

UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie industrielle

FORMATION DE L'ETHYLENE PAR DESHYDROGENATION  
OXYDATIVE DE L'ETHANE SUR DES CATALYSEURS  
MO<sub>x</sub>/ALUMINE-ZIRCON (M=V, W)

Par

BENOMAR SOUHILA

N . Bouchenafa	Professeur, U. de Blida	Présidente
D. Nibou	Professeur, USTHB Alger	Examineur
E. Benyoussef	Professeur, ENP Alger	Examineur
T. Ahmed zaid	Professeur, ENP Alger	Examineur
R . Issaadi	Professeur, U. de Blida	Directeur de thèse
M. Lopez-Nieto	Professeur, Université de Valence Espagne	Co-directeur de thèse

Blida 2019

## Résumé

Des catalyseurs vanadium supporté sur ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) purs ou oxyde mixte (zircone-alumine) (avec un rapport  $\text{Al} / (\text{Al}+\text{Zr})$  de 0,75 ou 0,25), ont été préparés par imprégnation humide utilisant des supports synthétisés. Ces catalyseurs ont été caractérisés et testés dans la déshydrogénation oxydative (DHO) de l'éthane et dans la transformation aérobie du méthanol. Les résultats catalytiques obtenus dépendent principalement de la nature des supports alors que le rôle de la dispersion des espèces de vanadium n'est pas clair. Ainsi, l'activité décroît dans l'ordre  $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 > \text{VO}_x/(\text{oxydes Al,Zr}) > \text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ . D'autre part, à une conversion faible et moyenne de l'éthane, la sélectivité en éthylène présente une tendance opposée :  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{VO}_x/(\text{oxydes Al,Zr}) > \text{VO}_x/\text{ZrO}_2$ . Dans l'oxydation du méthanol, les catalyseurs testés présentent une activité catalytique similaire quel que soit le support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou l'oxyde mixte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) mais des différences importantes dans la sélectivité en produits de réaction sont observées. Ainsi, le diméthyle éther est principalement observé sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur alumine (qui est associé à la présence de sites acides sur la surface des catalyseurs tel-que déterminé par DTP- $\text{NH}_3$ ). Le formaldéhyde est le principal produit de réaction obtenu sur les catalyseurs supportés sur les oxydes contenant du Zr (qui est relié à la faible présence de sites acides).

Les bronzes de tungstène hexagonal contenant V supporté sur alumine ont été préparés en premier lieu en utilisant une procédure de synthèse souple et une méthode de traitement thermique adéquate. Les solutions aqueuses des précurseurs ont été mixées et ensuite chauffées dans un reflux pendant 16h. Finalement, dans les meilleures conditions, les échantillons ont été traités thermiquement sous  $\text{N}_2$  à  $600^\circ\text{C}$  utilisant une vitesse de  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ . La caractérisation des échantillons traités thermiquement indique que les matériaux supportés présentent des cristaux contenant du V avec une structure de bronze tungstène hexagonal (BTH), avec une petite taille de cristal. Cependant, les matériaux non-supportés montrent des cristaux contenant du V avec une structure BTH mais avec une taille de cristal plus grande. Les spectroscopies Raman, réflectance diffuse UV-Vis et l'RPE suggèrent la présence de différentes espèces de V dépendant de sa charge, de la présence ou absence du support et de la composition du catalyseur. Ces catalyseurs présentent dans la déshydrogénation oxydative de l'éthane une activité et une sélectivité en éthylène supérieure à celles observées pour les catalyseurs conventionnels à base d'oxyde de vanadium supporté, ou les matériaux BTH contenant du V.

**Mots clés :** DHO de l'éthane ; éthylène ; transformation du méthanol ; diméthyle éther ; formaldéhyde ; vanadium ; zircone ; alumine

## ABSTRACT

Vanadium supported on pure ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) or mixed zirconia-alumina (with Al/(Al+Zr) ratio of (0.75 or 0.25) catalysts have been prepared by wet impregnation, using homemade prepared supports. The catalysts have been characterized and tested in the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane and the methanol aerobic transformation. The catalytic results obtained mainly depend on the nature of the supports whereas the role of the dispersion of vanadium species is unclear. Thus, activity decreases in the order:  $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 > \text{VO}_x/(\text{Al,Zr-oxides}) > \text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ . On the other hand, at low and medium ethane conversion, the selectivity to ethylene presents an opposite trend:  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{VO}_x/(\text{Al,Zr-oxides}) > \text{VO}_x/\text{ZrO}_2$ . In methanol oxidation, the catalysts tested present similar catalytic activity regardless of the support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  or mixed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ) but strong differences in the selectivity to the reaction products. Thus, dimethyl ether was mainly observed on alumina-supported vanadium oxide catalysts (which is associated to the presence of acidic sites on the surface of the catalysts determined by TPD- $\text{NH}_3$ ). Formaldehyde was the main reaction product on catalysts supported on Zr-containing oxides (which can be related to a low presence of acid sites).

V containing hexagonal tungsten bronze supported on alumina has been prepared at the first time using a soft synthetic procedure and adequate heat-treatment method. The aqueous solution of precursors were mixed and then heated in a reflux for 16h. Finally, in the best conditions, the samples were heat-treated under  $\text{N}_2$  at  $600^\circ\text{C}$  using a rate of  $100^\circ\text{C min}^{-1}$ . The characterization of heat-treated samples indicates that the supported materials presents V-containing crystals with hexagonal tungsten bronze (HTB) structure, with small crystal size. However, unsupported materials show V-containing crystals with HTB structure with bigger crystal size. Raman diffuse reflectance UV-Vis and EPR spectroscopies suggest the presence of different V-species depending on the V-loading, presence or absence of support and catalyst composition. These catalysts present an activity and selectivity to ethylene during the oxidative dehydrogenation of ethane higher than that observed for conventional supported vanadium oxide catalysts or V-containing HTB materials.

**Keywords:** ODH of ethane; ethylene, methanol transformation; dimethyl ether; formaldehyde vanadium; zirconia; alumina.

## ملخص

تمّ تحضير محفزات الفاناديوم المدعمة على  $Al_2O_3$  أو  $ZrO_2$  أو أكسيد الزركونيوم الألوميني المختلط مع نسبة  $Al/Al+Zr$  (0.25 – 0.75) بواسطة التشريب الرطب باستخدام الدعامة المركبة.

و قد تمّ وصف هذه المحفزات و اختبارها في إزالة الهدرجة المؤكسدة للإيثان (DHO) و في التحوّل الهوائي للميثانول.

تعتمد النتائج التحفيزية التي تمّ الحصول عليها بشكل أساسي على طبيعة الدعامة في حين أنّ دور تشتت أنواع الفاناديوم غير واضح، و بالتالي يقلّ النشاط في الترتيب  $VO_x / Al_2O_3 > VO_x / (Zr,Al) > VO_x / ZrO_2$  من ناحية اخرى، فإن التحوّل المنخفض و المتوسط للإيثان، فإن انتقائية الإيثيلين لها ميل معاكس  $VO_x / Al_2O_3 > VO_x / (Zr,Al) > VO_x / ZrO_2$ .

في أكسدة الميثانول، يكون للمحفزات التي تمّ اختبارها نشاط تحفيزي مشابه بغض النظر عن دعم  $Al_2O_3$  أو  $ZrO_2$  أو أكسيد  $Al_2O_3 - ZrO_2$  المختلط و لكن لوحظ اختلافات مهمة في انتقائية منتجات التفاعل. و هكذا يتم ملاحظة ثنائي ميثيل الأثير بشكل رئيسي في محفزات أكسيد الفاناديوم المدعمة على الألومينا التي ترتبط بوجود مواقع حمضية على سطح الحفازات كما هو محدد بواسطة  $DTP - NH_3$  الفورمالديهايل هو منتج التفاعل الرئيسي الذي تمّ الحصول عليه من المحفزات المدعمة بأكسيدات تحتوي على  $Zr$  (و هو ما يرتبط بالوجود الضعيف للمواقع الحمضية).

تمّ إعداد البرونز التنغستن السداسي الذي يحتوي على  $V$  المدعوم على الألومينا أولاً باستخدام إجراء توليف مرّن و طريقة معالجة حرارية مناسبة. تمّ خلط المحاليل المائية للسلائف ثمّ تمّ تسخينها في الجزر لمدة 16 ساعة.

أخيراً، في ظل أفضل الظروف، تمّ علاج العينات حرارياً تحت  $N_2$  عند 600 درجة مئوية باستخدام معدل تسخين 100 درجة مئوية / دقيقة.

تشير خصائص العينات المعالجة بالحرارة إلى أنّ المواد المدعمة تحمل بلورات تحتوي على  $V$  مع بنية برونزية من التنغستن سداسية (BTH) مع حجم بلوري صغير و مع ذلك فإن المواد غير المدعومة تظهر بلورات تحتوي على  $V$  بهيكل BTH و لكن بحجم أكبر من الكريستال، يقترح مطياف رامان و الانعكاس المنتشر للأشعة فوق البنفسجية و الضوء RPE وجود أنواع  $V$  مختلفة تعتمد على الشحنة  $V$ ، وجود أو عدم وجود الدّعم و تكوين المحفز تظهر هذه المحفزات في إزالة الهدرجة المؤكسدة للإيثان نشاط و انتقائية للإيثيلين أعلى من تلك الملاحظ لمحفزات أكسيد الفاناديوم المدعمة التقليدية أو مواد BTH التي تحتوي على  $V$ .

الكلمات الدالة: ODH الإيثان، الإيثيلين، تحول الميثانول، الأثير ثنائي ميثيل، الفورمالديهايد، الفاناديوم، زركونيا، الألومينا.

## **Remerciements**

Cette thèse de doctorat a été réalisée en co-direction de thèse dans le cadre de la coopération scientifique et échange entre l'Université polytechnique de Valence (Institut de Technologie Chimique) et l'université de Blida 1 ( Laboratoire des applications énergétiques de l'hydrogène).Je tiens donc à exprimer ma reconnaissance envers tous les membres des deux équipes de recherche qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans des conditions favorables.

Je tiens bien entendu à remercier mon directeur de thèse Professeur Issaadi Rachid à l'Université Saad Dahlab de Blida 1, qui a encadré l'ensemble de mes travaux de thèse. Je lui exprime ma reconnaissance pour m'avoir guidé tout au long de ce travail, pour sa patience et ses encouragements, pour l'aide, les nombreux conseils et critiques qu'il m'a prodigué et pour les informations qu'il m'a fournies.

Je tiens à remercier le professeur José Manuel Lopez Nieto de l'Institut de Technologie Chimique de l'Université Polytechnique de Valence (Espagne) d'avoir accepté de co-diriger cette thèse de doctorat, pour l'aide qu'il m'a fournit pour la réalisation de travaux et pour ces conseils durant mes séjours au sein de son laboratoire de recherche.

Je désire grandement remercier Mme Bouchenafa Naima Professeur à l'Université Saad Dahlab Blida 1 d'avoir accepté de présider ce jury.

J'adresse de sincères remerciements aux professeurs : Benyoussef El-Hadi et Toudert Ahmed Zaid de l'Ecole Nationale Polytechnique, Nibou Djamel de l'Université Science et Technologie Houari Boumediene pour avoir accepté de faire partie de ce jury d'examination.

Je tiens à remercier tous mes collègues du département de génie des procédés de l'université Saad Dahlab Blida 1.

Un grand merci pour toute ma famille frères et sœurs pour leurs aides, leurs soutiens et encouragements.

## TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 10

### **1. PROCESSUS D'OXYDATION PARTIELLE DES HYDROCARBURES ET DESHYDROGENATION OXYDATIVE DE L'ETHANE.**

1.1. Catalyse et catalyseurs 13

1.2. Les oléfines en pétrochimie 20

1.3. Aspect cinétique 24

1.4. La transformation sélective du méthanol : catalyseurs redox et/ou acides 28

1.5. Aspects cinétiques 31

1.6. L'importance du vanadium en catalyse hétérogène 35

1.7. Matériaux d'oxyde de tungstène avec des propriétés acides 45

### **2. ETUDE EXPERIMENTALE PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS.**

2.1. Produits chimiques utilisés pour la synthèse des catalyseurs 51

2.2. Préparation des catalyseurs 52

2.3. Caractérisation des catalyseurs 55

2.4. Les tests catalytiques 63

2.5. Les temps de rétention obtenus dans le cas des deux tests catalytiques. 67

### **3. DESHYDROGENATION OXYDATIVE DE L'ETHANE SUR LES CATALYSEURS OXYDE DE VANADIUM SUPPORTE.**

3.1. Caractéristiques physico-chimiques des supports et catalyseurs	69
3.2. Résultats des tests catalytiques de la DHO de l'éthane	83
3.3. La transformation aérobie du méthanol sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté	96

### **4. LA DESHYDROGENATION OXYDATIVE DE L'ETHANE SUR LES BRONZES DE TUNGSTENE CONTENANT DU VANADIUM**

4.1. Introduction	102
4.2. Synthèse des catalyseurs	102
4.3. Caractérisation des catalyseurs	105
4.4. Tests catalytiques	118
4.5. Discussions	127
Conclusion générale	130
Références bibliographiques	
Appendice	

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Tendances d'utilisation des matières premières chimiques dans la pétrochimie.	14
Figure 1.2. Chemins réactionnels possibles de l'oxydation partielle des alcanes de courte chaîne à partir du gaz naturel.	15
Figure 1.3. Structure des oxydes métalliques en masse et supportés.	17
Figure 1.4. Conversion à l'équilibre dans la déshydrogénation de certaines paraffines à pression atmosphérique.	21
Figure 1.5. Mécanisme réactionnel pour la réaction redox.	24
Figure 1.6. Mécanisme réactionnel pour la DHO du propane.	26
Figure 1.7 : Mécanisme de la formation du formaldéhyde.	33
Figure 1.8. Mécanisme réactionnel de l'oxydation partielle du méthanol sur les catalyseurs vanadium supportés.	33
Figure 1.9. Mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'éthanol.	34
Figure 1.10. Variation de la sélectivité en oléfine par la DHO et (O-insertion) dans les réactions d'oxydation partielle.	38
Figure. 1.11. Structure des espèces de vanadium de surface dans les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supportés en fonction du chargement en V.	41
Figure.1.12 : Structure des phases cristallines de l'oxyde de tungstène : monoclinique (A), hexagonale (B).	48



Figure 1.13 : Structure des bronzes h-WO <sub>x</sub> .	49
Figure 2.1. Schéma du dispositif expérimental des tests catalytiques (DHO de l'éthane et la DHO du méthanol).	63
Figure .2.2. Chromatographie en phase gazeuse caractéristique pour la DHO de l'éthane.	67
Figure 2.3. Chromatographie en phase gazeuse caractéristique pour l'oxydation du méthanol.	68
Figure.3.1. Les Diffractogrammes DRX des supports oxydes de métaux : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AC); 75Al25Zr (BC);25Al75Zr (CC); et ZrO <sub>2</sub> (DC).	71
Figure 3.2. Les Diffractogrammes DRX des 4 séries de catalyseurs.	73
Figure 3.3. Spectres Raman des 4 séries de catalyseurs préparés par imprégnation humide.	75
Figure 3.3. (bis). Spectres Raman des catalyseurs préparés par imprégnation humide sur alumine commercial,	76
Figure 3.4. Les profils de RTP-H <sub>2</sub> des catalyseurs supports avec une charge en V de 8 %mass	77
Figure 3.5. Les profils RTP-H <sub>2</sub> des catalyseurs supportés préparés par imprégnation humide variant la quantité de vanadium sur les différents supports.	78
Figure 3.6. Les Profils RTP-H <sub>2</sub> des catalyseurs supportés préparés par imprégnation humide.	79
Figure 3.7. Les Profils RTP-H <sub>2</sub> des catalyseurs supportés avec une charge en V de 4%mass.	80

Figure 3.8. Les Profils DTP-NH<sub>3</sub> des catalyseurs: a) supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des charges en V de 4%mass V (4AC), 8%mass V (8AC) et 12wt% (12AC) ;b) supportés avec une charge 8%mass : (8BC), (8CC), (8DC) 81

Figure 3.9. Variation de la conversion de l'éthane en fonction de la température de réaction des catalyseurs: a) supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 83

Figure 3.10. Variation de la sélectivité en éthylène en fonction de la conversion de l'éthane pour les catalyseurs : a) Supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 85

Figure 3.11. Variation de la sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> en fonction la conversion de l'éthane durant la DHO de l'éthane sur les catalyseurs contenant V. 87

Figure 3.12.Variation de la sélectivité en éthylène CO et CO<sub>2</sub> en fonction de la conversion de l'éthane durant la DHO de l'éthane sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 88

Figure 3.13.Variation de la conversion de l'éthane, la sélectivité en éthylène et le rendement en éthylène pour une température de réaction de 517°C. 91

Figure 3.14. Variation de la conversion de l'éthane et la sélectivité en éthylène (à 517°C) sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté. 92

Figure 3.15. Variation de la sélectivité en éthylène en fonction de la conversion de l'éthane pour les catalyseurs supportés sur alumine. 95

Figure 3.16. Variation de la sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> en fonction de la conversion de l'éthane durant la DHO de l'éthane sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 96

Figure 3.17. Variation de la conversion du méthanol en fonction de la température de réaction durant la conversion aérobie du méthanol sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté.	98
Figure 3.18. La variation du rendement en formaldéhyde et le rendement en DME en fonction de la température de réaction atteints durant la transformation du méthanol.	99
Figure 3.19. Variation de la conversion du méthanol en fonction de la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en formaldéhyde (b), DME (c) et CO <sub>x</sub> atteints durant la conversion aérobie du méthanol sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté.	100
Figure 3.20. Variation du rapport DME/ (CH <sub>2</sub> O+DMM) en fonction de la température de réaction (Fig. 3.20 a) et en fonction de la conversion du méthanol (Fig. 3.20 b).	101
Figure 4.1. Diffractogrammes DRX des catalyseurs oxyde de tungstène non-supportés (a) et supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b).	105
Figure 4.2. Diffractogrammes DRX des catalyseurs W-V-O non-supportés (a) et supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b).	106
Figure 4.3. Diffractogrammes DRX des catalyseurs W-V-O non-supportés (a) et supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	108
Figure 4.4. Spectres Raman des catalyseurs WO <sub>x</sub> non-supportés et supports sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : a) W; b) W-A; c) W/AL; d) W-A/AL.	110
Figure 4.5. Spectres Raman des catalyseurs W-V-O non-supportés et supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : a) WV; b) WV-A-2; c) WV-C-2/AL.	112

Figure 4.6. Spectres Raman des catalyseurs oxydes W-O et W-V-O non-supportés (A) et supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B) : a) W-A; b) WV-C-2; c) W/AL; d) WV-C-1/AL; e) WV-C-2/AL; f) VW-C-3/AL.	113
Figure 4.7. Spectres UV-Vis reflectance diffuse des catalyseurs contenant V : W-V-O non-supportés et supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> préparés par reflux.	114
Figure 4.8. Influence de l'efficacité de l'échange spin-spin entre les sites VO <sup>2+</sup> voisins sur la forme du signal RPE.	116
Figure 4.9. Spectres RPE des catalyseurs contenant V : W-V-O non supportés et supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	117
Figure 4.10. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de réaction obtenue durant la DHO de l'éthane sur les catalyseurs W-V <sub>x</sub> -O <sub>z</sub> supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x= 1,2 et 3).	119
Figure 4.11. Variation de la sélectivité en éthylène (a) et la sélectivité en CO et CO <sub>2</sub> (b) avec la conversion de l'éthane obtenue durant la DHO de l'éthane sur les catalyseurs W-V <sub>x</sub> -O <sub>z</sub> supportés sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x= 1,2 et 3).	120
Figure 4.12. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en éthylène, CO et CO <sub>2</sub> avec la conversion de l'éthane obtenue durant la DHO de l'éthane sur l'échantillon WV-C-2/AL.	122
Figure 4.13. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane (b) obtenue durant la DHO de l'éthane sur l'échantillon WV-C-2/AL.	124

Figure 4.14. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane (b) obtenue durant la DHO de l'éthane sur les échantillons préparés hydrothermalement.	125
Figure 4.15. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane (b) obtenue durant la DHO de l'éthane sur l'échantillon HT-WV-2.	126
Figure 4.16. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane (b) obtenue durant la DHO de l'éthane sur les échantillons à base de V : WV-C-2/AL, HT-WV-2, 2VO <sub>x</sub> /W/AL, et 2VO <sub>x</sub> /AL.	127
Tableau 1.1. Les meilleurs catalyseurs reportés pour les réactions d'oxydation partielle des alcanes.	23
Tableau 1.2. Processus catalytiques industriels utilisant les oxydes de vanadium.	35
Tableau 1.3. Les nouveaux catalyseurs contenant le vanadium pour l'oxydation partielle des hydrocarbures.	36
Tableau 2.1. Caractéristiques des catalyseurs V-W-O non supportés préparés par reflux	54
Tableau 2.2. Caractéristiques des catalyseurs V-W-O supportés sur $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55
Tableau 2.3. Conditions opératoires des deux réactions DHO de l'éthane et la DHO du méthanol	65
Tableau 2.4. Temps de rétention dans la déshydrogénation oxydative de l'éthane	67
Tableau 2.5. Temps de rétention dans l'oxydation partielle du méthanol	68
Tableau 3.1. Caractéristiques des supports (activés à 500°C/5h sous air	69

Tableau.3.2. Les caractéristiques des catalyseurs vanadium supportés préparés par imprégnation et activés à 500°C /5h en présence d'air.	70
Tableau 3.3. Résultats catalytiques de la DHO de l'éthane sur les catalyseurs vanadium supportés sur alumine.	94
Tableau 3.4. Transformation aérobie du méthanol sur des catalyseurs vanadium supportés	97
Tableau 4.1. Caractéristiques des catalyseurs V-W-O non supportés préparés par reflux	103
Tableau. 4.2. Caractéristiques des catalyseurs V-W-O supports sur $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103
Tableau. 4.3. Autres catalyseurs à base de V non-supportés et supportés.	104
Tableau. 4.4. Résultats catalytiques pour la déshydrogénation oxydative de l'éthane sur les catalyseurs à base de V.	128

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

BTH : bronze de tungstène hexagonal

BTT : bronze de tungstène tétragonal

DRX : diffraction des rayons X

DME : diméthyle- éther

DMM : diméthoxyméthane

DTP : désorption en température programmée

DHO : déshydrogénation oxydative

FA : formaldéhyde

MON : monoclinique

MF : formiate de méthyle

mta : million tonnes par an

mmc : milliards de mètres cubes

RD-UV-VIS : spectroscopie de réflexion diffuse dans la région UV-Vis

RPE : résonance paramagnétique d'électron

RTP : réduction en température programmée

SER : spectroscopie d'électron Raman

SPX : spectroscopie de photoélectron X

tmc : trillion de mètres cubes

W : masse du catalyseur

### Lettres grecques

$\gamma$ : gamma

$\theta$  : téta

$\lambda$  : lambda

$\sigma$  : sigma

## Introduction générale

La demande en oléfines et plus spécialement en éthylène et en propylène, a augmenté sans cesse au cours des dernières années et cette croissance devrait se prolonger dans l'avenir. En termes de tonnage, c'est l'une des réactions les plus importantes dans l'industrie pétrochimique. Durant l'année 2012, il a été rapporté que la demande globale en éthylène a presque atteint 141 millions tonnes et a augmenté à plus de 150 millions en 2015. L'éthylène est probablement la matière première la plus importante utilisée en pétrochimie, c'est un matériau de base utilisé pour la production du polyéthylène, de l'oxyde d'éthylène et du dichlorure d'éthylène.

