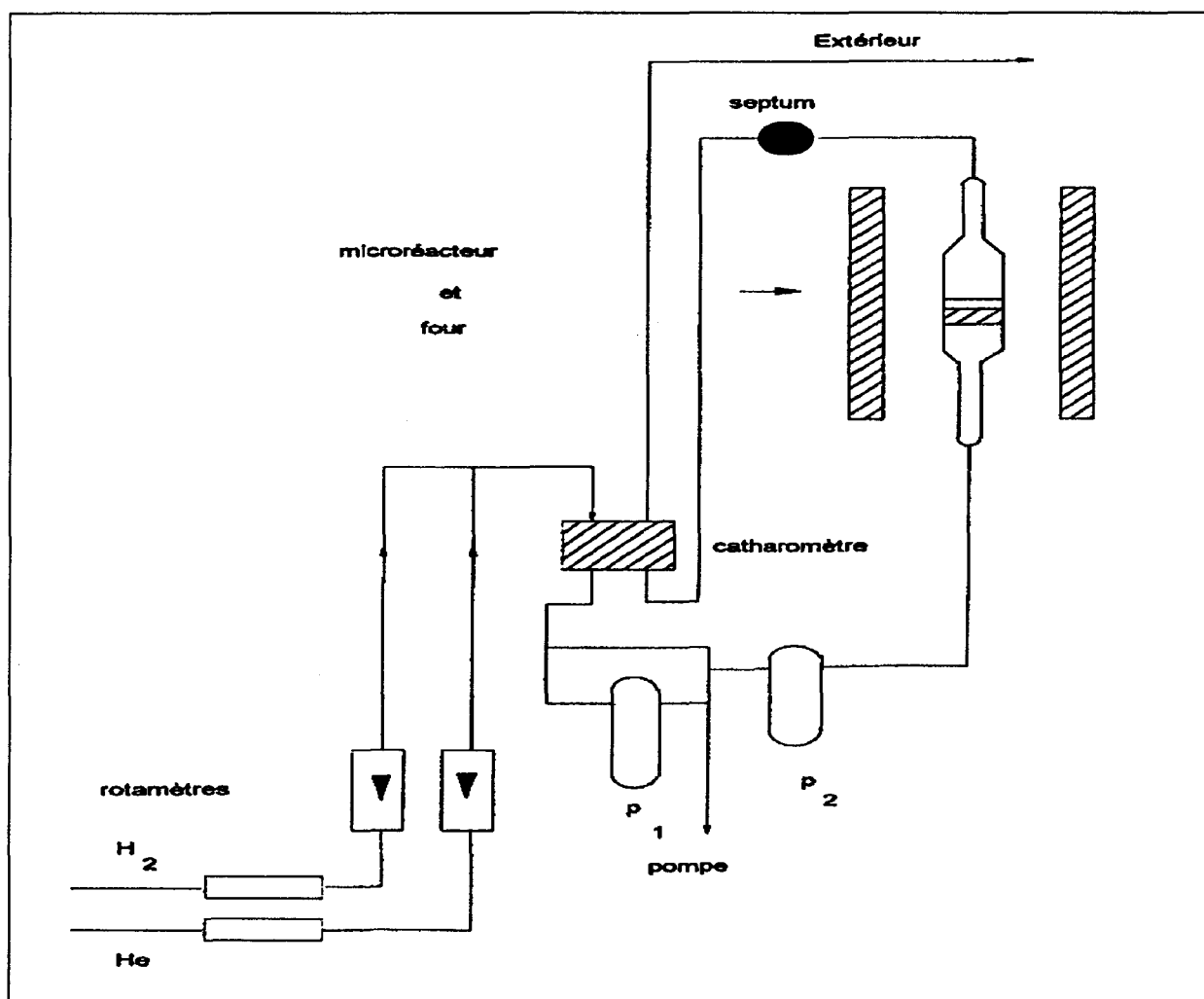
Le montage expérimental schématisé sur la figure qui suit, correspond en fait à celui d'un test classique d'hydrogénation de diène.

**Montage et conditions expérimentales**

Les gaz utilisés lors de la réduction ou lors de la réaction d'hydrogénation nécessitent une très grande pureté (type N55; 99,9995 %). Quant aux débits, ils sont réglés à 2 l. h<sup>-1</sup> par des rotamètres installés sur chacune des lignes d'entrée des gaz.