En fait, la crise de la dernière décennie n'a pas affecté la demande d'éthylène et la capacité mondiale n'a cessé d'augmenter.

Actuellement, plus de 95% de l'éthylène produit dans le monde provient du craquage à la vapeur, un procédé non catalytique, simple mais peu efficace. Le craquage à la vapeur présente un faible rendement énergétique et une faible sélectivité pour les composés désirés.

Afin de remédier à ces différents inconvénients, beaucoup de travaux ont été consacrés ces deux dernières décennies à la déshydrogénation catalytique en milieu oxydant (DHO), une réaction exothermique dans laquelle l'éthane est alimenté avec de l'oxygène. Dans cette réaction, en utilisant des systèmes catalytiques classiques, les catalyseurs se désactivent difficilement car une réactivation continue des sites actifs par l'oxygène moléculaire a lieu, de plus, seuls quelques sous-produits, faciles à séparer se forment. Même si ce procédé permet d'éviter beaucoup d'inconvénients rencontrés avec d'autres procédés, il n'a pas encore fait l'objet d'industrialisation. D'après certains auteurs, ceci peut être expliqué par le fait que les rendements en alcènes qu'il permet d'obtenir, sont très proches de ceux obtenus avec le procédé classique et ne peut donc être classé comme nouveau procédé industriel. La mise au point d'un catalyseur actif et sélectif est donc un grand défi pour espérer voir la DHO à l'échelle industrielle. Les catalyseurs généralement employés sont à base d'oxyde de vanadium supporté.

L'alumine étant l'un des supports préférés de l'oxyde de vanadium pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane, nous avons pensé qu'une modification des catalyseurs  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  par le remplacement partiel de l'alumine par la zircone, un oxyde



présentant des caractéristiques redox, pourrait avoir un effet positif comme cette réaction procède par un mécanisme redox Mars-Van Krevelen.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la réaction de déshydrogénation catalytique en milieu oxydant sur des catalyseurs à base de vanadium préparés par différentes méthodes de synthèse.

Dans une première partie nous avons préparé des catalyseurs au vanadium (avec différentes charges) supportés sur différents supports ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , et  $ZrO_2-Al_2O_3$ ) par la méthode d'imprégnation.

La deuxième partie de ces travaux est relative à la synthèse de catalyseurs à base de tungstène supportés et non-supportés promu au vanadium (bronze de tungstène hexagonal) (BTH) par la méthode du reflux. Des catalyseurs BTH étudiés comme références sont préparés par la méthode hydrothermale. Les catalyseurs synthétisés sont caractérisés par différentes techniques d'analyse telles que la diffraction aux rayons X, la spectroscopie Raman (SER), RD-UV-Vis, l'SPX, la désorption en température programmée (DTP), la réduction en température programmée (RTP), l'adsorption d' $N_2$ ,...

Tous les catalyseurs préparés sont étudiés dans la réaction de l'oxydation du méthanol : Cette réaction est une réaction test pour l'étude des propriétés acides et redox et dans la réaction de déshydrogénation oxydative de l'éthane.

Nous avons donc structuré cette thèse comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique.

Dans le chapitre 2 nous présentons les modes opératoires de la synthèse des catalyseurs par différentes méthodes, et les principes des techniques d'analyse pour la détermination des propriétés physico-chimiques et texturales des solides et l'appareillage utilisé.

L'étude de la réaction d'oxydation du méthanol et la déshydrogénation oxydative de l'éthane sur les catalyseurs  $VO_x$  supportés sur différents supports ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3-ZrO_2$ ) est présentée dans le chapitre 3.

Les résultats obtenus dans la conversion de l'éthane par déshydrogénation oxydative sur les catalyseurs bronze de tungstène hexagonale font l'objet du chapitre 4.

Nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous résumons l'essentiel des résultats auxquels nous avons abouti à l'issue de ce travail et nous présentons des recommandations pour sa poursuite.

## Chapitre 1

### Processus d'oxydation partielle des hydrocarbures et déshydrogénation oxydative de l'éthane

#### 1. Catalyse et catalyseurs

##### 1.1. Introduction

La catalyse est un domaine important en chimie. Il en est ainsi parce-que 90% des processus chimiques impliquent des catalyseurs dans au moins une de ses étapes [1]. Dans tous les cas, l'utilisation de catalyseur facilite une meilleure productivité et une sélectivité élevée avec relativement des vitesses de réaction élevées. Il est clair que la nature du catalyseur est l'aspect clé dans les processus améliorés. Mais à présent et tenant compte des problèmes environnementaux, la catalyse apparait plus importante qu'avant et a été proposée pour constituer l'une des principales sources d'amélioration dans notre société [2].

Parmi les processus catalytiques les plus importants par lesquels les principaux produits chimiques organiques sont produits, on trouve les réactions d'oxydation hétérogènes qui représentent 25% de la production totale [3]. Les réactions d'oxydation sélectives en phase gazeuse, utilisant des catalyseurs oxydes métalliques restent les plus étudiées.

Plusieurs aspects doivent être considérés à l'avenir si on veut développer de nouveaux processus catalytiques : i) Un facteur important est lié à la nature de la matière première, afin de diminuer progressivement la dépendance vis-à-vis des huiles fossiles, ii) Un développement parallèle de nouveaux systèmes catalytiques est requis afin d'incorporer dans la même matrice plusieurs fonctionnalités, iii) une sélectivité en produits désirés élevée en accord avec la durabilité.

Des changements sont nécessaires dans les prochaines années, vis-à-vis des matières premières à utiliser en pétrochimie, le pétrole est la matière première la plus utilisée. Les réserves mondiales de pétrole prouvées ont atteint 1700 l. milliards de barils à la fin de l'année 2014, suffisante pour répondre à 52,5 années de production globale [4]. Toute fois, la tendance est à l'utilisation des matières premières chimiques car elles sont moins onéreuses, plus disponibles et plus éloignées des aliments plus coûteux et plus réactifs. Un exemple clair réside dans la tendance d'utilisation des matières premières chimiques pour la réaction d'oxydation partielle, voie de synthèse de plusieurs monomères [3]. Comme indiqué dans la

figure 1.1, l'acétylène était initialement utilisé en pétrochimie due à sa réactivité élevée. Toutefois, il a été progressivement remplacé dans les années 1960-1980 par les oléfines (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), avec une réactivité intermédiaire. Mais les oléfines devraient progressivement être substituées par d'autres composés en raison de leur prix élevés et la forte demande (la capacité pour la production d'oléfine est maintenant à sa limite).

Ainsi, la tendance future apparaît être l'utilisation de paraffines, gaz de synthèse et la biomasse (Figure 1.1). En d'autres termes en plus du pétrole, d'autres matières premières devraient être pris en considération. En plus de l'importance des paraffines et du gaz de synthèse, deux groupes importants de matières premières devraient être pris en considération ; i) Le gaz naturel ; et/ou ii) la biomasse.

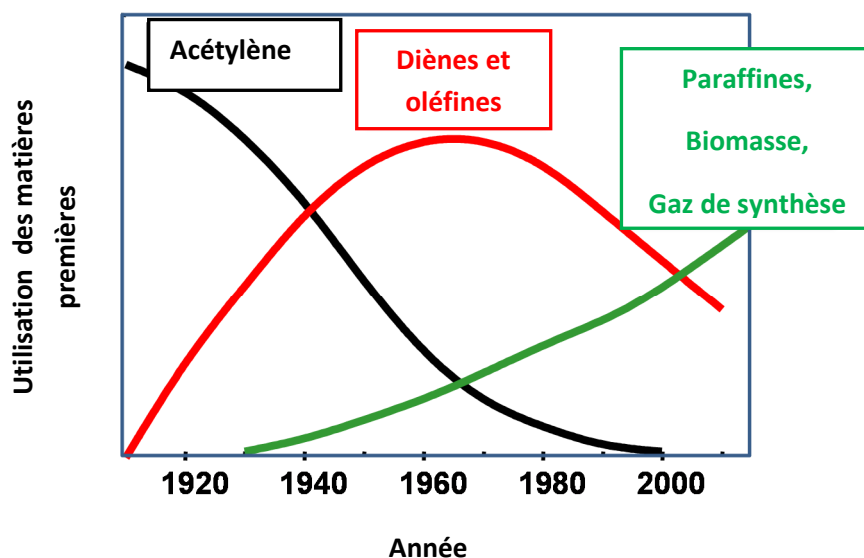


Figure 1.1. Tendances d'utilisation des matières premières chimiques dans la pétrochimie [3]

Bien que la biomasse semble être un facteur important dans le développement futur de la pétrochimie et du raffinage, nous nous focalisons sur l'utilisation possible du gaz naturel, et plus spécialement sur les paraffines à courtes chaînes. La production mondiale (en milliards de mètres cubes (mmc) de gaz naturel en 1973 était de 1224 mmc, et a augmenté jusqu'à 3,524 mmc en 2014 (la production mondiale de gaz naturel a augmenté de 1.6% en 2014 inférieure à sa moyenne de 2,5% sur 10 ans, quatre fois le taux de croissance de la consommation mondiale) [4]. Les réserves semblent être plus grandes que celles calculées pour le pétrole : les réserves mondiales de gaz naturel prouvées à la fin de 2014 se situaient à 187,1 trillion de mètres cubes (tmc), suffisante pour couvrir 54,1 ans de production mondiale. L'Algérie est particulièrement riche en condensats et gaz naturel. Toutefois, alors que le

pétrole brut de l'Algérie constitue 30% des réserves d'hydrocarbures récupérables du pays, son gaz naturel constitue 70% et elle se classe huitième dans le monde en termes de réserves de gaz [4]. En 2014, la production du gaz naturel en Algérie était de 80 mmc (ce qui représente 2,3% du total mondial). Le développement de nouveaux catalyseurs pour la fonctionnalisation des composants du gaz naturel, peut être alors d'un grand intérêt stratégique.

Dans le cas de l'utilisation du gaz naturel, plusieurs composants (spécialement le méthane, mais aussi l'éthane et le propane) sont présents. Son utilisation comme matière première est plus attractive que les oléfines de part son prix et sa disponibilité et peut alors être utilisée dans deux voies différentes [5]. i) Être directement transformé en composés requis finaux ou ii) être utilisé, comme matière première, dans la production des oléfines. Dans tous les cas, les réactions d'oxydation partielle semblent être d'un grand intérêt. La figure 1.2 montre certains moyens possibles pour la transformation aérobie sélective des composants du gaz naturel [5].

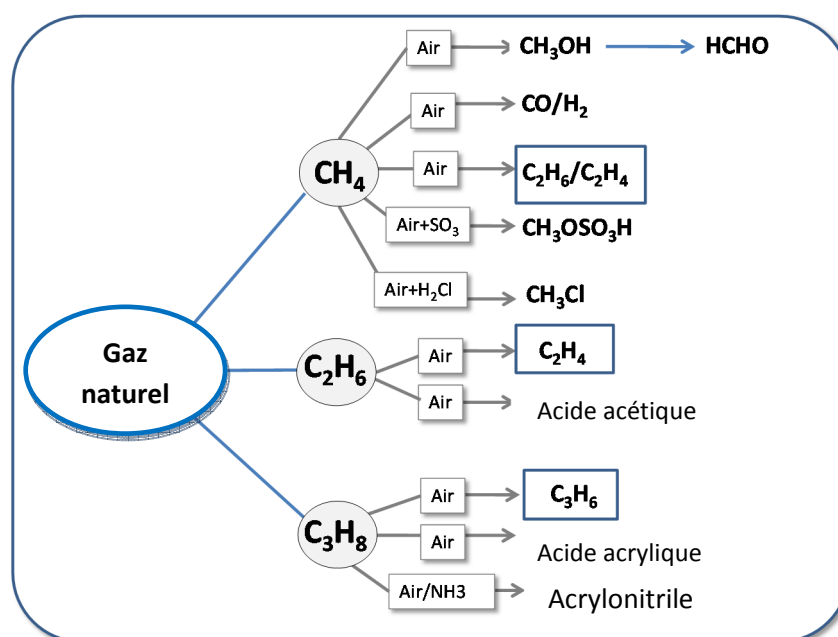


Figure 1.2. Chemins réactionnels possibles de l'oxydation partielle des alcanes de courte chaîne du gaz naturel [5]

Dans tous les cas, une sélectivité élevée est recherchée et des catalyseurs plus spécifiques, spécialement les oxydes métalliques mixtes, doivent être développés afin d'atteindre la performance catalytique désirée.

### 1.1.1. L'utilisation des oxydes métalliques comme catalyseur

La catalyse par les oxydes métalliques est largement utilisée spécialement dans l'oxydation partielle des hydrocarbures. Les catalyseurs industriels sont des systèmes complexes d'oxydes de molybdène, de vanadium, d'antimoine auxquels d'autres éléments sont ajoutés tels que les oxydes de bismuth, antimoine, tellure ou le phosphore.

A côté des principaux composants qui composent la phase active, ces catalyseurs contiennent une large gamme de petites quantités d'additifs [2,6]. La nature des additifs varie des principaux éléments des groupes (des alcalins, alcalino-terreux, phosphore) aux éléments de transition (Cu, Ti, Fe, Co, Te, Mn, Ni). Il est reconnu qu'ils exercent un effet promoteur sur l'activité, la sélectivité et la durée de vie des catalyseurs, bien que le mécanisme détaillé de leur action soit habituellement non connu [2,7].

La présence d'un support est d'intérêt économique afin de réduire la quantité de la phase active. Mais ces supports peuvent aussi fournir de nouveaux moyens pour adapter la performance catalytique en modifiant l'exposition de ces sites et modifier leur nature par interaction avec le support [8,9]. Comme il a été proposé auparavant [10], la classe des matériaux catalytiques d'oxydes métalliques mixtes consiste en de nombreux arrangements d'oxydes métalliques différents comme présenté sur la figure 1.3.

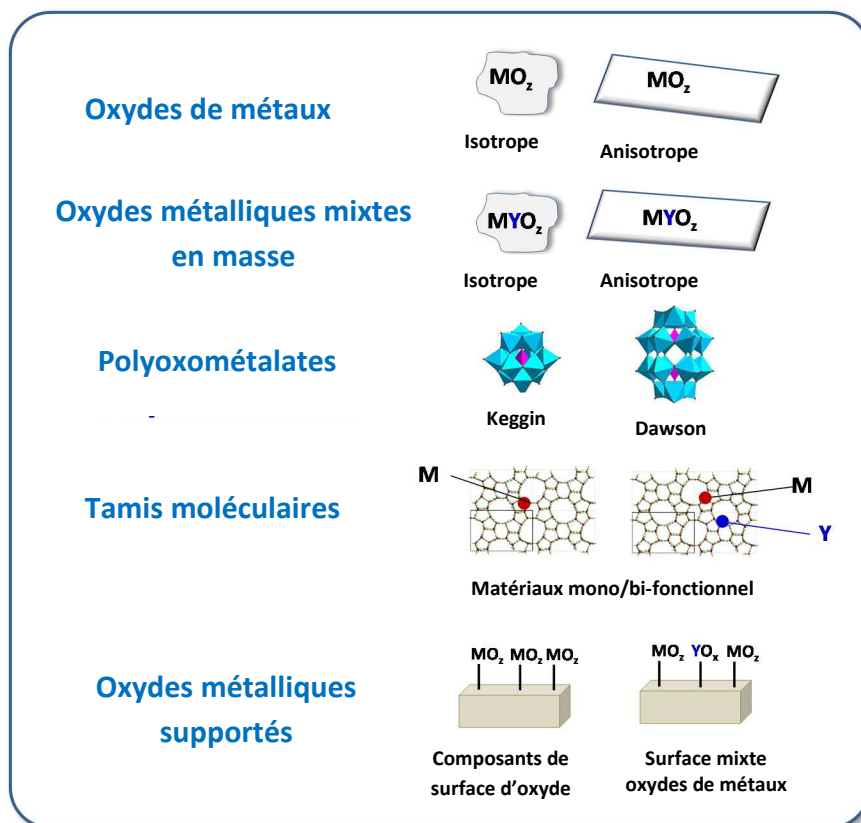


Figure 1.3. Structure des oxydes métalliques en masse et supportés [10].

Les oxydes métalliques purs massiques peuvent être présentés comme stœchiométriques ( $V_2O_5$  [11], ou  $FeVO_4$  [12]) ou des composés non-stœchiométriques. ( $NaV_6O_{15}$  [13],  $VO_2P_2O_7$  [14]). Les polyoxométalates (POM) peuvent être aussi considérés comme agrégats d'oxydes mixtes de taille du nanomètre, tel-que  $XM_{12-x}V_xO_{40}$  ou  $X_2M_{18-x}V_xO_{62}$ , où l'unité  $XO_4$  centrale ( $PO_4$ ,  $SiO_4$ , etc) est coordonné au  $MO_6$  mono-oxo exposés ( $M=Mo, W, V, Cr, Nb, Ta$  ou  $Re$ ) via ces liaisons oxygènes [15]. Les argiles stratifiées et les hydrotalcites permettent l'intercalation des oxydes métalliques entre les couches d'hydroxyde [16]. De tels oxydes métalliques, purs ou mixés, peuvent apparaître dans les deux isotropes (POMs et  $FeVO_4$ ) ainsi que les morphologies plaquettaires anisotropie ( $V_2O_5$  et  $(VO)_2P_2O_7$ ). De la même manière, certains d'entre eux peuvent se présenter sous formes d'oxydes métalliques supportés, possédant des phases d'oxydes métalliques de surface bidimensionnelle sur des supports de surface spécifique élevée tels-que (les oxydes purs, les oxydes mixtes, les zéolites ou tamis moléculaires [17]). Le métal peut également être incorporé dans le cadre des tamis moléculaires, à la fois des matériaux microporeux et méso poreux [18], changeant le comportement catalytique des matériaux siliceux.

### 1.1.2. Catalyseurs en masse

Les oxydes mixtes massiques sont largement employés dans l'industrie comme catalyseurs hétérogènes pour les réactions d'oxydation sélective en phase gazeuse (oxydation du propylène, ammoxidation de l'acroléine/ acrylonitrile, l'oxydation du méthanol en formaldéhyde, oxydation du n-butane en anhydride maléique, etc. [7-10, 19,20].

La complexité des poudres de catalyseur oxyde mixte en masse ( états d'oxydation variables, coordination variable pour chaque état d'oxydation, la nature chimique des sites de surface ( redox, basique, ou acide (Lewis ou Bronsted), participation de surface et les atomes d'oxygène du réseau et en masse dans les réactions d'oxydation, présence de lacunes ou de défauts dans les réseaux, difficulté dans la caractérisation des surfaces de matériaux catalytiques de faible surface typiquement  $\sim 1-10 \text{ m}^2/\text{g}$ , ont limité le développement de la science de la catalyse des oxydes mixtes en masse. Les recherches dans le domaine de la catalyse des oxydes métalliques mixtes en masse sont presque exclusivement axées sur les structures cristallographiques en masse et la thermodynamique, mais il n'existe presque aucune information de surface pertinente sur les catalyseurs d'oxyde mixtes en masse. Les quelques tentatives pour caractériser les surfaces de catalyseurs en masse d'oxyde mixte, principalement la SPX était employée et qui dilue les signaux de plusieurs couches au dessous de la surface ( $\sim 1-3 \text{ nm}$ ). Par conséquent, la SPX n'est pas capable de fournir d'une manière satisfaisante des informations chimiques sur la couche de surface, la plus extérieure des catalyseurs d'oxydes mixtes en masse [21].

En outre, il est typiquement supposé que la surface des oxydes mixtes en masse soit juste celle des terminaisons d'un des plans cristallin en masse. Un tel paradigme de catalyse est une problématique, car la catalyse hétérogène est un phénomène de surface, et la performance catalytique doit être liée aux caractéristiques de surface (composition, morphologie, coordination, les états d'oxydation et les propriétés chimiques).

Le paradigme de la corrélation entre la performance catalytique des oxydes mixtes en masse et leurs structures cristallines en masse a abouti à de nombreuses explications sur les propriétés catalytiques des oxydes mixtes en masse au cours des années.

Le premier concept introduit dans la littérature de la catalyse sur les oxydes métalliques est que leur activité était liée à la courte liaison  $\text{M}=\text{O}$  présente dans la structure en masse, ce qui implique que la courte liaison  $\text{M}=\text{O}$  est le site catalytique actif [21].



### 1.1.3 Les catalyseurs supportés

Les oxydes supportés consistent en un oxyde déposé sur la surface d'un autre oxyde (support). L'oxyde métallique supporté (M) se lie au support (S) via des liaisons M-O-S de pontage, qui sont formées en partie par réaction avec les groupes hydroxylés de surface. Par exemple les espèces d'oxyde métallique de surface présentent une liaison Me=O terminale avec plusieurs ponts oxygène au support (dépendant de l'état d'oxydation et la coordination du métal et des caractéristiques du support [8, 9,22]. Toutefois, ces structures sont affectées par l'humidité ambiante, qui hydrolyse la bande M-O-S, résultant en une solution aqueuse de l'oxyde supporté. De cette façon, les espèces d'oxydes supportées déshydratées pourraient être présentes comme surface isolée ou espèces polymériques bidimensionnelles, et agréger sous forme de cristaux au dessus du recouvrement en monocouche. Les espèces dispersées en surface déshydratée sont stabilisées par leur interaction avec les groupements de surface du support (hydroxyles), et la population de surface des sites hydroxyles détermine le recouvrement en monocouche de l'oxyde supporté [8,9].

Pour plusieurs systèmes d'oxydes métalliques supportés, le composant actif est habituellement présent sous forme d'une phase d'oxyde métallique de surface dispersée à 100% (typiquement lorsque  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sont utilisés comme supports oxydes) en dessous du recouvrement de surface en monocouche. Moins de 100% de dispersion est habituellement obtenue pour les oxydes métalliques sur le support  $\text{SiO}_2$  en raison de la faible réactivité et le caractère plus acide de ces hydroxyles de surface. En outre, certains composants actifs à base d'oxyde métallique n'interagissent pas fortement les différentes fonctionnalités d'oxyde présentes sur les supports oxydes et, par conséquent, ne se dispersent pas très bien et ont tendance à former des phases nanocristallines ( $\text{MnO}_x$ ,  $\text{CeO}_x$ , etc).

Les structures électroniques et moléculaires des espèces d'oxydes métalliques de surface présentes sur les supports oxydes ont reçu une grande attention au cours des trois dernières décennies à cause de leur importance industrielle comme catalyseurs pour plusieurs applications et leur capacité pour servir de modèle de système catalytique d'oxyde métallique mixte en raison de l'état complètement dispersé [19,23].

## 1.2. Les oléfines en pétrochimie

Les oléfines légères, spécialement l'éthylène et le propylène, représentent les composants les plus importants de l'industrie pétrochimique. L'éthylène est l'oléfine la plus importante dans le contexte pétrochimique, car c'est la principale matière première pour la production des polymères. Environ 80% de l'éthylène produit dans le monde est utilisé pour la production de produits chimiques importants tel que l'oxyde d'éthylène, di-chlorure d'éthylène, le polyéthylène, le chlorure de vinyle, le polystyrène et les oléfines linéaires supérieures.

La demande en éthylène a augmenté dans les années passées en dépit de la crise mondiale qui affecte la plupart des pays développés. En fait, au début de l'an 2014 la capacité globale de la production d'éthylène était de 146 million tonnes par an (mta), 1,8 % plus élevé que pour l'année 2013 et 3,5 % plus élevé que pour l'année 2012 [24].

Cette croissance a été principalement localisée dans les entreprises asiatiques et du Moyen-orient [25]. Actuellement, la production des oléfines est réalisée selon plusieurs procédés. Les procédés industriels pour la production de l'éthylène sont le vapocraquage, le craquage catalytique et la déshydrogénation catalytique.

### 1.2.1. Procédés industriels pour la production des oléfines

Le vapocraquage des hydrocarbures (éthane, GPL, ou naphtha) a été la source majeure des oléfines légères, représentant 70% de la production totale d'oléfines [24]. Toute fois, le vapocraquage est un processus inefficace d'un point de vue énergétique [25 b]. Depuis l'année 2003, les meilleurs résultats rapportés pour le vapocraquage de l'éthane [26] : sont i) une sélectivité en éthylène de 84% pour une conversion de l'éthane de 54% (à 800°C, temps de séjour de 290,79 s, pression partielle de l'éthane de 154 Kpa, et 0,3 kg eau/kg brut ; ii) une sélectivité en éthylène de 78% pour une conversion de l'éthane de 69% (à 833°C, temps de séjour de 310,75 s, pression partielle de l'éthane de 154 Kpa, et 0,3 kg eau/kg brut. Donc ni l'efficacité énergétique (température de réaction supérieure à 800°C dans une réaction endothermique) ni la productivité ne sont optimales dans les processus de vapocraquage.

### 1.2.1.1 La déshydrogénation catalytique des alcanes

La déshydrogénation catalytique des alcanes pourrait être un procédé intéressant pour la production des oléfines légères [27]. Cependant, ce processus montre quelques inconvénients majeurs : limitations thermodynamiques, une forte tendance à la cokéfaction et donc une durée de vie du catalyseur courte. La figure 1.4 montre la conversion dans la déshydrogénation catalytique de quelques paraffines à pression atmosphérique [27]. Dans le cas de l'éthane, le procédé est également très exigeant en termes d'énergie, en raison des limitations thermodynamiques associées avec la nature endothermique de la réaction ( $\Delta H^0_{R298} = 135,9 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^0_{R298} = 100,3 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) : La réaction doit être effectuée au dessus de  $700^\circ\text{C}$  pour être commercialement attractive et le catalyseur doit être régénéré par conséquence de la formation de coke durant la réaction. Ainsi, bien qu'elle ait été proposée pour les hydrocarbures supérieurs, spécialement pour la synthèse de l'iso-butène, la déshydrogénation catalytique n'est pas d'intérêt pour la production de l'éthylène.

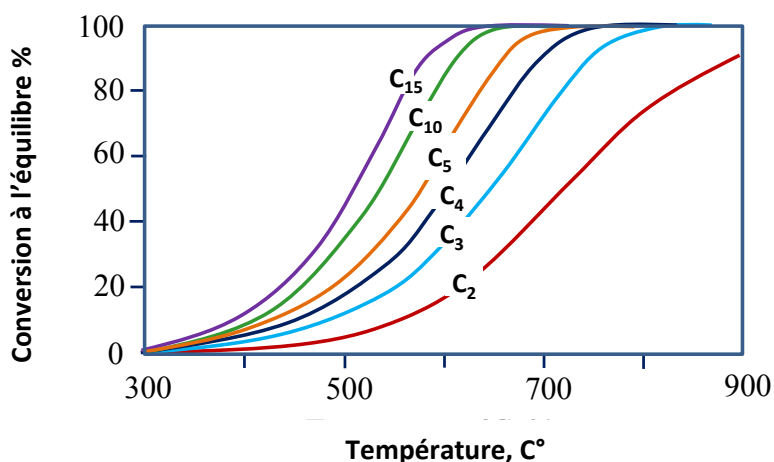


Figure 1.4 .Conversion à l'équilibre dans la déshydrogénation de certaines paraffines à pression atmosphérique [27]

Une manière conceptuellement intéressante pour surmonter les limitations thermodynamiques dans la réaction de déshydrogénation directe est de l'associer à l'oxydation de l'hydrogène, un procédé combinant la déshydrogénation catalytique et la combustion sélective de l'hydrogène. De plus, la présence de l'oxygène limite la cokéfaction et prolonge, donc la durée de vie du catalyseur [28].

### 1.2.1.2. La déshydrogénation oxydative des alcanes légers

Le prix bas des alcanes légers par comparaison aux oléfines correspondantes rend la déshydrogénation des alcanes légers un processus industriel attractif. La transformation sélective par les processus catalytiques oxydatifs tel que la déshydrogénation oxydative des alcanes à faible poids moléculaire en des produits plus valables tels que les oléfines, ou les produits oxygénés insaturés avec des catalyseurs adéquats, reste une tâche difficile due à la faible réactivité chimique intrinsèque des alcanes qui demande des énergies élevées pour les activités [29].

La déshydrogénation oxydative des alcanes surmonte les limitations thermodynamiques de ces approches et le caractère exothermique peut permettre de développer un processus énergétiquement bien équilibré. Cependant, la réalisation industrielle de la DHO est entravée par les faibles rendements à des conversions plus élevées en raison de la formation de  $\text{CO}_x$ . Ainsi, les catalyseurs actifs et sélectifs semblent être la clé de la réalisation du processus.

De grands efforts de recherche dans ce sens ont été consacrés ces deux dernières décennies au développement de procédés efficaces pour l'oxydation partielle des paraffines dans lesquels on retrouve : La déshydrogénation oxydative des alcanes légers ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ ) en oléfines correspondantes et l'oxydation partielle des paraffines. Le but est la substitution des oléfines par les paraffines dans de procédés industriels bien connus, tel-que l'ammoxydation sélective en aldéhydes  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturés, acides, nitriles et anhydrides correspondants [18]. A ce jour les catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition avec des propriétés redox présentent les résultats les plus prometteurs dans les réactions d'oxydation partielle des alcanes légers en phase gazeuse. Le tableau 1.1 donne un aperçu des meilleurs catalyseurs rapportés par la littérature pour les réactions d'oxydation partielle des alcanes légers [5].

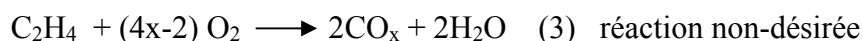
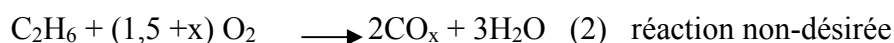
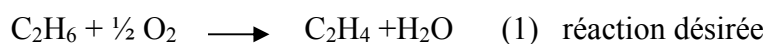
La DHO de l'éthane par exemple est réalisée sur un catalyseur solide sur lequel l'éthane réagit avec une espèce oxydante, typiquement l'oxygène. Dans ce cas aucune décomposition du catalyseur n'est observée car les catalyseurs sont régénérés « in situ » par l'oxygène moléculaire. En outre le coke n'est pas formé. Toute fois, l'aspect clé à considérer est la sélectivité, puisque la formation des oxydes de carbone ( $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ) peut être favorisée.

En conséquence nous devons développer des catalyseurs sélectifs avec lesquels la formation des oléfines est favorisée et la formation de carbone limitée.

Tableau 1.1. Les meilleurs catalyseurs reportés pour les réactions d'oxydation partielle des alcanes [5].

Reaction (catalyseur)	Temp (°C)	Conv %	S %	Y%
<hr/>				
Ethane → Ethylène				
MoVTeNbO	400	85	88	75
NiNbOx	400	51	90	46
VCoAPO-18	600	57	60	34
<hr/>				
Ethane → Acetonitrile				
NbSbO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	540	40	50	20
Co-Beta	475	47	57	26
<hr/>				
Ethane → Acide acétique				
MoVSbNbReCaO	277	14	78	11
MoVNbPdOx	300	5	82	4.1
<hr/>				
Propane → Propylène				
VMgO	540	62	38	24
V-Silicate	550	30	70	21
<hr/>				
Propane → Acrylonitrile				
MoVTeNbO	420	86	72	62
VSbWOx/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	67	60	40
<hr/>				
Propane → Acrylicacid				
MoVTeNbO	432	69	67	46
MoVTeNbO	380	80	61	49
<hr/>				

La DHO peut ainsi offrir une augmentation potentielle dans le rendement et les économies de l'énergie en produisant les oléfines désirées. Etant donné que, la formation des produits de combustion est thermodynamiquement favorable, le contrôle de la sélectivité dans la DHO (réaction 1) est un défi majeur. Les oxydes de carbone non-désirés peuvent être formés par combustion directe (réaction 2), ou par oxydation profonde des oléfines produites (réaction 3). Ainsi le catalyseur pour cette réaction devrait être conçu pour prévenir les réactions indésirables conduisant aux oxydes de carbone [30].



### 1.3. Aspects cinétiques

Les réactions d'oxydation sélective procèdent selon le mécanisme dit de Mars et Van Krevelen ou mécanisme redox [3]. La figure 1.5 montre le schéma de la réaction pour le mécanisme redox.

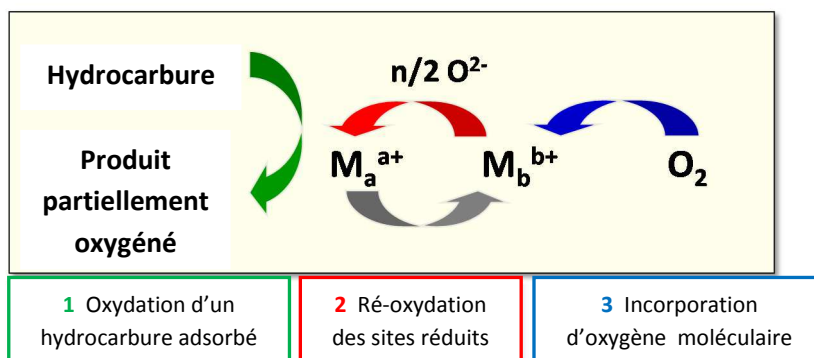


Figure 1.5. Mécanisme réactionnel pour la réaction redox [3].

Le site actif oxyde la molécule du réactif (hydrocarbure), créant une vacance en O (avec la réduction de  $M_a^{a+}$  à  $M_b^{b+}$ ). Le site réduit  $M_b^{b+}$  est ré-oxydé en  $M_a^{a+}$  par l'oxygène en phase gazeuse dans des étapes consécutives.

La réaction se déroule entièrement sur un seul site, constitué d'un groupe d'atomes. La réaction est habituellement schématisée comme une séquence d'étapes consécutives. La première étape est l'extraction d'un atome H de l'hydrocarbure, suivie par la formation d'un complexe adsorbé auquel est ajouté l'atome d'oxygène du réseau. Une étape de détermination de la vitesse contrôle le taux global de la réaction. D'autres étapes telles qu'une extraction d'atome H supplémentaire et la désorption de produit, sont généralement plus rapides et n'influencent pas le mécanisme redox [2d]. En conséquence, la réduction du catalyseur peut être importante, et la vitesse de réaction pourrait être directement liée à la réductibilité du catalyseur [31]; bien-que la ré-oxydation du catalyseur pourrait être un facteur important lorsqu'on travaille à une température de réaction relativement faible.

Les sites, pour les réactions la DHO des alcanes, peuvent être regroupés dans ceux qui contiennent des cations métalliques redox actifs et ceux qui impliquent des anions dans le cycle redox. La plupart des catalyseurs qui ont été rapportés et qui sont actifs dans la DHO de l'éthane entrent dans cette catégorie. La DHO de l'éthane sur ces matériaux suit un mécanisme de Mars-Van Krevelen. Dans une première étape de mécanisme, l'éthane réagit

avec une espèce d'oxyde métallique et forme une paire éthoxy-hydroxy. L'activation de l'atome  $\beta$ -H, conduit à la formation de l'éthylène qui désorbe par la suite du catalyseur, libérant ainsi une espèce di-hydroxy, l'eau est éliminée de l'espèce di-hydroxy réduisant ainsi l'espèce métallique. L'oxyde métallique réduit est ensuite ré-oxydé par  $O_2$  en phase gazeuse.

Il est bien accepté que dans tout les cas, l'oxydation de l'hydrocarbure saturé commence avec l'abstraction d'hydrogène de la molécule d'alcane, qui a été proposée comme étant l'étape [5] limitant la vitesse. L'activation de l'alcane impliquant l'abstraction de H sur les espèces de surface  $O^-$  a été également proposée. Le débit d'oxygène ne participe pas directement dans la réaction. Dans tous les cas, la nature des espèces d'oxygène impliquées dans la réaction d'oxydation partielle dépendra de la nature des sites actifs et des conditions de réaction. Ainsi, les espèces per-oxo et super-oxo pourraient être présentes sur la surface du catalyseur générant différents sites actifs. La formation de l'espèce  $O^-$  serait en relation avec les défauts structurels tel-que les anions d'oxygène en excès (lacune cationique), révélé par les propriétés semi-conductrices de type p des catalyseurs, ou pour charger les transferts  $V^{5+}O^{2-} \rightarrow V^{4+}O^-$  thermodynamiquement actifs et indépendants des propriétés de conduction. De plus, l'isolement du site semble jouer un rôle important dans la stabilisation des sites actifs intermédiaires entre les espèces de l'oxygène du réseau et l'oxygène adsorbé. Le rôle possible de l'espèce  $O^-$  dans les réactions d'oxydation se situe principalement dans le processus de l'activation de l'alcane et non pas dans les autres étapes de réaction.

En fait, il est généralement accepté que la formation des molécules oxygénées à partir des oléfines dans les réactions consécutives s'effectue et suit un mécanisme basé sur Mars-Van Krevelen impliquant l'espèce  $O^{2-}$  nucléophile [5].

La figure 1.6 montre le mécanisme proposé pour la DHO du propane. Il implique tous les cations pour oxyder la molécule de l'hydrocarbure et par conséquent il y'a formation de lacune en oxygène du réseau, ce qui conduit à la réduction de l'espèce métallique qui est ensuite ré-oxydé par l'oxygène gazeux.

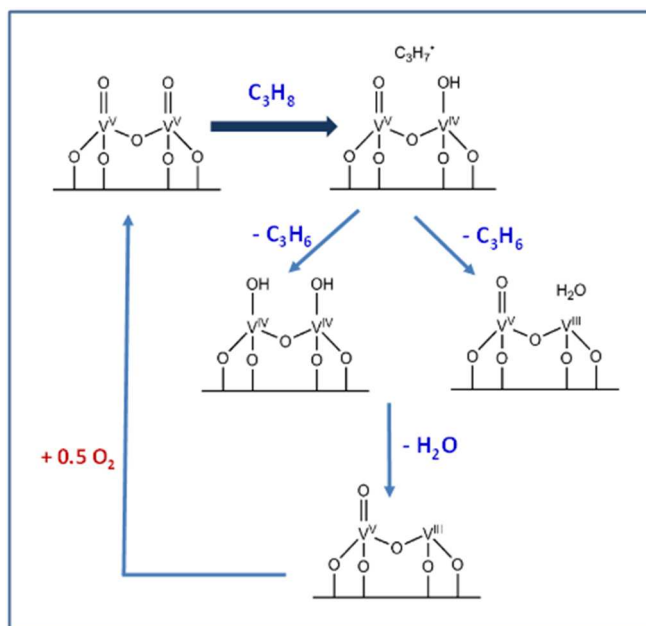


Figure 1.6. Mécanisme réactionnel pour la DHO du propane [32]

L'influence des caractéristiques acides du catalyseur pour l'éthanol et le propane pourrait être similaire : la présence des sites acides a une influence sur la sélectivité en acétaldéhyde (à partir de l'éthanol) et en propène (à partir du propane) [8]. Toutefois, il n'est pas clair si ce parallélisme est similaire lorsqu'on compare la DHO du propane et l'oxydation partielle du méthanol ou l'éthanol.

Klose et al [33] ont étudié l'oxydation de l'éthane sur le catalyseur ( $\text{VO}_{x-\gamma}$ -alumine) (1,4% V) dans un réacteur de laboratoire à lit fixe [33a]. Ils ont observé la formation de l'éthylène, du CO et du  $\text{CO}_2$  comme étant les principaux produits de la réaction, en accord avec d'autres études utilisant les catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté [8,9]. En outre, pour élucider le chemin réactionnel, l'oxydation de l'éthylène et du CO ont été étudiés dans les mêmes conditions opératoires. D'après les résultats obtenus, il a été proposé le chemin réactionnel présenté dans le schéma 1.1 dans lequel l'éthane selon deux réactions parallèles peut conduire à l'éthylène (réaction 1) ou encore au  $\text{CO}_2$  (réaction 2). A partir de l'éthylène formé, deux autres voies parallèles conduisant à CO (réaction 3) et  $\text{CO}_2$  (réaction 4) sont possibles. Ainsi, l'éthylène sur-oxydé est la source de formation du CO observé durant l'oxydation de l'éthane. Le  $\text{CO}_2$  formé pourrait se former à partir de la réaction d'oxydation du CO (réaction 5).



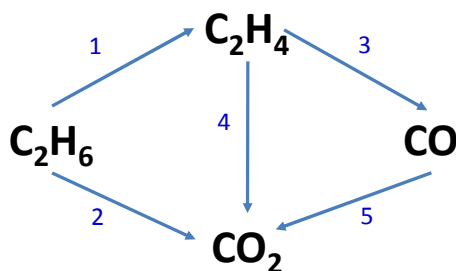


Schéma 1.1. Chemin réactionnel pour la DHO de l'éthane [33a]

Finalement, ils proposent que la réaction 1 (dans le schéma 1.1) puisse être décrite par le mécanisme Mars-Van Krevelen, tandis-que les réactions 2 à 5 (dans le schéma 1.1) par le mécanisme de Langmuir Hinshelwood. En appliquant ces modèles, un ajustement satisfaisant de tous les résultats expérimentaux a été obtenu [33a].

Toutefois, il est généralement accepté pour la plupart des catalyseurs, que ces réactions peuvent être résumées par un chemin réactionnel illustré sur le schéma 1.2 [8, 9, 33b, 33a, 34] dans lequel l'éthane réagit avec l'oxygène du réseau pour former les alcènes, avec une constante de vitesse  $K_1$ , ou pour former  $CO_x$  avec une constante de vitesse  $K_2$ . Les alcènes formés subissent une oxydation ultérieure en  $CO_x$  avec une constante de vitesse  $K_3$ .

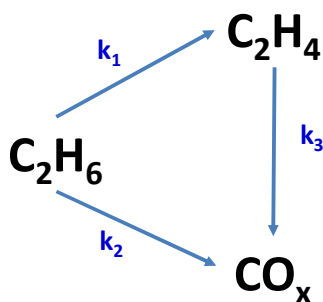


Schéma 1.2 Chemin réactionnel pour la DHO de l'éthane [8].