La conception du montage a été réalisée de telle sorte que celui-ci peut être divisé en deux circuits gazeux indépendants l'un de l'autre :

- le premier permet de stocker l'isoprène dans le piège en forme de U, qui est lui même plongé dans l'azote liquide et ceci sans être obligé de couper le flux de gaz balayant le catalyseur.
- le deuxième circuit est relatif à la zone réactionnelle du solide (réduction, réaction catalytique)



Le début de l'expérience est amorcé lorsque le flux gazeux de la zone réactionnelle est dévié pour permettre l'entraînement et le transport de l'hydrocarbure qui a été réchauffé entre temps. Un second piège thermostaté à une température de  $-60^\circ C$  (mélange éthanol-azote) régule la pression de vapeur saturante de l'isoprène à 7 torr. Un catharomètre situé en entrée de réacteur réagit par l'intermédiaire d'un enregistreur à toute variation de la pression d'hydrocarbure et signale la présence ou non d'hydrogène dans le circuit. Le mélange gazeux

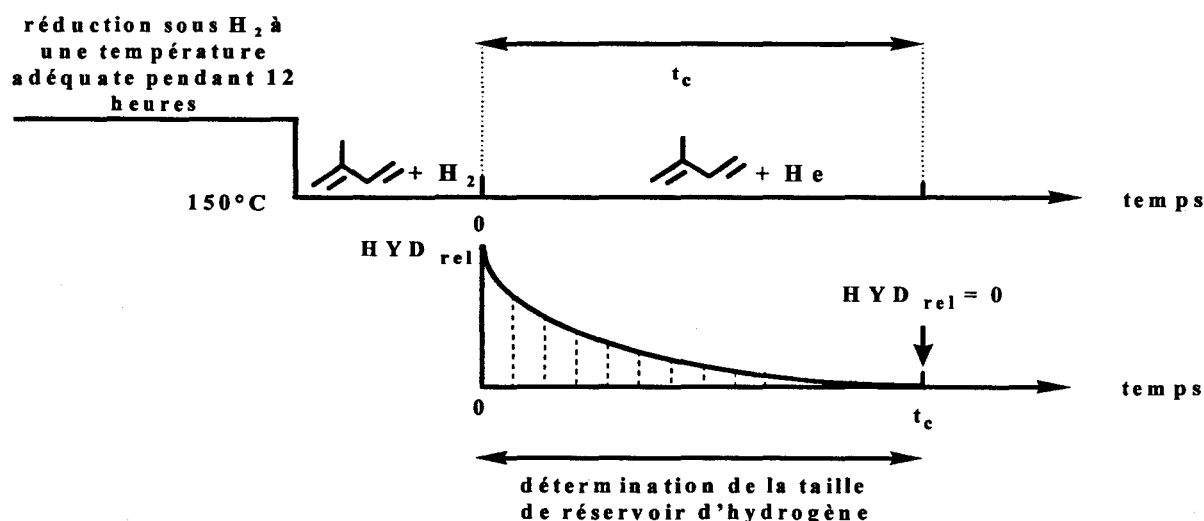
contenant l'hydrocarbure réactif est dirigé ensuite vers le catalyseur déposé sur le fritté d'un microréacteur (quartz ou pyrex), le tout est centré dans un four régulé à 150°C. En sortie, les gaz sont prélevés au niveau du septum et au moyen d'une seringue à gaz puis sont analysés par un chromatographe en phase gazeuse de type VARIAN 3700 muni d'un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.). Une colonne capillaire squalane maintenue à 45°C élue l'isoprène ainsi que tous les produits d'hydrogénation qui sont respectivement l'isopentane, le méthyl-2but-2-ène, le méthyl-2but-1-ène, et le méthyl-3but-1-ène.

L'analyse chromatographique se termine au bout d'une quinzaine minutes, le traitement des chromatogrammes permet de déterminer l'activité catalytique du solide (taux de conversion) et les sélectivités respectives des différents produits obtenus.

### Mesure de la taille de réservoir d'hydrogène

La séquence résumée dans le schéma ci-dessous est reproduite à chaque détermination de concentration en espèces hydrogènes H\* extractibles par hydrogénation de l'isoprène et comporte quatre étapes élémentaires :

- ① réduction des solides in-situ sous H<sub>2</sub> à une température dite de traitement.
- ② introduction de l'hydrocarbure à 150°C sous flux de H<sub>2</sub> et contrôle de l'activité d'hydrogénation
- ③ remplacement de l'hydrogène par l'hélium
- ④ mesure de la conversion de l'isoprène à 150°C sous flux d'hélium



L'activité d'hydrogénation de l'isoprène est une fonction de la concentration en espèces H\* de surface du catalyseur. L'activité d'hydrogénation relative au temps t (HYD<sub>rel.</sub>) défini par le rapport de l'activité au temps t (HYD<sub>t</sub>) sur l'activité initiale (HYD<sub>0</sub>) renseigne sur la vitesse de disparition de l'hydrogène H\* de surface, tandis que l'intégrale de la courbe représentant en fonction du temps est proportionnelle au nombre de molécules hydrogénées.