A noter que dans la plupart des cas, le CO est directement formé à partir de l'éthylène et le  $CO_2$  est directement formé à partir de l'éthane [8]. De cette façon, il a été proposé que la décroissance dramatique de l'éthylène avec la conversion de l'éthane durant la DHO de l'éthane soit principalement la conséquence de la dégradation rapide de la vitesse (environ 5 à 10 fois plus élevé que le taux de dégradation de l'éthylène que la vitesse de formation de l'éthylène [5, 8, 19].

Des résultats plus récents sur la DHO de l'éthane dans un lit fluidisé [34] montrent que dans un environnement sans oxygène, le catalyseur préparé fournit des conversions d'éthane (6,47-27,64 %), et une sélectivité en éthylène (57,62-84,51%) et une stabilité du catalyseur durant des cycles de réduction multiples à 550-600 °C. En outre les résultats de la DHO de l'éthane prouvent aussi que l'absence de l'oxygène en phase gazeuse est critique pour la conversion sélective de l'éthane en éthylène. Le catalyseur préparé montre une performance stable même après dix pulsations d'éthane répétées. Cela montre le rôle majeur de l'oxygène du réseau dans le maintien de la DHO pendant plusieurs cycles de réaction.

L'importance de l'oxygène du réseau dans la DHO de l'éthane est aussi confirmée par Dinse et al [33b], travaillant avec des catalyseurs vanadium supporté sur alumine. Ils observent que la vitesse de la DHO dépend uniquement de la concentration de l'oxygène réactif dans le catalyseur, mais pas sur les moyens par lesquels cette concentration en oxygène est atteinte (par H<sub>2</sub> par rapport à la réduction de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). D'autre part, la sélectivité en éthylène observée à une concentration donnée de l'oxygène actif dépend de la composition de l'agent réducteur, des sélectivités en éthylène élevées étaient observées lorsque H<sub>2</sub> plutôt que C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est utilisé comme réducteur. Il a été proposé que la sélectivité élevée en éthylène atteinte par réduction de H<sub>2</sub> par rapport à C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pourrait être due au faible rapport des cations V<sup>4+</sup> /V<sup>3+</sup> atteinte après la réduction par H<sub>2</sub> de V<sup>5+</sup> [33b]. Ces résultats ont été interprétés en introduisant l'hypothèse que la combustion de l'éthylène est initiée par l'adsorption de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur les cations V<sup>n+</sup> (présents sur la surface du catalyseur) et que la force de l'adsorption diminue dans l'ordre V<sup>5+</sup> > V<sup>4+</sup> > V<sup>3+</sup> cohérent avec la diminution de l'acidité de Lewis des cations [33b].

#### 1.4. La transformation sélective du méthanol : catalyseurs redox et/ou acides

La transformation catalytique du méthanol à basses températures est une bonne réaction test pour caractériser les propriétés de surface du catalyseur [10, 21, 35]. En fait, le méthanol peut conduire à divers produits dépendant essentiellement des propriétés de surface des catalyseurs (redox et ou acide), de la température de réaction, de la pression partielle du réactif et du temps de contact [35]. En accord avec Tatibouet [36], les vitesses de formation des produits de la réaction ainsi que les mécanismes réactionnels liés aux sélectivités peuvent être exploités pour caractériser à la fois les propriétés structurales (dispersion) aussi que les propriétés chimiques (acido-basique et redox) des catalyseurs supportés. En général, durant la transformation aérobie du méthanol et particulièrement sur les catalyseurs oxyde de vanadium

supporté, plusieurs produits de réaction sont obtenus et la sélectivité de chacun dépend énormément sur des propriétés de surface des catalyseurs. Ainsi, outre le formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), le diméthyle-éther (DME,  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ), le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone (ou plus généralement les  $\text{CO}_x$ ), d'autres produits de réaction tels que le diméthoxyméthane (DMM,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$ ), le formiate de méthyle ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ) ont été observés. Comme proposé précédemment [36], ces réactions peuvent être divisées (en deux catégories) : i) les réactions d'oxydation qui nécessitent de l'oxygène (moléculaire ou fourni par le catalyseur), impliquant la formation de formaldéhyde, de l'acide formique et des oxydes de carbone ; ii) les réactions de déshydratation qui n'ont pas besoin d'oxygène favorisées par des catalyseurs acides impliquant la formation de DME, et iii) les deux réactions redox et acides simultanément impliquant la formation de diméthoxyméthane et du formiate de méthyle [37].

De manière surprenante, la formation de l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) est rarement observée. Ce produit est considéré comme un intermédiaire dans la formation du formiate de méthyle et des oxydes de carbone. La formation de l'hydrogène n'est jamais observée lorsqu'une alimentation contenant de l'oxygène est utilisée, seule l'eau est détectée [35]. D'autre part, en présence de sites acides, le méthanol peut être transformé en diméthyle éther (DME), et le formaldéhyde en formiate de méthyle.

En conséquence et dans le but de différencier la transformation directe du méthanol par les sites redox ou acides, les produits de réaction seront regroupés dans deux groupes : a) produits de réaction formés dans l'une des étapes de réaction d'oxydation désignés OP (formaldéhyde, acide formique, diméthoxyméthane, méthyle formate et oxydes de carbone ; et b) produits de réaction formés seulement par catalyse acide, diméthyle éther, désignés AP.

L'oxydation du méthanol en formaldéhyde a été largement étudiée avec les catalyseurs oxyde de vanadium. La réaction se produit via un mécanisme de Mars-Van Krevelen, dans lequel l'eau produite dans la réaction globale est formée en utilisant l'oxygène du réseau à partir du solide. Un travail précédent comparant les vitesses spécifiques pour l'oxydation du méthanol sur les catalyseurs vanadium sur différents supports, montre que l'effet du support du support peut être dramatique.

Plusieurs études ont montré que l'on peut former des espèces mono-vanadates isolés, des poly-vanadates de surface, et du vanadium en masse sur la plupart des supports oxydes dépendant du recouvrement en vanadium et des conditions de prétraitement et du support

utilisé. Les catalyseurs résultants ont des propriétés redox différentes qui influent beaucoup sur l'activité des catalyseurs vanadium dans l'oxydation du méthanol [38,39].

Les résultats catalytiques durant l'activation sélective du méthanol sur les oxydes de tungstène supportés ont révélé que des sites acides sont présents sur la surface des catalyseurs tels que  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $\text{WO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$  ;  $\text{WO}_x/\text{TiO}_2$  et  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ . Dans ces cas, le diméthyle-éther est le produit principal de la réaction. L'activité catalytique des espèces  $\text{WO}_x$  de surface est beaucoup plus élevée que celle du support d'oxyde métallique pur, et la TOF de la production du DME suit le schéma :  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{WO}_x/\text{TiO}_2 > \text{WO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  [40]. Toutefois, les mêmes auteurs observent que si les sites redox sont présents, comme dans le cas des catalyseurs  $\text{WO}_x/\text{CeO}_2$ , le formaldéhyde est majoritaire [41].

Ce comportement a été observé aussi sur les catalyseurs contenant du V tels que les oxydes de vanadium supportés [19, 21, 35, 40] ou les hétéro-polyacides [42]. Ainsi, la présence à la fois des sites acides et redox fait que la réaction se produit selon deux réactions en parallèle et peut être utilisée pour caractériser des catalyseurs par rapport aux deux types de sites actifs [35, 42]. De cette façon, il a été récemment reporté que dans le cas des bronzes de tungstène hexagonaux substitués par Me,  $\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$  (BTH), le méthanol peut être transformé en diméthyle-éther (avec Me= Nb, Ti) ou en formaldéhyde (sur le catalyseur BTH substitué par V) [43].

Toutefois, l'éther di-méthylque et le formaldéhyde avec différents rapports peuvent être atteints lorsque les deux sites acides et redox (avec BTH substitué par Nb, V) sont présents [43, 44], du fait que les deux réactions se déroulent en parallèle. La réaction doit par contre être effectuée en présence d'oxygène, car en absence d'oxygène une forte dégradation du catalyseur est observée. En conséquence la transformation sélective du méthanol peut être utilisée non seulement d'un point de vue industriel, mais également pour la caractérisation de la surface des catalyseurs dans les conditions de la réaction.

Une étude comparative des propriétés catalytiques des catalyseurs vanadium supporté sur plusieurs supports ( $2,5\%\text{massV}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ ,  $2,5\%\text{massV}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  et  $5\%\text{massV}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) montre que la sélectivité en formaldéhyde est supérieure à 90% sur tous les échantillons (pour des conversions faibles, excepté pour le catalyseur vanadium supporté sur alumine à température de réaction plus élevée, où la formation de DME commence à être significative [45b]).

D'autre part, il a été reporté que les vitesses de réaction pour l'oxydation du méthanol et de la DHO du propane sur  $V/TiO_2$ ,  $V/ZrO_2$ ,  $V_2O_5$  et  $ZrV_2O_7$  sont similaires, même si les isothermes redox sur ces matériaux sont significativement différentes. Selon ces auteurs, les résultats suggèrent que la relation entre l'activité catalytique et les propriétés redox est difficile à comprendre et interpréter [46].

Des catalyseurs vanadium supporté sur alumine modifiée avec d'autres oxydes de métaux tel que Cr, Mo ou W, ont été étudiés dans la déshydrogénation oxydative à la fois du méthanol et du propane [46]. A partir de l'étude du méthanol, ces auteurs montrent que les modificateurs (Cr, Mo, W) recouvrent les sites acides de surface du support, et n'affectent pas le rendement en produits redox du vanadium de surface. Tandis-que lors de l'étude de la DHO du propane, ils observent que le rendement en propylène augmente lorsque  $MoO_x$  et  $WO_x$  sont ajoutés aux catalyseurs vanadium supporté sur alumine (éliminant les sites acides de la surface des catalyseurs). La transformation aérobie du méthanol pourrait donc être une réaction intéressante (dans les conditions de réaction) pour étudier les caractéristiques de la surface des catalyseurs en termes d'activité dans les sites acides et/ou redox.

Il est bien connu qu'en l'absence d'air, la déshydratation des alcools (réaction acide) peut être effectuée suite à une partielle dégradation du catalyseur liée à l'adsorption de composés lourds et la formation de coke à la surface du catalyseur [47].

Toutefois, l'activité de ces mêmes catalyseurs n'est pas affectée par la présence d' $O_2$  [48]. Ainsi, dans nos conditions de réaction similaires à celles utilisées pour la DHO de l'éthane (en présence d' $O_2$ ), la transformation aérobie du méthanol devrait se produire sans dégradation du catalyseur et peut être directement utilisée pour obtenir des informations sur les caractéristiques de la surface du catalyseur.

### 1.5. Aspects cinétiques

L'oxydation catalytique du méthanol nécessite la formation de groupements méthoxy chimisorbés qui sont ensuite transformés en espèce formaldéhyde comme résultat de l'extraction d'hydrogène à partir de  $CH_3$  par l'oxygène activé. Les sites acide et basique sont nécessaires dans la formation de l'espèce méthoxy, tandis que les sites redox sur la surface du catalyseur sont impliqués dans la transformation des groupements méthoxy en formaldéhyde. Si le formaldéhyde est chimisorbé assez fortement sur les espèces nucléophiles, il peut réagir avec une autre molécule de méthanol et former le formiate de méthyle. Le méthanol peut être

aussi chimisorbé sur des paires de centres actifs donnant naissance à l'espèce formiate, qui interagit avec le méthanol pour donner le formiate de méthyle. L'oxydation totale du méthanol en  $\text{CO}_2$ , qui implique généralement des centres basiques, est aussi possible [49].

L'étape déterminante de la vitesse de formation, montrée par des mesures isotopiques cinétiques, se trouve être la rupture de la liaison C-H à partir d'un groupement méthoxy adsorbé menant à la formation d'une forme adsorbée de formaldéhyde, et l'énergie d'activation apparente est toujours proche de  $20 \text{ Kcal/mol} = 85 \text{ KJ/mol}$ , quelque soit le catalyseur.

Ces réactions peuvent être divisées en deux principales voies :

1. les réactions d'oxydation qui ont besoin de l'oxygène moléculaire ou fourni par le catalyseur ;
2. les réactions de déshydratation qui n'ont pas besoin d'oxygène (bien-que la présence de l'oxygène réduit la désactivation du catalyseur [38, 39]).

D'autre part, la nature des sites catalytiques est rarement connue. Néanmoins, la sensibilité de la structure de la réaction d'oxydation du méthanol permet l'identification de différentes structures de sites capables de former sélectivement un seul produit.

La formation sélective du méthylal peut être affectée à un site double comprenant un site de déshydrogénation redox et un site acide de Lewis, alors que la formation du formaldéhyde ne nécessite que le site de déshydrogénation redox. Une importante variation dans la sélectivité du méthylal ou dans le rapport méthylal / formaldéhyde indiquera le changement dans l'acidité de Lewis du catalyseur. De façon identique, la formation sélective du diméthyle-éther est affectée à la présence de sites acides forts.

De nombreux avantages sont attachés à la caractérisation de la surface du catalyseur par l'oxydation du méthanol. Les principaux avantages qui confèrent une très grande sensibilité à cette technique, est son véritable caractère de surface. La réaction d'oxydation du méthanol révèle seulement la partie catalytiquement active et ainsi apparait être particulièrement adaptée pour la caractérisation des catalyseurs supportés [35].

Le mécanisme de la réaction peut impliquer trois étapes essentielles (figure 1.7) : i) le méthanol gazeux subit une adsorption dissociative à la surface du catalyseur à l'état solide

pour produire des centres de surface de méthoxo vanadium V (l'eau peut être désorbée à partir du catalyseur dans cette étape ; ii) les ligands méthoxo activés sont oxydés et éliminés comme formaldéhyde, résultant dans la réduction du catalyseur et la création d'une lacune en oxygène. (Cette étape est généralement la détermination de vitesse, des températures élevées sont nécessaires) ; iii) l'oxydation du catalyseur en masse par le dioxygène complète le cycle.

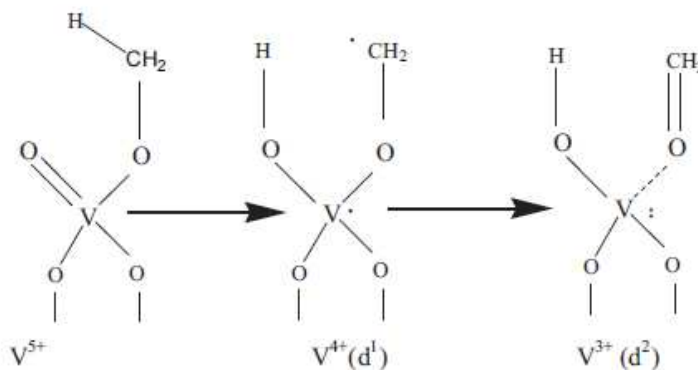


Figure 1.7 : Mécanisme de la formation du formaldéhyde [50]

Un mécanisme réactionnel différent a été proposé par Shal et al durant la comparaison des isothermes redox du vanadium supporté sur la zircone et le titane (figure 1.8) [51].

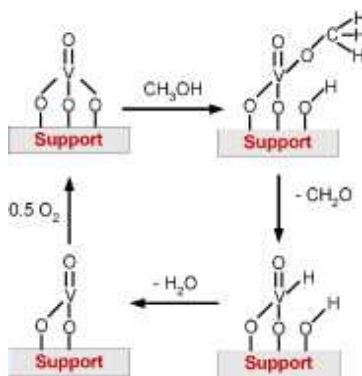


Figure. 1.8. Mécanisme réactionnel de l'oxydation partielle du méthanol sur les catalyseurs vanadium supporté [51]

Comme indiqué précédemment dans une étude parallèle de l'oxydation partielle de l'éthanol (figure 1.9) et la DHO du propane (figure 1.6) des mécanismes réactionnels ont été proposés [32]. Ce type de mécanisme est aussi proposé pour la DHO de l'éthane. Ils impliquent tous les cations pour oxyder la molécule d'hydrocarbure et par conséquent il est

réduit et l'oxygène moléculaire renouvelle les lacunes de l'oxygène du réseau créées lors de la réduction et ré-oxyde les cations.

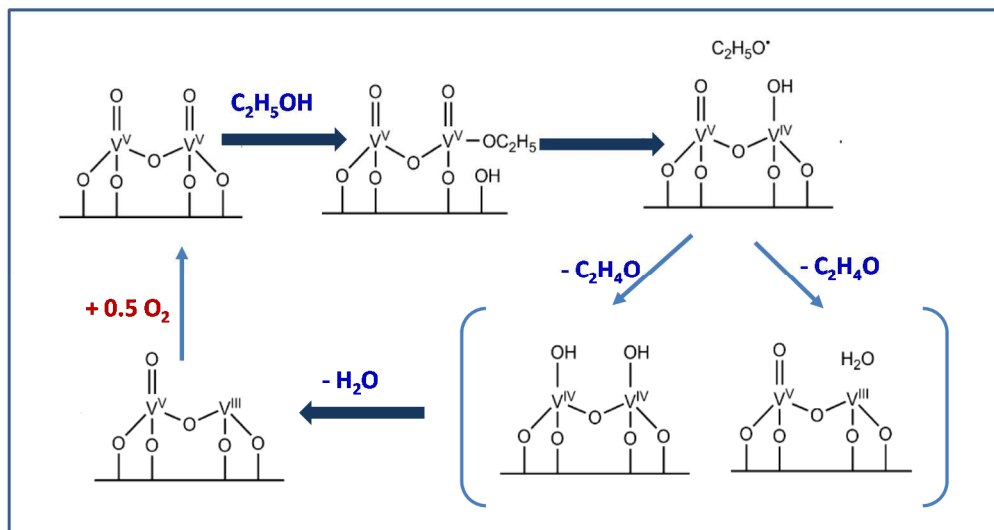


Figure. 1.9. Mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'éthanol [32]

La différence entre les vitesses de formation de produits désirés et indésirables de l'oxydation et les énergies d'activation dans les réactions d'oxydation est principalement dirigée par la différence dans la force de liaison C-H indiquée dans l'étape de la détermination de la vitesse correspondante [32]. Puisque ces paramètres ne peuvent pas être changés pour une réaction donnée, il est nécessaire de sélectionner la température de réaction où le rapport entre les vitesses de réaction désirée et indésirable est suffisamment élevé pour atteindre une sélectivité raisonnable. Afin d'obtenir aussi un rendement dans un espace de temps approprié à cette température, il est important d'avoir un paramètre de réglage disponible qui ajuste la vitesse de réaction à la température choisie dans une gamme viable économiquement.

La vitesse de réaction est ainsi contrôlée par les vitesses relatives de réduction et de ré-oxydation du catalyseur. Plusieurs corrélations ont été trouvées dans la littérature entre l'activité catalytique et la facilité de réduction (réductibilité) du catalyseur utilisé dans les réactions d'oxydation sélectives [2,5]. Dans la plupart des cas la propriété redox est étroitement liée à l'activité catalytique, tandis que la nature basique-acide est généralement liée à la sélectivité du produit [8, 52].



### 1.6. L'importance du vanadium en catalyse hétérogène

Le vanadium est l'un des plus importants métaux utilisés dans la catalyse d'oxyde métallique [2, 10, 11, 18, 19, 23, 53-56]. Les catalyseurs contenant du vanadium, qu'ils soient purs ou mixés avec d'autres oxydes ont été utilisés dans plusieurs procédés industriels conduisant à des produits à forte valeur ajoutée. Certains processus catalytiques industriels à base des oxydes de vanadium sont montrés dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Processus catalytiques industriels utilisant les oxydes de vanadium.

Catalyseur	Procédé industriel
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1. Oxydation de SO <sub>2</sub> à SO <sub>3</sub> dans la production de l'acide sulfurique 2. Oxydation du benzène en anhydride maléique
Oxydes V, Mo	3. Oxydation du naphthalène en anhydride phtalique
Oxydes Mo, V, W	4. Oxydation de l'acroléine à l'acide acrylique
Oxydes V, P	5. Oxydation du n-butane en anhydride maléique 6. Oxydation du butène en anhydride maléique
Oxydes V, Ti	7. Oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	8. Réduction sélective de NO <sub>x</sub> avec NH <sub>3</sub>

Si le molybdène est l'élément principal dans l'oxydation partielle des oléfines [2,3], tous les catalyseurs d'oxydes hétérogènes utilisés à l'échelle industrielle pour la production des anhydrides organiques et les acides contiennent du vanadium comme composant principal de la phase active [57].

Plus récemment [53-61], le vanadium a été considéré aussi comme un important élément dans les nouveaux systèmes catalytiques (tableau 1.3). C'est le cas des bronzes à base de molybdène contenant du V ; les oxydes métalliques multi-composants Mo-V-Te-(Sb)-NbO qui sont actifs et sélectifs pour l'ammoxydation partielle des alcanes de courtes chaînes [53] et pour la DHO des alcanes à courte chaîne [62], des catalyseurs à base d'antimoine et de vanadium pour l'ammoxydation du propane [63], des catalyseurs à base de FeVO<sub>4</sub> pour l'oxydation des alcools [12, 64] et l'alkylation du phénol avec le méthanol [65], des bronzes tungstène hexagonal contenant du vanadium pour la synthèse directe de l'acide acrylique à

partir du glycérol [54,66] ; des poly-oxométallates contenant du vanadium pour les réactions d'oxydation en phase gazeuse tel-que l'oxydation partielle de l'iso-butène en acide méthacrylique [67], la DHO de l'isobutane en iso-butène [68], du méthanol, du n-butane ou encore des composés polycycliques.

Les catalyseurs à base de V sont aussi utilisés efficacement pour la réduction de la pollution de l'environnement (élimination des oxydes d'azote à partir du gaz de combustion des centrales électriques, de la réduction sélective avec  $\text{NH}_3$  [69]). Les catalyseurs à base de vanadium apparaissent aussi comme prometteurs pour l'oxydation du toluène en benzaldéhyde, du méthanol en formaldéhyde et en méthyle formiate (catalyseur V- $\text{TiO}_2$ , de l'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques en acides di-carboxyliques et quinones (système V-Fe-O) [18-23, 53-60].

Le vanadium semble être également l'élément clé dans la déshydrogénation oxydative des alcanes de courte chaîne, comme on le verra un peu plus loin.

Tableau 1.3. Les nouveaux catalyseurs contenant le vanadium pour l'oxydation partielle des hydrocarbures.

Catalyseur	Procédé chimique
Oxydes Mo-V-Te(Sb)-Nb Phase M1 orthorhombique)	1. Oxydation du propane en acide acrylique ammonoxydation du propane en acrylonitrile
Vanadium antimoniate (type rutile- $\text{SbVO}_4$ )	2. DHO de l'éthane en éthylène 3. Ammonoxydation du propane en acrylonitrile
$\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{MeO}_z$ (structure BTH)	4. Glycerol en acide acrylique
Vanadate de Fer ( $\text{FeVO}_4$ )	5. Oxydation des alcools 6. Alkylation du phenol
polyoxometalates VMOO (structure keggin)	7. Oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique 8. DHO de l'isobutane en isobutene

Un grand nombre de systèmes catalytiques ont été étudiés dans l'oxydation sélective des alcanes, la plupart d'entre eux dans les réactions de déshydrogénation oxydative et plusieurs d'entre eux ont été rapportés dans les trente dernière années [8, 9, 19, 26, 70-75], comprenant le métal non –supporté et supporté ou oxydes de métaux ou métal contenant des matériaux microporeux / méso poreux. Trois types de système catalytique semblent être plus largement étudiés : i) Les oxydes de vanadium supportés, notamment oxyde de vanadium supporté sur alumine [52, 33-34] ; ii) Les oxydes métalliques multi-composants à base de Mo et V, notamment Mo-V-Te-NbO [62,76-80] et MoVSbO [81,82], iii) Les oxydes de Ni promu ou supporté [83-90].

Les meilleures résultats catalytiques ont été obtenus dans la DHO de l'éthane en éthylène sur les catalyseurs MoVTenbO (avec un rendement de 75% [62,24-28,70] ; probablement à cause de la réactivité relativement faible du produit par rapport aux oléfines avec un nombre plus élevé d'atomes de carbone. Cependant, les mêmes espèces actives sont communes pour les différents catalyseurs contenant du V [5, 18].

1. Les espèces  $V^{5+}$  semblent être les sites les plus efficaces dans l'activation oxydative sélective des alcanes.
2. Les espèces  $V^{5+}$  isolées sont nécessaires afin d'éviter les réactions consécutives.
3. Les supports ou les phases cristallines dans lesquelles le site actif est placé doivent être adaptés afin de faciliter l'adsorption rapide des réactifs et/ou la désorption des produits (en plus de coordination déterminée et/ou agrégation des espèces de V).

Les différentes propriétés catalytiques des catalyseurs d'oxyde de vanadium en masse et supportés sont habituellement liés aux modifications dans la coordination et l'environnement des espèces de V qui peuvent modifier ces propriétés redox.

Afin de mieux établir l'influence du support, un certain nombre de documents a été consacré à l'étude des systèmes monocouches (dispersion mono-moléculaire dans laquelle l'oxyde est influencé au maximum par le support) pour mieux optimiser la dispersion des sites actives. En général, les espèces V isolées sont requises, et la capacité de réaction O-insertion augmente en augmentant la coordination et l'agrégation des espèces V, figure 1.10 [5,8].

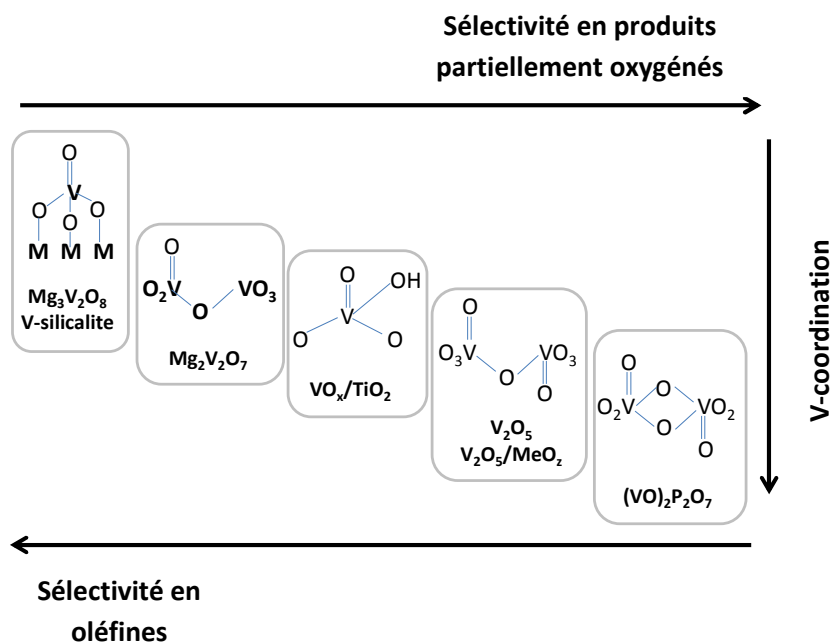


Figure 1.10. Variation de la sélectivité en oléfine par la DHO et (O-insertion) dans les réactions d'oxydation partielle avec la coordination des atomes V dans les systèmes catalytiques contenant V bien déterminé [5,8].

Dans le cas de la DHO des alcanes, le comportement des catalyseurs vanadium supporté peut être relié [91, 97-107] :

1. A la nature de l'espèce  $V^{n+}$ -O (coordination, agrégation et l'état d'oxydation de l'espèce V ;
2. aux propriétés redox des catalyseurs (le rapport  $V^{5+}/V^{4+}$  dans les conditions de la réaction, influencées par la présence de promoteurs et la nature du support d'oxyde métallique ;
3. au caractère acide-base des catalyseurs (et du support) ; qui influencent énormément l'adsorption des réactifs et la désorption des produits d'oxydation partielle et déterminent finalement la sélectivité en oléfines.

La nature de l'espèce vanadium et les propriétés catalytiques des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium sont très influencées par la nature du support et la dispersion du composé actif [100]. Les supports modifient souvent les propriétés physico-chimiques des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium [100-103]. En fait, selon la nature du matériau support et la concentration  $VO_x$ , l'oxyde de vanadium supporté peut exister sous forme de monovanadates

tétraédriques isolés, ou sous forme de polyvanadates une ou deux dimensions ou sous forme de masses cristallites  $V_2O_5$  [91, 98, 104].

La nature acido-basique ainsi que le caractère redox sont les facteurs les plus importants qui affectent la performance des catalyseurs d'oxydation sélective [8, 9, 26, 70-75].

Les catalyseurs contenant du vanadium supporté sont des systèmes d'oxyde complexe montrant une surface intéressante et des propriétés catalytiques qui dépendent de divers facteurs. Les plus importants comprennent la méthode de préparation, le traitement thermique, le chargement en  $V_2O_5$ , la présence d'additifs de métaux alcalins, la nature du support et son interaction avec le vanadium déposé. D'autre part, les produits de la réaction catalytique telle que l'eau peut considérablement affecter les propriétés des catalyseurs au vanadium supporté. Tous ces facteurs jouent un rôle essentiel dans la formation et la stabilité de la surface  $VO_x$  hétérogène et sont déterminants pour l'activité catalytique [108].

Il a été généralement reconnu que le caractère acide-base et les propriétés redox sont deux des principaux facteurs régissant la catalyse des oxydes métalliques [9]. Ces facteurs sont souvent traités séparément dans la catalyse d'oxydation des hydrocarbures. Dans la plupart des cas, les propriétés redox sont étroitement liées à l'activité catalytique, tandis que la nature acide-base est habituellement liée à la sélectivité du produit [9, 18, 109].

Les oxydes métalliques ayant des oxygènes du réseau amovible, des liaisons M-O appropriés, et une structure hôte appropriée, doivent également présenter des propriétés redox, afin de devenir utile soit dans un procédé d'oxydation cyclique ou un procédé d'oxydation catalytique. L'élimination de l'oxygène du réseau est nécessaire pour la réduction du solide et l'oxydation de l'hydrocarbure, mais l'oxygène éliminé doit aussi être réapprovisionné par le dioxygène d'une manière directe ou plus souvent indirecte : L'oxygène du réseau de la masse remplit la lacune anionique à la surface tandis que la lacune se déplace vers un autre site, où il est finalement réapprovisionné via le dioxygène de la phase gazeuse, en complétant le site redox (dans les catalyseurs les plus efficaces, le centre du dioxygène et l'incorporation dans le solide est différente du centre catalytiquement actif). La régénération de l'oxyde métallique réduit doit être plus rapide que sa réduction pour que le système fonctionne comme un catalyseur.

Les catalyseurs de vanadium supporté possèdent des propriétés uniques, parmi les catalyseurs à base d'oxyde métallique supporté. La densité de surface de la monocouche de vanadium de surface est typiquement environ deux fois que celle d'autres catalyseurs d'oxydes métalliques supportés (les oxydes de Mo, Cr, Re, etc .....).

En outre les catalyseurs de vanadium supporté tendent à être parmi les catalyseurs d'oxyde métallique supporté les plus actifs et sélectifs pour les réactions d'oxydations des hydrocarbures.

Des progrès significatifs dans les années récentes ont été atteints dans la détermination de structure moléculaire des espèces de vanadium de surface présentes dans les catalyseurs d'oxydes métalliques supportés ainsi que sur les structures des espèces  $V^{5+}$  de surface.

En revanche, il y'a encore peu de connaissances sur les structures moléculaires des espèces réduites  $V^{4+}$  et  $V^{5+}$  car ces structures sont plus difficiles à caractériser [110]. Cependant, une méthode quantitative a été proposée pour déterminer la concentration superficielle des espèces de  $VO_4$  de surface monomères et polymères déshydratés sur les supports  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $ZrO_2$  [111]. Selon ces auteurs, les catalyseurs supportés  $V_2O_5/SiO_2$  possèdent exclusivement des espèces  $VO_4$  de surface isolée jusqu'au maximum de dispersion des espèces de vanadium de surface ( $\sim 2,6 V/nm^2$ ); tandis-que pour les catalyseurs  $V_2O_5/Al_2O_3$  et  $V_2O_5/ZrO_2$ , les espèces isolées de surface  $VO_4$  ne sont présentes qu'à un recouvrement en vanadium à faible surface, et l'étendue de polymérisation croît significativement avec la densité de vanadium de surface jusqu'au recouvrement de surface en monocouche ( $\sim 8 V/nm^2$ ). Une polymérisation de  $VO_4$  de surface similaire en tant que fonction de recouvrement du vanadium de surface a été aussi suggérée sur d'autres supports oxydes tel-que  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$  ou  $CeO_2$  [111].

D'autre part, les espèces  $VO_4$  de surface catalytiquement actives en considérant qu'elles possèdent trois fonctionnalités différentes (borne  $V=O$ , pont  $V-O-V$ , ponts de liaison  $V-O$ -support [19], ont été également étudiées.

La chimie de surface des oxydes mixtes contenant du vanadium sera sondée chimiquement avec les réactions d'oxydation en raison de la nature redox connue de l'oxyde de vanadium. Un modèle de catalyseurs oxyde de vanadium supporté servira comme référence car il est connu pour posséder 100% de dispersion des espèces  $VO_x$  sous le recouvrement en monocouche ou la limite de dispersion maximale [10]. Toutefois différents

types d'espèces V peuvent être proposés selon le chargement en V : isolé, dimérique et polymérique et les cristallites  $V_2O_5$ , en plus de la possibilité de former des espèces  $V^{4+}$  dans la masse du catalyseur formant des solutions solides, comme il est montré sur la figure 1.11.

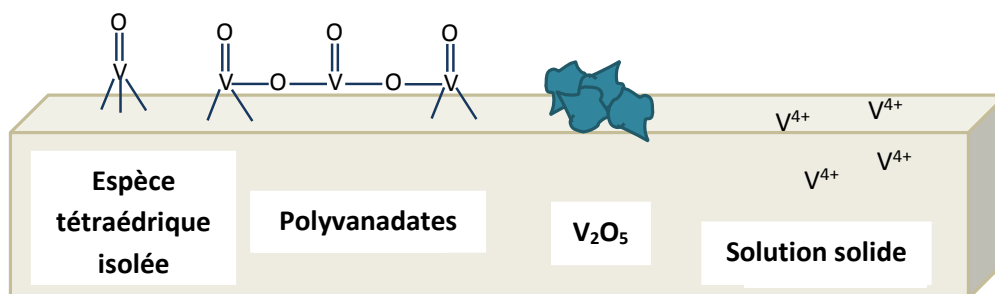


Figure. 1.11. Structure des espèces de vanadium de surface dans les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté en fonction du chargement en V [10].

Les progrès des techniques de caractérisation moléculaire et électronique durant ces dernières décennies ont fourni la compréhension des structures locales des sites de vanadium de surface sur les supports oxydes. Dans des conditions ambiantes, des groupes de vanadyl hydratés sont présents sur les supports et se décomposent lors de la déshydratation. Dans des conditions déshydratées les phases de vanadium supporté se composent d'espèces  $VO_4$  de surface isolées et polymériques dans la région sous-monocouche et les nano-particules  $V_2O_5$  cristallines sont aussi présentes en dessus du recouvrement en monocouche. Les sites  $VO_4$  de surface sont les sites actifs pour les réactions d'oxydation par les catalyseurs vanadium supporté. L'activité spécifique des sites  $VO_4$  de surface est ajustable par le cation du support oxyde qui contrôle les propriétés redox des sites  $VO_4$  de surface [9, 18, 19].

L'hypothèse initialement proposée par Blasco et Lopez Nieto [9], sur l'importance du caractère acide-base des catalyseurs dans la DHO de l'éthane et le n-butane a été clairement démontré. Ainsi, l'oxyde de vanadium supporté sur l'alumine est actif et sélectif dans la DHO de l'éthane, mais il montre une faible sélectivité dans la DHO du n-butane. Dans une tendance opposée, les catalyseurs dopés au potassium K sont sélectifs dans la DHO du n-butane mais ils montrent une faible sélectivité dans la DHO de l'éthane.

Puisque l'addition du potassium ne change pas substantiellement le type de l'espèce  $\text{VO}_x$  formée mais diminue principalement le nombre de sites acides, les différentes performances catalytiques des catalyseurs  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  dopés au potassium K peuvent être attribués à la variation dans l'acidité des catalyseurs [52]. Cela a été aussi confirmé par d'autres auteurs [8-12].

De cette façon, Banares [8] montre que l'effet du support joue un rôle important dans l'oxydation de l'éthane [8]. L'espèce d'oxygène qui relie les oxydes de V au support peut jouer un rôle important dans l'activité du catalyseur. Un changement dans le support change la liaison V-O-support et la performance catalytique dans l'oxydation de l'éthane est affectée dans la séquence  $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ . La nature de la liaison V-O-support apparaît donc importante dans l'oxydation de l'éthane. L'ordre des activités est proche de la réductibilité de l'espèce d'oxyde de vanadium de surface sur ces supports, qui est en corrélation avec l'électronégativité de Sanderson du cation du support oxyde. L'effet du recouvrement de l'oxyde de vanadium de surface dans lequel le recouvrement de surface altère le rapport de population de liaison (V-O-V) / (V-O-support). Cette tendance n'est pas observée sur le vanadium supporté sur silice, où les espèces d'oxyde de vanadium de surface isolée sont dominantes jusqu'à un recouvrement en monocouche. Les liaisons V-O-V apparaissent être impliquées dans l'oxydation de l'éthane, comme il a été observé par spectroscopie Raman in situ [9]. Il en ressort donc que l'état d'oxydation du vanadium est le facteur déterminant dans la conversion de l'éthane.

Une analyse par SPX a été réalisée pour révéler l'influence de l'incorporation du Ce sur l'état d'oxydation du vanadium dans les catalyseurs [112]. La fraction de  $\text{V}^{5+}$  augmente lorsque le Ce est ajouté dans le réseau du catalyseur MoVTeNbO. Cette incorporation induit  $\text{V}^{5+}$  plutôt que  $\text{V}^{4+}$ . Le rapport  $\text{V}^{5+} / \text{V}^{4+}$  augmente graduellement de 0,542 pour MoVTeNbO à 0,761 pour MoVTeNbCeO<sub>0,1</sub> (0,1 rapport molaire Ce/V dans la solution aqueuse), et diminue jusqu'à 0,614 pour MoVTeNbCeO<sub>0,2</sub> (0,2 rapport molaire Ce/V dans la solution aqueuse). L'abondance de  $\text{V}^{5+}$  plutôt que  $\text{V}^{4+}$  peut conduire à un effet positif sur l'activité catalytique de MoVTeNbCeO.

Iglesia et al [101,103], ont étudié les interactions mécanistiques entre les vitesses de la déshydrogénation oxydative (DHO), les vitesses de réduction  $\text{H}_2$ , et les transitions électroniques responsables de l'absorption sur les bords en exploitant les spectres électroniques des oxydes métalliques dispersés de  $\text{VO}_x$ ,  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{WO}_x$  et  $\text{NbO}_x$  ou supportés sur



$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{MgO}$ . Ils suggèrent que la stabilité des complexes activés dans les étapes de dissociation de liaison C-H (la première étape dans la réaction DHO) dépend sensiblement de la capacité des espèces d'oxydes actifs à transférer les électrons des atomes d'oxygène réticulaires responsables de la déshydrogénation oxydative des alcanes (rotation des alcanes) [101]. En outre, durant l'étude de la cinétique et du mécanisme de la déshydrogénation oxydative du propane sur les oxydes de vanadium, molybdène et tungstène supporté sur  $\text{ZrO}_2$  [103], il a été proposé des expressions de vitesse cinétique pour les deux catalyseurs contenant  $\text{MoO}_x$  et  $\text{VO}_x$ . Ces auteurs concluent que les énergies d'activation pour la DHO du propane augmentent dans la séquence  $\text{VO}_x$  ( $99 \text{ KJmol}^{-1}$ ) <  $\text{MoO}_x$  ( $117 \text{ KJmol}^{-1}$ ) <  $\text{WO}_x$  ( $126 \text{ KJmol}^{-1}$ ), tandis-que les vitesses de réaction correspondantes présentent une tendance opposée [103].

Enfin, il a été proposé que les vitesses de rotations reflètent les énergies d'activation du clivage de la bande C-H, qui à leur tour sont influencées par la réductibilité de ces oxydes de métaux. Dans tous les cas, les catalyseurs à base de V seront préférés pour la réaction de DHO [105].

D'autre part, les espèces oxygénées reliant les espèces oxydes de vanadium de surface au support peuvent jouer un rôle significatif dans l'activité du catalyseur. Un chargement dans le support change la liaison V-O-support et la performance catalytique pour l'oxydation de l'éthane est affectée par ordre de grandeur dans la séquence  $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  [105]. De plus, lorsque l'on compare les catalyseurs oxyde de vanadium supporté, les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  semblent être l'un des catalyseurs les plus utilisés dans la DHO de l'éthane [91-107,113]. Le support  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (qui présente une surface de 100-200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) a été principalement utilisé, bien qu'une meilleure dispersion du métal puisse être atteinte en utilisant une alumine de surface plus élevée comme c'est le cas de l'utilisation d'une alumine méso-poreuse [113]. De cette façon, une productivité élevée en éthylène dans la DHO de l'éthane sur l'alumine méso-poreuse utilisée comme support est la conséquence d'une dispersion remarquable de vanadium sur la surface des supports. Toutefois, la même interaction V-O-Al est observée indépendamment de la surface du support, et de sélectivités similaires ont été reportées pour les catalyseurs supportés sur les deux  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conventionnelle et méso-poreuse [113].

Une conclusion similaire a été aussi proposée lorsque l'on compare les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur des matériaux siliceux conventionnels ou méso-poreux [114]. Due relativement à la faible capacité des matériaux de silice à disperser le vanadium sur sa surface,

des sites tétraédriques sont formés à des chargements faibles en V, conduisant à une faible productivité en oléfines. Traditionnellement, les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur alumine et zircone sont actifs pour l'ammoxydation du toluène [115-117], mais ont été largement utilisés dans la DHO des alcanes [101-113,118-122].

Récemment,  $ZrO_2$  a reçu des attentions particulières en catalyse et en science des matériaux, non seulement comme un catalyseur très intéressant pour un certain nombre de réactions, mais aussi pour ses propriétés bi-fonctionnelle acido-basique, et sa stabilité thermique élevée. Comme la  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  est un excellent support pour la synthèse d'espèce  $VO_x$  hautement dispersée [118]. Le rôle des espèces de vanadium dans la performance catalytique est encore un problème à discuter dans quelques catalyseurs, tel-que les systèmes V-Zr et V-Si. Quelques auteurs considèrent que l'état d'agrégation des espèces joue un rôle important, pensant que la capacité redox dépend principalement de la réaction obéissant au mécanisme Mars-Van Krevelen de la réaction de déshydrogénation oxydative [119].

Les propriétés favorables de l'alumine et la zircone comme supports peuvent être explorées par la combinaison des deux supports sous forme d'oxyde mixte. Les catalyseurs supportés sur  $Al_2O_3-ZrO_2$  montrent effectivement de meilleures propriétés catalytiques que les catalyseurs supportés sur les oxydes purs. Récemment, les matériaux à base de  $Al_2O_3-ZrO_2$  ont été employés comme catalyseurs dans plusieurs applications catalytiques. L'avantage de l'utilisation de  $Al_2O_3-ZrO_2$  comme supports catalytiques est qu'ils présentent une meilleure stabilité thermique, des surfaces spécifiques modérées et une acidité moyenne [115].