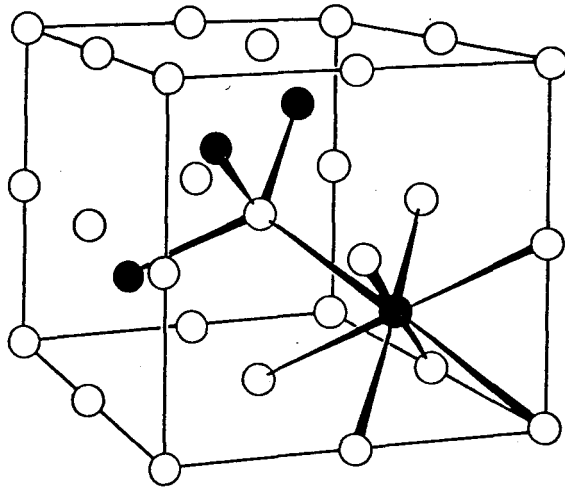
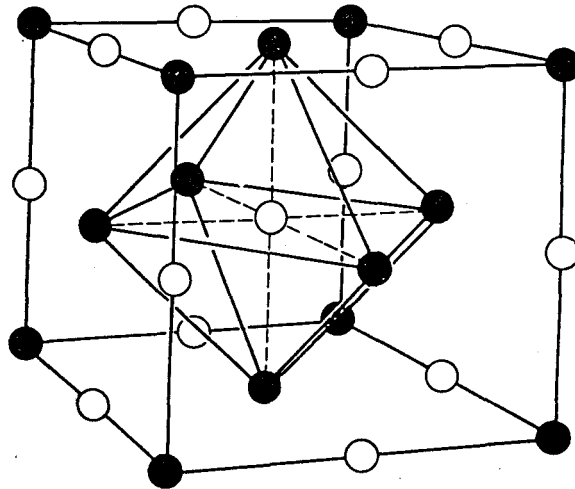
$$H^* = d_T * P_{HC}/P_T * ((t_C * \alpha_m * 2) / (m * V_m)) \text{ moles H}^* \cdot \text{g}^{-1}$$

- $d_T$  : débit total  
 $P_{HC}$  : pression d'isoprène  
 $P_T$  : pression atmosphérique  
 $t_C$  : temps de consommation de toutes les espèces hydrogènes H\*  
 $\alpha_m$  : conversion moyenne en produits hydrogénés  
 $m$  : masse de catalyseur introduit  
 $V_m$  : volume molaire à pression atmosphérique et à température ambiante

### A<sub>IV</sub> - 3. TRANSFORMATION DE L'ISOPROPANOL

Les tests catalytiques relatifs à la transformation de l'isopropanol sont réalisés dans un bâti en verre analogue à celui du réservoir d'hydrogène. Le débit de gaz vecteur (azote type N50) est fixé à 2 l. n. h<sup>-1</sup>. La réaction s'effectue à pression atmosphérique avec une pression partielle de 20 torr d'isopropanol purifié, le passage de l'hydrocarbure est contrôlé par un catharomètre installé dans la ligne de flux. La température de réaction a été étudiée entre 50 et 400°C, avec un gradient de montée en température fixé à 120°C h<sup>-1</sup>. En outre, le montage offre la possibilité de pouvoir réduire le catalyseur in-situ sous H<sub>2</sub> purifié (type N55). Dans ce cas, le débit d'hydrogène est fixé à 2 l. n. h<sup>-1</sup> et la durée du traitement isotherme est de 12 heures.

Les gaz sont prélevés en sortie de réacteur pour être analysés dans un chromatographe en phase gaz *VARIAN 3600 CX* équipé d'un détecteur FID. Le réactif et les produits issus de la réaction sont séparés dans une colonne capillaire *CP-SIL 5 CB* (50 m \* 0,25 mm).

**ANNEXE V : STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE  
DE  $\text{CeO}_2$  et de  $\text{NiO}$**  $\text{CeO}_2$ O  
Ce  
 $\text{NiO}$ Ni  
O

# ABSTRACT

The oxidative dehydrogenation of propane to propylene has been studied on different oxides catalysts. The compounds Ce-Ni-O have shown the better performances. An optimum catalytic result is obtained for an atomic ratio equal at 0.5. Furthermore, the introduction of low amounts of aluminium in the systems Ce-Ni-O, or preferably Ce-Ni-O phase depositing in a catalytic membrane reactor improve oxidehydrogenation performances.

Then, the systems Ce-Ni-O have been characterized at the calcined and/or in-situ partially reduced state by X ray diffraction, by electronic microscopy, X ray spectroscopy of photoelectrons and sputtering ion. This work emphasizes that the nickel plays an essential part for the activation of propane whereas its environment seems to influence the selectivity. Indeed, the active nickel species from the little aggregates and/or from the solid solution can be reversely reduced or oxidised, in particular because of its preferential interaction with cerium.

Finally, as dehydrogenation requires abstraction of hydrogen and as the systems are able to accept reactive hydrogen species, an activation mechanism of propane has been considered. By analogy to the heterolytic dissociation of  $H_2$ , an heterolytic dehydrogenation of propane on the ensemble " $O^{2-}M^{n+}\square$ " is proposed, involving an abstraction of a  $H^-$  species by an anionic vacancy and a  $H^+$  species by an ion  $O^{2-}$  forming an  $OH^-$  group. This mechanism is in agreement with the solid acid-base properties, which have been studied by transformation of isopropyl alcohol, and is also confirmed by characterization under reducing and redox treatments. Taking into account the structure and the interactions susceptible to existing between the different cations, the elementary ensemble  $^xM - ^yM'$  (x and y respectively the degree of insaturation of the cation M and M') is suggested as being the active site of alkane.