Pour les catalyseurs vanadium supporté,  $V_2O_5/Al_2O_3$  et  $V_2O_5/ZrO_2$ , les espèces  $VO_4$  isolées sont seulement présentes à faible surface de recouvrement de vanadium et l'étendu de polymérisation augmente significativement avec la densité de vanadium de surface jusqu'au recouvrement de surface en monocouche ( $8V/nm^2$ ) [123].

Dans l'étude de la dispersion et de la réactivité des catalyseurs  $V_2O_5$  supportés sur  $Al_2O_3-ZrO_2$  K.V.R Chary et al [124] ont préparé l'oxyde mixte  $Al_2O_3-ZrO_2$  par la méthode de co-précipitation, et la série des catalyseurs  $V_2O_5$  avec des chargements en vanadium variant de 2,5 à 20 wt% supportés sur  $Al_2O_3-ZrO_2$  ont été préparés par imprégnation humide du support utilisant une solution d'acide oxalique contenant du métavanadate d'ammonium (rapport massique 1: 2 entre le métavanadate d'ammonium et l'acide oxalique). Les catalyseurs ont été calcinés sous air à 773 K pendant 6h. Les résultats montrent que l'oxyde binaire  $Al_2O_3-ZrO_2$  est un support intéressant à explorer pour renseigner sur la dispersion du vanadium.

Les résultats d'une étude par DRX et SER des catalyseurs  $V_2O_5/ZrO_2$  non dopés et dopés au potassium K proposent deux transitions des phases cristallines de  $ZrO_2$ , à partir de tétragonale métastable au monoclinique et à partir de monoclinique à tétragonale à hautes températures sont observées dans la matrice de  $ZrO_2$  dans le domaine des températures de calcination du catalyseur. De cette façon, si le vanadium stabilise la phase tétragonale métastable de la zircone, le potassium favorise sa transformation dans la forme monoclinique. La diffusion de la surface  $V^{4+}$  dans la matrice de  $ZrO_2$  est fortement accélérée par la phase de transition. Le potassium améliore la dispersion des espèces de vanadium de surface et facilite leur incorporation dans la matrice de  $ZrO_2$ , comme cela est démontré par Adamski et collaborateurs [125].

D'autre part, Zhao et al [126] montrent dans leur étude des catalyseurs  $V_2O_5/Al_2O_3-ZrO_2$  préparés par imprégnation du support  $Al_2O_3-ZrO_2$ , que ces catalyseurs possèdent des propriétés acides et redox raisonnables et présentent d'excellentes performances catalytiques dans l'oxydation du méthanol, avec le diméthoxyméthane (DMM), le formiate de méthyle (FM) et le formaldéhyde (FA) comme principaux produits. Les résultats démontrent que la performance catalytique de  $V_2O_5/Al_2O_3-ZrO_2$  est dépendante de la composition du catalyseur et de la température de réaction. A la fois, le contenu de  $ZrO_2$  dans le support et le chargement en  $V_2O_5$  influencent considérablement les propriétés redox et acide du catalyseur  $V_2O_5/Al_2O_3-ZrO_2$ , et à leur tour influencent sa performance catalytique dans l'oxydation du méthanol.

### 1.7. Matériaux d'oxyde de tungstène avec des propriétés acides

L'oxyde de tungstène a montré qu'il pourrait développer des sites acides forts, soit en masse ou supporté ; la structure et les propriétés catalytiques des espèces  $WO_x$  de surface sont fortement influencées par la nature des oxydes pour les catalyseurs  $WO_x/Al_2O_3$  supportés, seuls les sites acides de Lewis de surface sont présents à faible recouvrement de surface et les sites acide de Brønsted de surface sont présents à un recouvrement de surface intermédiaire et élevé. D'autre part, les catalyseurs supportés  $WO_x/ZrO_2$  ont été utilisés comme catalyseurs solides acides dans la déshydratation des alcools  $C_1-C_4$  en éthers et /ou oléfines correspondantes [39, 127-128].

Lors de la comparaison des catalyseurs d'oxyde de tungstène supportés à l'échelle nanométrique (utilisant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CeO}_2$  comme supports), avec un chargement en tungstène de 5-20% de  $\text{WO}_3$ , il a été observé que la réactivité / sélectivité de ces catalyseurs pourrait être sondée chimiquement avec la réaction du méthanol à l'état stationnaire dans des conditions (aérobie), en présence de l'oxygène moléculaire [39].

De cette façon, les résultats catalytiques dans l'oxydation du méthanol ont montré que les sites acides sont présents sur la surface des catalyseurs  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_x/\text{TiO}_2$  et  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  (pour la production principale de diméthyle-éther DME), et les sites redox sont seulement présents sur la surface des catalyseurs  $\text{WO}_x/\text{CeO}_2$  (pour la production du formaldéhyde (HCHO)). Cependant, l'activité et la sélectivité pour les réactions d'oxydation partielle étaient inférieures à celles des catalyseurs oxyde de vanadium supporté.

Les hétéro-polyacides (à base de Mo et/ou W avec une structure Kegging) ont été étudiés comme catalyseurs acides dans la déshydratation des alcools [42]. Toutefois, les matériaux correspondants contenant du V semblent être inefficaces dans la transformation des alcanes à courtes chaînes [129]. Un autre type de catalyseurs acides semble être les oxydes binaires et ternaires à base de W, dans lesquelles les systèmes W-Me-O donnent lieu à un vaste champ de phases, la plus part d'entre elles étant non-stœchiométriques [43, 44]. A partir de l'oxyde  $\text{WO}_3$ , qui peut adopter différentes formes, et dans lequel W prend l'état de valence +6, la non-stœchiométrie peut être expliquée selon plusieurs processus : déficit de teneur en oxygène menant à des composés de formule générale  $\text{WO}_{3-x}$ , l'insertion d'un métal A résultant en les fameux bronzes de tungstène, l'addition de cations de faible valence tel que  $\text{Nb}^{5+}$  donnant des oxydes  $\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  correspondants.

Les bronzes d'oxydes métalliques mixtes ont fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années, puisqu'ils peuvent être des catalyseurs efficaces dans les réactions d'oxydation et/ou acides [130-134]. Il a été observé que les propriétés physico-chimiques (acide-base ou redox) peuvent être fortement modifiées en adaptant la procédure de préparation du catalyseur ou de sa composition, définissant ainsi la taille du cristal, la structure locale ou la performance électronique/ catalytique [133]. Les bronzes peuvent être initialement définis comme composant ternaire de type  $\text{A}_x\text{X}_y\text{O}_z$  dans lequel X peut être un métal de transition (Mo, W, V, Ta, Ti...), et A peut être un alcalin, alcalino-terreux, proton ou ion  $\text{NH}_4^+$  [134, 135]. Ils ont été largement étudiés comme adsorbant, catalyseurs ou photocatalyseurs [136- 149].

Dans le cas des bronzes à base d'oxyde de molybdène, l'incorporation isomorphe d'autres éléments tels-que V, W ou Nb, change non seulement les propriétés physico-chimiques mais aussi la stabilité thermique et la structure du cristal présentant ainsi différentes performances catalytiques [136-142]. C'est le cas du Mo dans lequel de fortes différences ont été observées dépendant de la composition et de la structure du cristal :

1.  $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$  tétragonal [136,137] est actif et sélectif dans l'oxydation partielle de l'acroleïne à l'acide acrylique [138] ;
2. L'oxyde mixte Mo-W-Nb-V-P avec une structure bronze de tungstène tétragonal (BTT) [150] est actif et sélectif dans la réduction catalytique du trichloro-éthylène [151] ;
3.  $\text{X}_{0,33}\text{M}_{3,3}$  orthorhombique (M = Mo, V, Nb) ; (X = Te, Sb), un oxyde de type BTH ( bronzes de tungstène hexagonal) [152], est sélectif dans l'oxydation partielle du propylène à l'acroléine, (acide acrylique) [153] ;
4.  $\text{X}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  orthorhombique (M = Mo, V, Nb ; X = Te, Sb) « iso-structural » avec  $\text{CS}_x(\text{Nb,W})_5\text{O}_{14}$  [152,154], sont actifs et sélectifs dans l'oxydation partielle/ammoxydation du propane en acide acrylique/acrylonitrile [155] et dans la déshydrogénation oxydative de l'éthane en éthylène [156].

Les bronzes à base de tungstène ont été proposés comme appropriés pour les applications en tant que dispositifs électroniques, capteurs d'humidité et de gaz en raison de leur structure de tunnel ouverte [157] ou comme support [158]. Ils ont été aussi largement étudiés comme photo-catalyseurs [159], mais ils ont été moins étudiés en catalyse [160-162].

Dans ce sens, il a été récemment proposé l'utilisation des bronzes à base de tungstène à plusieurs composants comme catalyseurs sélectifs dans la transformation oxydative directe du glycérol en acide acrylique [160,161], et dans lesquels à la fois les sites redox et acides sont sollicités pour obtenir des catalyseurs sélectifs [160a, 161]. Les matériaux supportés ont été aussi étudiés plus récemment. C'est le cas de la sphère  $\text{TiO}_2\text{-W}_{18}\text{O}_{49}$  [163], ou l'utilisation des films d'oxyde de tungstène [164] qui a été proposé comme photo-catalyseur pour la technologie des dispositifs électro-chromiques.

### 1.7.1. Les bronzes de tungstène hexagonal

Le nom « Bronze » provient de Wohler et est basé sur la similitude des bronzes métalliques en couleurs. Afin de les différencier des alliages métalliques, le terme « bronze oxyde » apparaît être plus approprié [165]. Les bronzes de tungstène hexagonal (BTH) sont des oxydes non-stœchiométriques qui sont étroitement liés à la famille des perovskites. Ils peuvent être présentés par la formule générale  $A_nBO_x$  où A est un cation ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , etc.), B est le W et/ou un autre métal de transition (vanadium, niobium, molybdène ou le titane) et x est inférieur à 3, selon la moyenne d'état d'oxydation.

$WO_3$  est habituellement préparé par calcination sous air à  $600^\circ C$  du sel de tungstène correspondant [165], qui présente une structure monoclinique (figure 1.12A). Toutefois, une forme cristalline différente du trioxyde de tungstène, avec une structure hexagonale,  $h-WO_x$  (figure 1.12B), a été synthétisée et étudiée en détail au moyen de la diffraction aux rayons X et de la micro-diffraction électronique [165-167].

Cette nouvelle forme de symétrie hexagonale est obtenue par déshydratation de  $WO_3 \cdot 1/3H_2O$  à une température supérieure à  $250^\circ C$  environ. Sa structure est constituée du réseau de tungstène-oxygène présent dans les bronzes BTH.

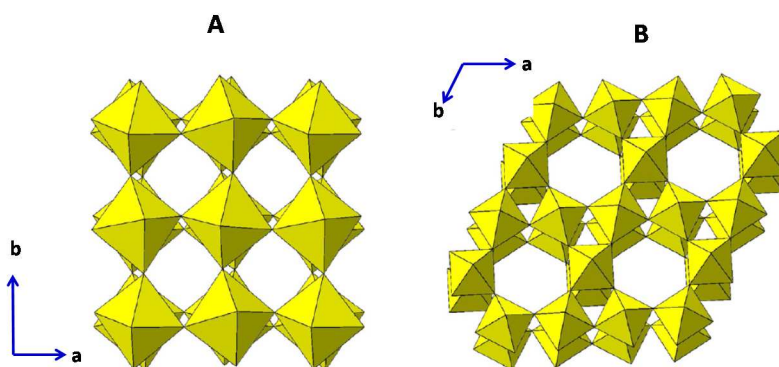


Figure.1.12 : Structure des phases cristallines de l'oxyde de tungstène : monoclinique (A), hexagonale (B) [167]

La structure des BTH est constituée de  $BO_6$  partageant les coins qui se positionnent dans l'espace tridimensionnel pour former des canaux à trois côtés et à six côtés qui donnent lieu à des tunnels qui parcourent la direction c. Les cations A de grande taille ( $Cs^+$ ) peuvent être trouvés uniquement dans les canaux hexagonaux avec stœchiométrie théorique maximale

$n = 0,33$  ; à la place des petits cations ( $\text{Na}^+$ ) peuvent être aussi localisés dans des canaux à trois faces avec une occupation totale maximale lorsque  $n = 1$ . Une présentation générale fournie dans la figure 1.13 [54].

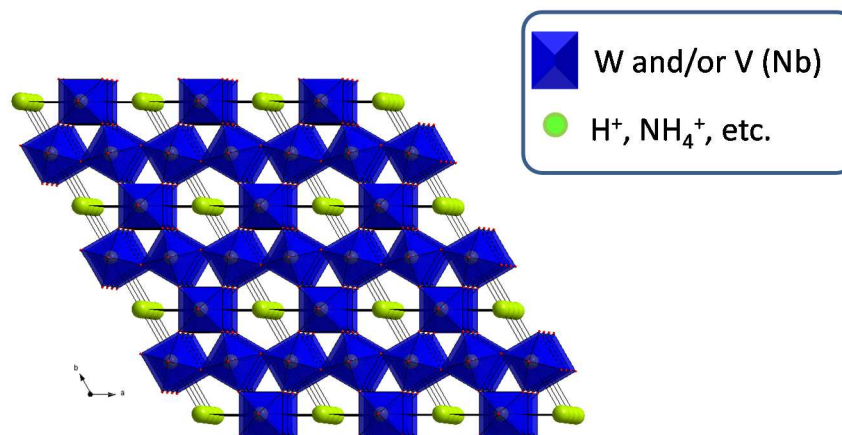


Figure 1.13 : Structure des bronzes h- $\text{WO}_x$  [54].

Dus à leur structure électronique et à la possibilité de la modifier par l'insertion des cations A et à la substitution partielle de W, les BTH ont trouvé une large gamme d'application : capteurs d'humidité, cellules de carburants solide, ion- d'électrodes sensibles. Cependant, en dépit de leur longue histoire dans la science des matériaux, l'utilisation des BTH comme catalyseurs est une nouveauté majeure [54]. Leur potentiel pour de tels applications est lié tout d'abord à l'acidité des BTH, quand on compare  $\text{WO}_3$  monoclinique (m-  $\text{WO}_3$ ) et l'oxyde de tungstène avec la structure BTH (h-  $\text{WO}_x$ ), l'écart est apparent : le premier a une acidité totale d'environ  $20 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ , tandis-que le dernier dépasse  $130 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ . Donc, cette fonctionnalité les rend intéressants pour les processus catalytiques où une acidité moyenne à forte est nécessaire.

Toutefois, l'intérêt pour les BTH en tant que catalyseurs est en réalité plus grand que dans leur utilisation en tant qu'oxydes acides simples. Effectivement, il a été démontré que les atomes W appartenant au cadre hexagonal peuvent être partiellement remplacés par d'autres éléments tels que V, Mo, Nb. Donc, en variant le rapport atomique des métaux mentionnés ci-dessus, un h- $\text{WO}_x$  acide est transformé, à la fin dans un catalyseur multifonctionnel, les atomes W et Nb fournissent les sites acides, tandis-que les atomes V et Mo fournissent les fonctionnalités redox, l'incorporation de V ou Nb augmente la stabilité thermique par rapport à h- $\text{WO}_x$  surtout quand on travaille dans des conditions oxydatives.

Différentes techniques de préparation ont été développées pour synthétiser ces composés. Par exemple, le bronze tungstène ammonium avec une structure hexagonale peut être préparé par la réaction traditionnelle à l'état solide, réduction de l'hydrogène du tungstène ammonium  $(\text{NH}_4)_{16} \text{W}_{12}\text{O}_{41},5\text{H}_2\text{O}$ , à  $350^\circ\text{C}$  ou par synthèse à l'état solide, comme c'est le cas des bronzes de tungstène alcalin hexagonal ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) par la technique fusion-fusion [165-166].

Les méthodes de synthèse hydrothermale ou solvothermique étaient aussi des itinéraires utiles pour obtenir non plus les phases hexagonales ou pyrochlores à température élevée ou même faible mais avec une pression autogène élevée [168]. Le grand intérêt dans les bronzes de tungstène hexagonal (BTH) pour l'application catalytique est principalement lié à la possibilité de créer des oxydes multifonctionnels. Les atomes W appartenant au réseau de l'oxyde peuvent être partiellement substitués avec différents métaux de transition : compte tenu des propriétés connues de V dans la catalyse d'oxydation, l'insertion du dernier élément est une option intéressante. La substitution partielle de V dans la structure de BTH a été reportés ces dernières années, synthétisé à la fois par les méthodes de précipitation et l'état solide. Dans les deux cas, des caractérisations exhaustives étaient effectuées afin d'évaluer les fonctionnalités physico-chimiques des oxydes WV obtenus ; autant que leur structure est concernée, les spectres DRX indiquent clairement que les oxydes contenant V sont isostructural avec  $\text{h-WO}_x$ .

Plus récemment, les oxydes hexagonaux avec W et V ( $\text{h-W}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_z$ ) ont été aussi synthétisés par la méthode hydrothermale, avec un contenu en V dans la gamme  $0 < [\text{V}/(\text{W}+\text{V})] < 0,24$ . En comparant la quantité de V sur les couches de surface de ces échantillons par analyse SPX à sa quantité dans la masse caractérisée par EDS, une concentration de surface V presque constante était rapportée indépendamment de son contenu en masse, ainsi suggérant fortement la substitution des atomes W du réseau par V même pour les oxydes  $\text{h-W}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_z$  préparés par la méthode hydrothermale [169].



## Chapitre 2 : Etude expérimentale

### Préparations et caractérisations des catalyseurs

#### 2.1. Produits chimiques utilisés pour la synthèse des catalyseurs

##### 2.1.1. Produits solides

Oxyde d'Aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  Boehmite calciné à  $700^\circ\text{C}$

Chlorure d'Aluminium,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich).

Métatungstate d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich).

Paratungstate d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich).

Métavanadate d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Sigma-Aldrich).

Acide oxalique 98%,  $\text{HO}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{H}$  (Sigma-Aldrich).

Sulphate de vanadyl hydraté 97%,  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich).

Oxychlorure de zirconium,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich).

##### 2.1.2. Les produits liquides

Hydroxyde d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{OH}$  25% (Panreac).

Méthanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Scharlau).

Acide nitrique,  $\text{HNO}_3$  60% (Scharlab).

L'eau ultra-pure ou milli Q (obtenue avec un équipement Millipore), soumis à un contrôle de qualité quotidien.

##### 2.1.3. Les produits gazeux

L'hélium, He (Abello-Linde).

L'oxygène,  $\text{O}_2$  (Abello-Linde).

L'éthane,  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Abello, Linde).

L'azote  $\text{N}_2$  (obtenu directement par un générateur de  $\text{N}_2$ ).

## 2.2. Préparation des catalyseurs

### 2.2.1. Catalyseurs oxyde de vanadium supporté

Plusieurs catalyseurs oxyde de vanadium supporté ( $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2$  ;  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ont été préparés par la méthode d'imprégnation utilisant différents supports.

#### 2.2.1.1. Préparation des supports catalytiques

L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AC) a été synthétisée à partir de l'hydroxyde d'aluminium par calcination à  $500^\circ\text{C}$  durant 5 heures sous courant d'air. L'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est obtenu par précipitation par ajout d'une solution aqueuse 30%  $\text{NH}_4\text{OH}$  à la solution  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  jusqu'à  $\text{pH}=10$ . Le gel blanc obtenu est initialement rincé avec de l'eau distillée (jusqu'à élimination des ions  $\text{Cl}^-$  en excès), suivi d'une filtration, d'un séchage à  $110^\circ\text{C}$  et une calcination à  $500^\circ\text{C}$  sous courant d'air pendant 5 heures.

L'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  (DC) a été synthétisé à partir de l'hydroxyde de zirconium par calcination à  $500^\circ\text{C}$  durant 5 heures sous courant d'air. L'hydroxyde de zirconium  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  est obtenu par précipitation par ajout d'une solution  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% à la solution  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  jusqu'à  $\text{pH}= 10$ . Le gel blanc obtenu est rincé avec de l'eau distillée (jusqu'à élimination des ions  $\text{Cl}^-$  en excès) suivi d'une filtration, d'un séchage à  $110^\circ\text{C}$  et une calcination à  $500^\circ\text{C}$  sous air pendant 5 heures.

Dans le cas des oxydes mixtes  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  deux supports différents ont été utilisés avec un rapport  $\text{ZrO}_2/(\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$  de 25 et 75% en masse noté 75Al.25Zr ou (matériau BC), et 25Al.75Zr ou (matériau CC), respectivement. La synthèse de ces matériaux est obtenue à partir des hydroxydes correspondants, selon la procédure suivante : L'hydroxyde mixte zircone-alumine ( $\text{Zr}(\text{OH})_4\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) est obtenu par co-précipitation par ajout d'une solution  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% au mélange des solutions  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  jusqu'à  $\text{pH}=10$  (avec différents rapport molaire Zr/Al). Le gel blanc obtenu est rincé avec de l'eau distillée pour éliminé les ions  $\text{Cl}^-$  en excès, suivi par une filtration et un séchage à  $110^\circ\text{C}$ . Finalement, les précurseurs sont calcinés à  $500^\circ\text{C}$  durant 5 heures sous courant d'air.

L'alumine utilisée est la  $\gamma$ -alumine commerciale (AL) (SASOL), dont la surface spécifique est de  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 2.2.1.2. Préparation des catalyseurs oxyde de vanadium supporté

Les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur différents supports d'oxydes métalliques ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2-Al_2O_3$ ) sont préparés par la méthode d'imprégnation utilisant des solutions aqueuses de méta-vanadate d'ammonium. Les solides obtenus ont été rotavaporés à 60°C, séchés à 100°C pendant 16h puis calcinés à 500°C pendant 5 heures sous air. En général, selon le support utilisé des chargements en V de 2, 4,8 et 12 % (en masse) sont utilisés.

### 2.2.2. Les bronzes d'oxydes mixtes de vanadium-tungstène

Des bronzes vanadium/tungstène supportés et non-supportés sont synthétisés. Dans certains cas, les bronzes au tungstène sans vanadium correspondants ont été aussi préparés pour une meilleure comparaison et caractérisation.

#### 2.2.2.1. Les oxydes mixtes W-V-O non-supportés

Les oxydes mixtes W-V-O non supportés ont été préparés par deux méthodes différentes : i) synthèse hydrothermale, et ii) par reflux.

##### 1. Synthèse hydrothermale

Les échantillons sont préparés à partir des gels préparés à partir des solutions aqueuses de para-tungstate d'ammonium et de sulfate de vanadyle, selon une procédure de préparation antérieure [170]. Les gels ont été chargés dans des autoclaves en acier inoxydable revêtus de téflon et chauffés à 175°C pendant 48h. Le solide obtenu est filtré, lavé et séché à 100°C pendant 16h. Finalement, les solides sont traités thermiquement à 600°C durant 2h sous courant de  $N_2$ .

##### 2. La méthode de reflux

Les gels sont préparés en dissolvant le para-tungstate d'ammonium dans de l'eau dé-ionisée et chauffée à 80°C. Le sulfate de vanadyle est ensuite ajouté, le mélange est agité pendant 10 minutes. Dans quelques cas, l'acide oxalique est aussi inclus. Le reflux est maintenu pendant 24 heures. Le solide résultant a été filtré, rincé et séché à 100°C pendant 16 heures. Les échantillons séchés sont traités thermiquement à 600°C durant 2 heures dans un flux de  $N_2$ .

### 2.2.2.2. Les oxydes mixtes W-V-O supportés sur $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale (AL)

Les oxydes mixtes W-V-O supportés sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont préparés par la méthode du reflux. Dans tous les cas, la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale a été utilisée. Les gels ont été préparés en dissolvant le para-tungstate d'ammonium dans de l'eau dé-ionisée, chauffé à 80°C suivi de l'addition de la solution de VOSO<sub>4</sub>. Dans certains cas l'acide oxalique est également inclus. L'alumine est ensuite incorporée au gel et le mélange résultant a été laissé sous agitation pendant 10 min avant d'être reflué. Le reflux est maintenu pendant 24 heures. Le solide est finalement filtré, lavé et séché à 100°C pendant 16 heures. Les échantillons séchés ont été traités thermiquement à 600°C durant 2 heures sous flux de N<sub>2</sub>. Les échantillons préparés par reflux sont notés W-X<sub>n</sub> pour les échantillons préparés avec ou sans V, avec X indiquant une procédure différente et n est le rapport V/W dans le gel synthétisé. En outre, l'échantillon sera noté comme WV-X<sub>n</sub> ou WV-X<sub>n</sub>/AL pour les matériaux non supportés et supportés par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

D'autre part, les échantillons préparés hydrothermalement sont notés comme HT-WV et HT-W pour les échantillons préparés avec ou sans V. Les caractéristiques de tous les catalyseurs sont montrées dans le tableau 2.1 (catalyseurs non supportés) et tableau 2.2 catalyseurs supportés.

Tableau 2.1. Caractéristiques des catalyseurs W- V-O non supportés préparés par reflux

Catalyseur	Méthode de preparation <sup>(1)</sup>	Composition du gel W-V-OA	Température du traitement thermique, °C	Phases <sup>(2)</sup> obtenues	S <sub>BET</sub>
W	(PW) reflux -OA	1-0-X	450	MON	
W-A*	(PW- OA) reflux (Faible quantité de OA)	1-0-Y	450		
W-A	(PW- OA) reflux	1-0-X	450	BTH	15.4
WV	(PW- VOSO <sub>4</sub> ) reflux	1-0.2-X	600	MON	
WV-A-2	(PW- OA - VOSO <sub>4</sub> ) reflux	1-0.2-X	600	MON	9.6
WV-B-2	(PW- OA) reflux + VOSO <sub>4</sub>	1-0.2-X	600		
WV-C-2	(PW) reflux +(OA - VOSO <sub>4</sub> )	1-0.2-X	600	BTH + MON	1.1

1) PW = ammonium paratungstate; OA= acide oxalique; 2) structure cristalline à partir de DRX

Tableau 2.2. Caractéristiques des catalyseurs W-V-O supportés sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale

Catalyseur	Preparation <sup>(1)</sup>	Composition du gel rapport atomique W-V	Température du traitement thermique, °C	Phases <sup>(2)</sup> obtenues	S <sub>BET</sub>
W/AL	PW- OA	1-0	450		
W-A/AL	(PW- OA) reflux	1-0	450	BTH	131.0
WV-A-2/AL	(PW- OA) reflux + VOSO <sub>4</sub>	1-0.2	600	MON	
WV-B-2/AL	(PW- OA - VOSO <sub>4</sub> ) reflux	1-0.2	600	MON	122.2
WV-C-1/AL	(PW) reflux + (OA - VOSO <sub>4</sub> )	1-0.1	600	BTH	118,1
WV-C-2/AL	(PW) reflux + (OA - VOSO <sub>4</sub> )	1-0.2	600	BTH	118.7
WV-C-3/AL	(PW) reflux + (OA - VOSO <sub>4</sub> )	1-0.3	600	BTH	126.7

PW = ammonium paratungstate; OA= acide oxalique; 2) structure cristalline à partir de DRX.

## 2.3. Caractérisation des catalyseurs

### 2.3.1. Détermination de la surface spécifique (BET)

Les surfaces spécifiques des catalyseurs sont déterminées par la méthode BET à partir des isothermes d'adsorption d'azote. La méthode d'isotherme BET a été développée par Brunauer, Emmet et Teller à la fin des années 30 [172]. Dans le modèle, il est supposé que le gaz, tel que l'azote aux faibles températures est adsorbé, sur la surface solide disponible formant plusieurs couches moléculaires, dont chacune applique l'isotherme de Langmuir, l'équation décrivant cet état est

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1.2)$$

Dans laquelle V est le volume du gaz adsorbé à la pression, P, V<sub>m</sub> est le volume de gaz nécessaire pour couvrir la monocouche, P<sub>0</sub> est la pression de vapeur saturée de gaz, et c est une constante qui reflète la différence entre les chaleurs d'adsorption des premières et secondes monocouches adsorbées, V<sub>m</sub> est calculé à partir de l'isotherme.

Après avoir déterminé le volume de la monocouche,  $V_m$ , la surface spécifique de l'échantillon ( $S_{BET}$  exprimée en  $m^2/g$ , peut être calculée par l'expression suivante :

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414}\right) N_a \sigma \quad (2.2)$$

Dans laquelle  $N_a$  est le nombre d'Avogadro et  $\sigma$  est l'aire occupée par la molécule d'azote.

La valeur de  $\sigma$  acceptée généralement est  $0,162nm^2$ . Les mesures pour cette étude ont été menées sur un instrument modèle Micromeritics Tristar 3000. Dans une 1<sup>ère</sup> étape l'échantillon a subi un prétraitement sous vide à  $400^\circ C$  pour nettoyer la surface de toute impuretés solides. Le solide est ensuite pesé dans un tube d'échantillon et refroidi à  $77 K$  ( $-167^\circ C$ , température de l'azote liquide) ; le gaz d'azote est introduit et le volume du gaz adsorbé est enregistré en faisant varier la pression de l'azote.

### 2.3.2. La diffraction des rayons X (DRX)

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

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (3.2)$$

Dans laquelle  $n$  est un nombre entier,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X,  $d_{hkl}$  est l'espacement entre les plans de crystal et  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau des rayons-X. Les diffractogrammes des rayons-X sont caractéristiques pour chaque matériau analysé. Les phases présentes dans l'échantillon sont définies par comparaison avec les standards des phases pures stockés dans des bases de données ou fichiers. Ainsi, l'utilisation de cette technique, permet de déterminer la nature amorphe ou cristalline de l'échantillon, d'identifier les phases cristallines présentes (estimant aussi leur abondance relative) et de déterminer les paramètres de la maille unitaire.

L'équipement utilisé pour la mise en œuvre des mesures est un diffractomètre cubique (Cubix) pANalytical équipé avec un détecteur X'CeLerator utilisant comme rayonnement une

anode  $\text{CuK}\alpha$  ( $K_{\alpha 1}=1,54065\text{nm}$ ,  $K_{\alpha 2}= 1,54439 \text{ nm}$ , le rapport  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  de 0,5), passant à travers un filtre de nickel pour éliminer  $K_{\beta}$ . Les mesures ont été réalisées en opérant à 45 kv et 40 mA de l'intensité de puissance. Typiquement les mesures ont été faites à la fente de divergence variable du programme global avec zone irradiée = 3mm dans la gamme de 2 à 90° 2 $\theta$ ) avec acquisitions  $\Delta (2\theta)= 0,04^\circ$ , un pas de temps 35s.

### 2.3.3. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est dans de nombreux cas, complémentaire à la spectroscopie infrarouge, pour obtenir des informations sur les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle de la molécule. Lorsque la molécule est irradiée avec une radiation électromagnétique  $h\nu$ , elle peut être transmise, absorbée ou dispersée. La spectroscopie Raman examine la fréquence de la lumière diffusée à partir des molécules. Cette dispersion peut être élastique ou inélastique.

Le composant élastique est connu comme la diffusion de Rayleigh et ne contribue pas au spectre Raman, le composant inélastique étant celui qui donne le spectre Raman.

$$\Delta E_m = h\nu_i - h\nu_s = h(\nu_i - \nu_s) = h\nu_m \quad (4-2)$$

Si la molécule gagne de l'énergie,  $\Delta E_m$  est positive, le rayonnement stocké augmente. Si la molécule perd de l'énergie,  $\Delta E_m$  est négative, le rayonnement non-stocké augmente. En diffusion Raman, la fréquence du photon incident est normalement plus grande que  $\nu_m$ .

Le photon incident interagit avec la molécule dans son état fondamental, la molécule absorbe le niveau d'énergie et augmente momentanément à un niveau d'énergie plus élevé, mais instable. La molécule perd immédiatement l'énergie et tombe à un niveau d'énergie inférieur, émettant un photon dispersé. Si la molécule revient à l'état fondamental, ce qui est le plus probable, le photon dispersé à la même énergie que le photon incident (diffusion de Rayleigh). Une petite portion des molécules tombe à un niveau d'énergie excité émettant un photon avec une énergie plus faible que le photon incident (diffusion de Stokes). Si la molécule est initialement dans son état excité, elle peut absorber l'énergie de photons puis retourner à son état fondamental, émettant un photon avec une énergie  $h\nu$  plus grande que le photon incident (diffusion anti-Stokes).

La spectroscopie Raman est un instrument important pour la caractérisation des matériaux spécialement ceux reliés aux oxydes de métaux de transition. La gamme de spectre entre 200 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  apparait le plus intéressant pour déterminer la structure de bandes des oxydes de vanadium et molybdène. Ainsi, les bandes associées aux vibrations d'étirement correspondant aux liaisons M=O (M= V, W, Mo) apparaissent entre 770 et 1050  $\text{cm}^{-1}$ , les ponts M-O-M sont observés dans la région 500 à 800  $\text{cm}^{-1}$ , et les vibrations de flexion apparaissent au dessous de 400  $\text{cm}^{-1}$  [175, 176]. Dans le cas des matériaux contenant du V, les bandes associées aux vibrations V-O sont observées entre 770-1050  $\text{cm}^{-1}$ , V-O-V entre 500-800  $\text{cm}^{-1}$  alors que les bandes de vibrations de flexion sont associées à celle de longueur d'onde inférieure à 400 $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres Raman (dans la transformée de Fourier) sont obtenus en utilisant un spectrophotomètre Renishaw system 1000, équipé avec un microscope olympus. Les échantillons ont été excités avec un laser à Argon ionisé (spectra physics171), émission discrète à 785 nm (correspondant à la lumière verte visible dans le spectre électromagnétique avec une puissance de rayonnement de 2 à 5 mw. De plus, les spectres de quelques solides avec un rayonnement de 514 nm ont été acquis. Pour chaque échantillon plusieurs spectres Raman sont acquis à différents points pour déterminer le degré d'homogénéité de l'échantillon.

#### 2.3.4. Spectroscopie de réflexion diffuse dans la région (UV-Visible) RD-UV-Vis

La radiation ultraviolet-visible comprend la zone du spectre électromagnétique de longueur d'onde de 160 à 780 nm approximativement. Les phénomènes dans lesquels l'absorption de radiation dans la région UV-Vis se produit sont généralement reliés à l'excitation des électrons de liaison [177]. L'absorption de radiation dans la région UV-Vis est causée par l'excitation d'un électron à partir d'un niveau d'énergie à un autre plus élevé que le premier. Le spectre d'absorption présenté par un composé dépend des énergies d'orbitales de sa génération et du nombre d'électrons qui y sont distribués. Ces facteurs sont déterminés par les paramètres tels-que le nombre d'oxydation du métal, la classe des ligands et la géométrie.

Dans cette étude, les échantillons à analyser sont des solides en poudre, opaques ou transparents, de sorte que la lumière soit réfléchiée et non transmise, qu'il s'agisse d'une technique d'absorption ou d'une transmission incorrecte.



La réflexion ou la réflectance spéculaire est utilisée et n'a pas lieu dans toutes les directions spatiales à la suite de processus d'absorption et de diffusion par un échantillon lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayonnement UV-Vis. Ce type de réflexion est connu comme l'intensité du faisceau diffusé réfléchi par les particules dans un échantillon inférieure à celle du faisceau incident. Par mesure de cette différence pour chaque longueur d'onde, on peut obtenir le même type d'information sur une expérience de transmission avec les limitations et des caractéristiques inhérentes à l'état du solide [177-179].

Les spectres de réflectance UV-Vis ont été obtenus sur un Varian carry 5 of computer équipé d'une cellule « Praying Mantis » de Harrick en utilisant BaSO<sub>4</sub> comme réflectance de référence.

### 2.3.5. La spectroscopie de photoélectrons X (SPX)

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique de caractérisation destructive utilisée pour obtenir l'information, de l'espèce chimique de surface à la fois qualitative et quantitative jusqu'à une profondeur de 6 nm. En utilisant cette technique il est possible d'obtenir la composition de la surface de l'échantillon, mais aussi la structure et le degré d'oxydation. La base de cette technique implique l'irradiation de la surface d'un échantillon avec un faisceau de rayons X monochromatiques. A la suite de la collision des photons X avec les électrons, les couches internes de la surface en mouvement des atomes émettent un faisceau d'électrons dont l'énergie cinétique est un spectromètre à électrons, qui enregistre le nombre d'électrons émis en fonction de l'énergie cinétique du photon émis. On peut calculer l'énergie de liaison (énergie de liaison de l'électron caractéristique de l'atome et de l'orbitale dans laquelle les électrons ont été émis. L'ordinateur traite le signal et le spectre SPX où le taux de comptage des électrons est présenté directement en fonction de son énergie de liaison. L'énergie cinétique (EC) des éléments à partir d'un atome est reliée à l'énergie de liaison des électrons (EB) et l'énergie des photons ( $h\nu$ ) incidents de rayons X selon l'équation bilan suivante :

$$E_k = (h \cdot \nu) - E_B - \Phi \quad (5-2)$$

$\Phi$  étant la fonction de travail du spectroscope, qui est une fonction entre autres du niveau de vide dans la chambre d'analyse.

Les analyses de la spectroscopie de photoélectron X (SPX) ont été réalisées avec un spectromètre Physical Electronics PHI 5700) utilisant une radiation  $K_{\alpha}$  non-monochromatique (300 w, 15kv, 1253 ev). Les spectres ont été enregistrés avec des valeurs d'énergie constante de 29,35ev, utilisant une zone d'analyse de 720  $\mu\text{m}$  de diamètre. La pression dans la chambre d'analyse a été maintenue inférieure à  $5 \cdot 10^{-6}$  Pa. L'échelle d'énergie du spectromètre a été étalonnée en utilisant Cu  $2p^{3/2}$ , Ag  $3d^{5/2}$  et Au  $4f^{7/2}$  lignes d'électrons photoniques à 932,7 ; 368,3 et 84,0 ev, respectivement. A PHI-ACCESSESCA-V6-OF et les logiciels multipacks ont été utilisés pour l'acquisition et l'analyse de données. Un fond de type shirley a été soustrait des signaux. Les spectres enregistrés sont traités en utilisant les courbes Gauss-Lorentz pour déterminer avec plus de précision l'énergie de liaison du niveau de base de l'élément différent. Un temps d'acquisition court de 10 min est d'abord utilisé pour examiner les régions C 1s, V 2p afin d'éviter autant que possible la photo-réduction de l'espèce  $V^{5+}$ , tandis-que la soustraction par satellite du signal O 1s a toujours été effectuées pour étudier la région V 2p [180]. L'échelle d'énergie de liaison (BE) a été référencée au pic C 1s (284,8 ev).

Les échantillons sont broyés et placés dans la préchambre de traitement au minimum pendant 12 heures à une pression de  $10^{-8}$  Torr avant l'introduction dans la chambre de mesure.

### 2.3.6. Résonance paramagnétique d'électron (RPE)

La spectroscopie de résonance paramagnétique d'électron (RPE) est un outil puissant pour étudier la structure, la localisation et la dispersion des sites actifs dans les catalyseurs solides ainsi que leur interaction avec les molécules réactives, et plusieurs revues couvrent ces différents aspects comprenant les solutions expérimentales pour des études in situ. En raison de sa détection principale, la spectroscopie RPE peut seulement analyser les espèces paramagnétiques qui contiennent des électrons non appariés. Bien que ce soit une certaine limitation par rapport aux techniques courantes telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie vibrationnelle ou optique, il existe une large variété de systèmes catalytiques hétérogènes dans lesquels les espèces paramagnétiques sont impliqués dans les cycles de la réaction et pour lesquelles, par conséquent les études RPE in situ fournissent des informations précieuses sur la relation structure-réactivité.

Les spectres RPE ont été enregistrés à  $-170^{\circ}\text{C}$  avec un spectromètre Bruker EMX-12 travaillant à la bande X, avec une fréquence de modulation de 100 KHz et une amplitude de 1G. [180,181].

### 2.3.7. La réduction en température programmée (RTP-H<sub>2</sub>)

La technique de réduction de température programmée est souvent utilisée pour étudier la réductibilité des oxydes métalliques purs ou des particules d'oxyde métallique supportées sur d'autres matériaux. Celle-ci peut aussi être utilisée pour déterminer le type et le degré d'interaction entre l'oxyde et le matériau utilisé comme support [173].

Durant la réduction, il se produit la consommation de H<sub>2</sub>, qui peut être détectée puisqu'il y'a aussi des modifications de la conductivité de l'agent réducteur (typiquement un mélange de H<sub>2</sub>/He ou H<sub>2</sub>/Ar). La variation de la conductivité thermique pendant l'expérience est enregistrée sur un détecteur de conductivité thermique.

La représentation de la consommation de H<sub>2</sub> en fonction du temps et de la température conduit à un motif caractéristique qui reflète la réductibilité de l'oxyde métallique [181,182]. La quantité de H<sub>2</sub> consommée durant la réduction peut être déterminée en comparant la courbe de consommation volumique de H<sub>2</sub> en fonction du nombre de pulsations obtenue durant l'expérience RTP avec ceux atteints avec les oxydes métalliques purs utilisés comme référence (CuO, NiO etc).

Les analyses RTP-H<sub>2</sub> ont été réalisées sur un appareil (Finnigan TPDR01 10) utilisant un détecteur de conductivité thermique (TCD). Approximativement 50 mg d'échantillon sont chargés dans un réacteur en quartz à lit fixe en forme de U, les échantillons sont prétraités dans un flux de Ar à température ambiante pendant 30min. Par la suite, un flux de 50 ml/min de H<sub>2</sub>/Ar (5% H<sub>2</sub> par volume) est introduit, et la température est augmentée à partir de la température ambiante jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$  avec une rampe de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### 2.3.8. Désorption en température programmée d'ammoniac (DTP-NH<sub>3</sub>)

La désorption en température programmée d'ammoniac (DTP-NH<sub>3</sub>) est l'une des méthodes les plus communément utilisée en catalyse pour mesurer l'acidité de surface d'un matériau [4]. En général, l'expérience DTP est basée sur la chimisorption d'un gaz sur un solide ensuite la désorption du gaz par une augmentation graduelle de température.

Dans une première étape, le gaz sur la surface du matériau à une température est adsorbé, la fraction adsorbée réversiblement est évacuée pour que seulement le gaz chimisorbé reste. L'échantillon est chauffé en augmentant la température. Durant l'étape de chauffage, la quantité d'espèces désorbées passant en phase gazeuse est mesurée avec différents type de détecteurs. La conductivité thermique et le spectromètre de masse sont les plus utilisés.

Les expériences (DTP) peuvent être utilisées avec des objectifs (qualitatifs et/ou quantitatifs). Dans l'analyse qualitative, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des espèces et leurs stabilités relatives d'adsorption connue comme l'espèce de la molécule adsorbée et le centre où elle est adsorbée. Par conséquent il y'aura différents types d'espèces adsorbées si le solide n'a pas de centres d'adsorption équivalente, puisque les molécules de gaz sont les mêmes, chaque pic de désorption observé sur un diagramme de DTP est attribué même à différentes espèces d'adsorption, il est généralement admis que plus la température correspondant au pic d'adsorption maximal est élevée, plus les espèces donnant naissance au pic sont stables.

En outre, la connaissance du nombre total de molécules chimisorbées peut quantifier le nombre de centres d'adsorption par unité de masse du catalyseur ou par unité de surface. De plus, si plus d'un type de centre d'adsorption peut permettre une résolution convenable, on peut déterminer la quantité relative de chaque par le calcul des surfaces des pics correspondants. Ainsi, on peut déterminer le nombre de centres acides par la surface du pic, tandis que les différences dans la force d'acidité sont déterminées selon la température de désorption maximale ; plus la température est élevée, plus l'acidité est élevée.

Les expériences DTP-  $\text{NH}_3$  ont été réalisées sur un appareil de marque (Micrometrics modèle TPD 2900). L'échantillon est prétraité dans un flux d'argon à  $450^\circ\text{C}$  pendant 1h, pour éliminer toute contamination de surface et/ou des espèces volatiles qui pourraient plus tard se retirer pendant la désorption, interférant avec l'analyse. Ensuite un flux d'ammoniac est introduit, et à travers un système d'impulsion, à la température de  $100^\circ\text{C}$  jusqu'à l'équilibre, jusqu'à ce que la quantité de  $\text{NH}_3$  adsorbée irréversiblement reste constante. Un flux de He de 100 ml/mn est ensuite envoyé sur l'échantillon, et la température est augmentée graduellement jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , utilisant une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . La désorption de l'ammoniac est surveillée par un détecteur de conductivité thermique (TCD) et un spectromètre de masse.

## 2.4. Les tests catalytiques

### 2.4.1. Le système réactionnel

La figure 2.1 montre le système réactionnel utilisé pour conduire les tests catalytiques à la fois pour la déshydrogénation oxydative catalytique de l'éthane (DHO de l'éthane) et l'oxydation partielle du méthanol.

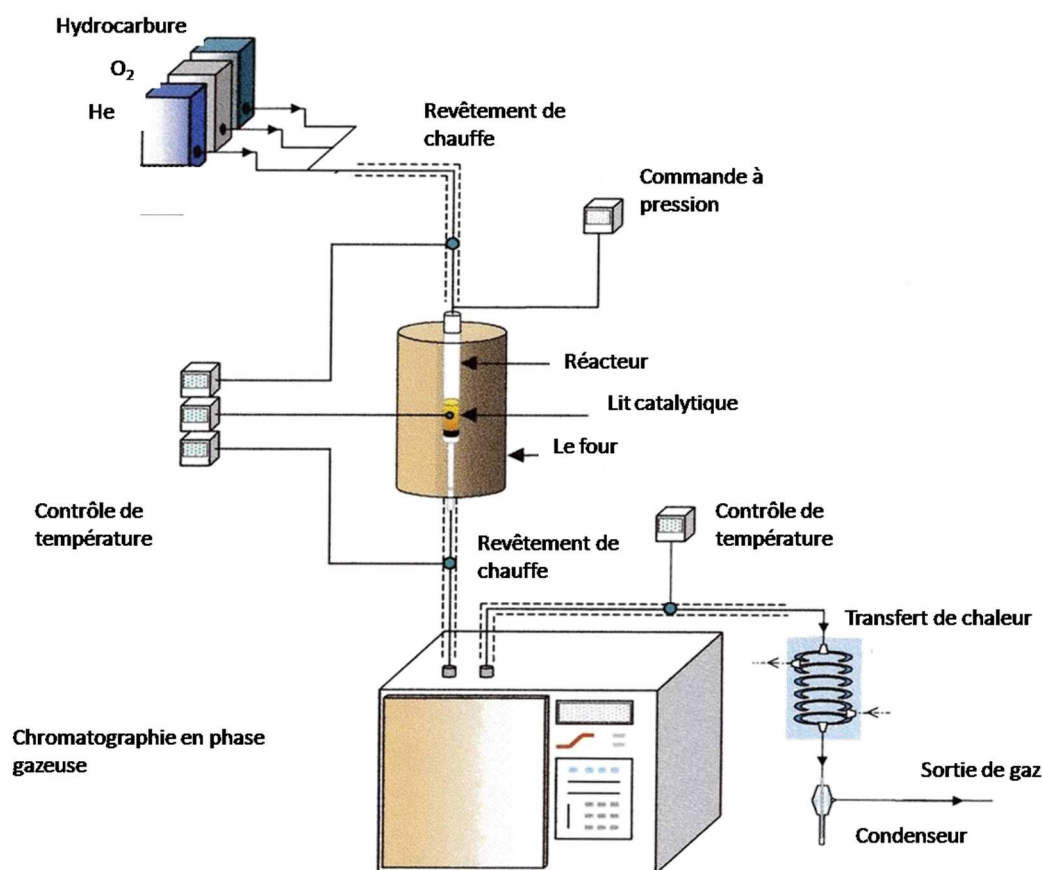


Figure 2.1. Schéma du dispositif expérimental des tests catalytiques (DHO de l'éthane et DHO du méthanol).

### 2.4.2. Description d'une expérience

#### 2.4.2.1. La DHO de l'éthane

Le système possède trois parties différentes. La première partie est l'alimentation. Elle se comporte de trois contrôleurs de flux, pour l'air, l'azote comme diluant et l'éthane. La seconde partie est la section de réaction, avec un réacteur tubulaire en quartz à lit fixe avec 10

mm de diamètre interne et 400 mm de longueur. A l'intérieur du réacteur il y'a un fritté pour placer le catalyseur. Ce réacteur est mis dans un four en céramique avec régulateur de la température de réaction. Les tests catalytiques ont été réalisés en alimentant le réacteur en utilisant un mélange éthane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> avec un rapport molaire de 4/8/88. La troisième partie du système est la section d'analyse. Le flux gazeux est connecté à l'entrée d'un chromatographe en phase gazeuse où les différents produits et réactifs sont analysés chaque 30 minutes.

Pour les tests catalytiques un débit de 50-100 ml/min passe à travers le réacteur où le catalyseur est placé (0,25-1g) (tableau 2.1). Les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique dans une gamme de température de 380-500°C. Tout le système est chauffé à 180°C avant la réaction. Les étapes de réaction sont décrites comme suit :

1. Le réacteur est chargé avec la quantité désirée de catalyseur. Le catalyseur est préalablement broyé et tamisé pour obtenir la taille de particule entre 0,25 et 0,6 mm, afin de limiter les problèmes de diffusion de gaz et éviter les lignes de l'excès de pression.
2. Les lignes de préchauffage et de conduction sont connectées. Les débits sont mesurés et passent à travers le système.
3. Le four est allumé et la température est réglée à 200°C.
4. Une fois le régime permanent atteint, la première analyse est mise en œuvre à 200°C pour lequel aucune réaction ne se produit. Cette analyse servira comme référence pour effectuer les calculs.
5. La température du four est ensuite augmentée lentement pour atteindre différentes températures de réaction. Il est nécessaire que la température soit stable avant l'analyse.
6. Le courant gazeux est analysé en ligne avec la chromatographie en phase gazeuse. Deux analyses sont habituellement réalisées à chaque température.

#### 2.4.2.2. L'oxydation partielle du méthanol

Les tests catalytiques de la transformation du méthanol sont réalisés en présence d'oxygène à pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire avec les mêmes dimensions que celui utilisé pour la DHO de l'éthane.

Le gaz d'alimentation consiste en un mélange méthanol/oxygène/azote avec des rapports molaires 6/13/81. Le débit est de  $100 \text{ cm}^3 \text{ mm}^{-1}$ . Les expériences sont réalisées à 381-548 °C pour obtenir la plus grande conversion du méthanol. Le tableau 2.3 résume les rapports opératoires des flux gazeux et des masses de catalyseurs.

Tableau 2.3. Conditions opératoires des deux réactions DHO de l'éthane et la DHO du méthanol

Réaction	Rapport molaire HC/O <sub>2</sub> /Inerte	F <sub>TOTAL</sub> (ml/min)	Masse du catalyseur (mg)	W/F (g <sub>cat</sub> h mol <sub>HC</sub> <sup>-1</sup> )
DHO de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4/8/88	100	250	25
DHO de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4/8/88	50	250	50
DHO de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4/8/88	100	400	80
DHO du MeOH	6/13/81	100	100	7

#### 2.4.3. Analyse des produits de réaction

L'analyse des réactifs et des produits de réaction a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse.

Dans le cas de la déshydrogénation oxydative de l'éthane, l'analyse a été réalisée sur un appareil VARIANCP 3800 équipé par un détecteur de conductivité thermique (TCD).

Dans ce cas deux colonnes chromatographiques ont été utilisées.

1. Une colonne de tamis moléculaire 5 A (3,0 m de long et 1/8 OD) qui sépare O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO.
2. Une colonne porapak Q (3,0mde long et 1/8 OD) pour séparer CO<sub>2</sub> les alcanes, les oléfines et les composés oxygénés.

Pour l'oxydation partielle du méthanol, la chromatographie en phase gazeuse a été aussi utilisée (un appareil système AGILENT Technologies 7890 AGC). Dans ce cas, deux colonnes capillaires ont été utilisées.

1. PLOT de silice fondue, longueur 30 m, diamètre interne 0,53 nm)
2. HP-Molesieves (longueur 30m, diamètre interne 0,53 nm).

#### 2.4.4. Calcul de la conversion, sélectivité et rendement

La conversion d'un composé J est définie comme le nombre de mole de composé j ayant réagit par mole présent initialement.

$$X_j = \frac{\sum \text{produits } A_i/F_{ij}.\omega_i/\omega_j}{A_j + \sum \text{produits } A_i/F_{ij}.\omega_i/\omega_j} \quad (6-2)$$

Où j fait référence au réactif, i dénote le produit de réaction.

$A_i$  est l'aire du pic du composé i.

$X_j$  est la conversion du réactif j

$\omega$  est le nombre d'atomes de carbone du composé i.

La sélectivité du produit est définie par rapport au réactif j, comme j est la proportion du réactif réagi qui est transformée en produit i.

$$S_{ij} = \frac{A_i/F_{ij}.\omega_i/\omega_j}{\sum \text{produits } A_i/F_{ij}.\omega_i/\omega_j} \quad (7-2)$$

Où  $S_{ij}$  est la sélectivité en produit i par rapport au réactif j ; et  $F_{ij}$  est le facteur de réponse

Le rendement est défini comme le rapport de la quantité du produit i obtenu et la quantité maximale qui serait obtenue si la réaction était totale.

$$R_{ij} = \frac{A_i/F_{ij}.\omega_i/\omega_j}{A_j + \sum \text{produits } A_i/F_{ij}.\omega_i/\omega_j} \quad (8-2)$$

Où  $R_{ij}$  est le rendement en produit i.

Un autre concept important est le temps de contact (W/F) qui donne une idée sur le temps pris par l'alimentation pour passer à travers le lit catalytique. Il est défini, comme le rapport entre la masse du catalyseur (en grammes) et le débit molaire de l'hydrocarbure dans le mélange réactionnel (en mole/h).



## 2.5. Temps de rétention obtenus dans le cas des deux tests catalytiques.

### 2.5.1. La DHO de l'éthane

Les temps de rétention et les chromatographes des réactifs en produits de réaction dans la déshydrogénation de l'éthane sont présentés dans (le tableau 2.4) et la figure 2.2 respectivement.

Tableau 2.4. Temps de rétention des produits de la réaction de déshydrogénation oxydative de l'éthane

Pic	Composé	Temps de rétention (min)	Facteur de réponse
1	CO <sub>2</sub>	6,11	0,96
2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18,74	0,93
3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,32	1
4	H <sub>2</sub> O	11,75	
5	O <sub>2</sub>	16,88	
6	N <sub>2</sub>	17,68	
7	CO	22,16	0,59

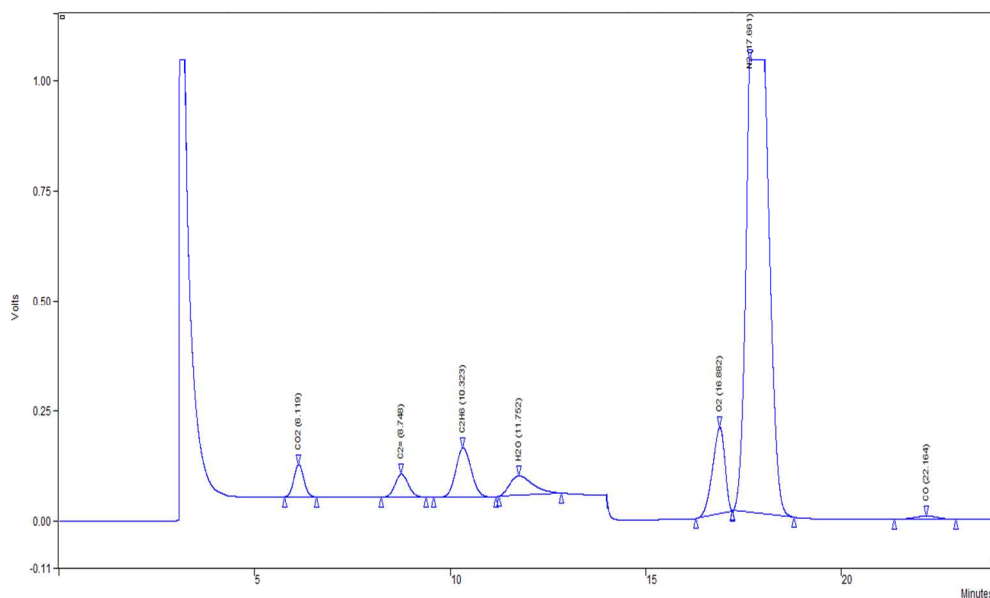


Figure .2.2. Exemple de chromatogramme caractéristique de la DHO de l'éthane.

### 2.5.2. L'oxydation partielle du méthanol

Les temps de rétention et les chromatogrammes des réactifs et des produits dans l'oxydation partielle du méthanol sont présentés dans (le tableau 2.5) et la figure 2.3 respectivement.

Tableau 2.5. Temps de rétention des produits de la réaction d'oxydation partielle du méthanol

Pic	Composé	Temps de rétention (min)	Facteur de réponse
1	CO <sub>2</sub>	2,50	1,02
2	O <sub>2</sub>	05,40	
3	N <sub>2</sub>	6,00	
4	HCHO	10,30	0,7
5	CO	12,00	0,8
6	H <sub>2</sub> O	14,10	
7	DME	15,10	1,35
8	MeOH	20,40	1
9	MF	23,70	2,04
10	DMM		

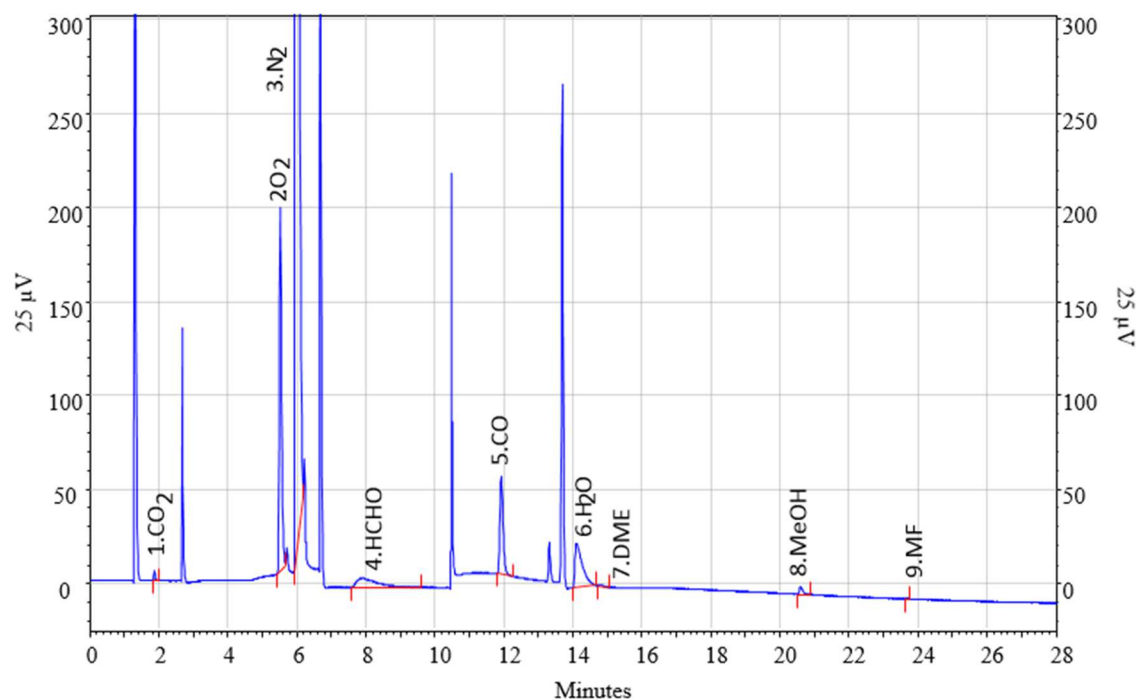


Figure 2.3: Chromatogramme caractéristique de l'oxydation du méthanol

## Chapitre 3

### Déshydrogénation oxydative de l'éthane sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté

#### Introduction

L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence du taux de V dans les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur résultant et sur leur comportement catalytique dans la déshydrogénation oxydative de l'éthane et la transformation sélective du méthanol. Ainsi, plusieurs quantités de V (de 1 à 12 %mass) dépendant de la surface du support et différents oxydes métalliques  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et les oxydes mixtes Al-Zr) ont été utilisés.

#### 3. 1. Caractéristiques physico-chimiques des supports et catalyseurs

##### 3.1.1. Aspects préliminaires

Différents supports oxydes métalliques ont été synthétisés. Ils comprennent,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pure (notée AC),  $\text{ZrO}_2$  (notée DC) et les oxydes mixtes  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec un rapport atomique Al/(Al+Zr) de 75% (75Al,25Zr ; notée BC) ou 25% (25Al,75Zr ; notée CC). Pour comparaison la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  commercial (notée AL) a été aussi utilisée. Les surfaces spécifiques des supports synthétisés sont présentées dans le tableau 3.1. D'autre part, la préparation des supports a été décrite dans le chapitre 2.

Tableau 3.1. Caractéristiques des supports (activés à 500°C/5h sous air)

Support	Composition	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
AC	$\text{Al}_2\text{O}_3$	168,4
BC	75Al25Zr	180,4
CC	25Al75Zr	98,8
DC	$\text{ZrO}_2$	37,6
AL	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ commercial	180,0

Les catalyseurs oxyde de vanadium supportés avec différents chargements en vanadium sont préparés par la méthode d'imprégnation utilisant respectivement les supports synthétisés et commerciale.

Dans cette étude sur l'oxyde de vanadium supporté quatre séries de catalyseurs ont été étudiés. Ils seront notés nV-AC, nV-BC, nV-CC, nV-DC (dans lequel n est le chargement en V, en %mass d'atomes V), AC, BC, CC et DC sont les supports décrits dans le tableau 3.1. Les caractéristiques de ces catalyseurs synthétisés sont présentées dans le tableau 3.2. D'autre part, les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont aussi préparés en utilisant  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial (SASOL). Les catalyseurs correspondant sont notés nV/AL (dans lequel n est la quantité de V en %mass d'atomes V. Les caractéristiques de ces catalyseurs sont aussi présentées dans le tableau 3.2.

Tableau.3.2. Caractéristiques des catalyseurs vanadium supportés préparés par imprégnation et activés à 500°C /5h en présence d'air.

Catalyseur	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Support	Charge en V <sup>a</sup>	TMC (°C)	H <sub>2</sub> -RTP		
					ml <sub>H2</sub> /g <sub>cat</sub>	mmol <sub>H2</sub> /g <sub>cat</sub>	mmol <sub>H2</sub> /m <sup>2</sup> <sub>cat</sub> (x 10 <sup>3</sup> )
4-AC	135,7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 (0,53)	477,7	11,3	0,5	3,4
8-AC	159,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 (0,83)	470,1	14,8	0,6	3,8
12-AC	114,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 (1,61)	597,1	49,7	2,0	18
4-BC	176,5	75Al25Zr	4 (0,41)	454,0	13,6	0,6	3,2
8-BC	142,6	75Al25Zr	8 (0,93)	476,8	91,0	3,7	26
2-CC	87,5	25Al75Zr	2 (0,43)	460,5	11,8	0,5	5,5
4-CC	45,7	25Al75Zr	4 (1,57)	420,4	11,1	0,5	9,9
8-CC	44,8	25Al75Zr	8 (1,95)	409,1 601,6	11,7	0,5	11
10-CC	72,7	25Al75Zr	10 (2,19)	599,0	50,3	2,1	28
12-CC	69,3	25Al75Zr	12 (2,66)	426,4 605,2	36,3	1,5	21
1-DC	33,8	ZrO <sub>2</sub>	1 (0,57)	392,3	5,7	0,2	6,9
2-DC	33,2	ZrO <sub>2</sub>	2 (1,13)	390,9	8,1	0,3	10
4-DC	24,3	ZrO <sub>2</sub>	4 (2,85)	379,0	19,1	0,8	32
8-DC	28,0	ZrO <sub>2</sub>	8 (4,73)	395,6 583,2	53,2	2,2	78
12-DC	22,8	ZrO <sub>2</sub>	12 (8,11)	573,0	45,0 *	1,8	81
2V/AL		$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2				
4V/AL	157,13	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	468,1	20,65		
8V/AL	81,55	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8				

a) En %mass d'atomes de V (en parenthèse : charge de V en 10<sup>2</sup>mmol de V/ m<sup>2</sup> de support), TMC: température de consommation maximale de H<sub>2</sub>.

### 3.1.2. Caractérisation des catalyseurs

#### 3.1.2.1. Diffractions des rayons X

La figure 3.1 montre les diffractogrammes DRX des supports oxydes métalliques. Dans le cas du matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AC), la phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  est seulement observée correspondant aux larges pics de diffraction à  $2\theta = 46$  et  $68^\circ$  [185]. Dans le cas du matériau  $\text{ZrO}_2$  (DC), les spectres de diffraction montrent que la poudre synthétisée est un mélange de phases monoclinique (m- $\text{ZrO}_2$ ) et tétragonale (t- $\text{ZrO}_2$ ). En effet, les diffractogrammes DRX montrent des pics de diffraction de forte intensité à  $2\theta = 28,2$  ;  $31,5$  ; et  $49,50^\circ$  dues à  $\text{ZrO}_2$  monoclinique (JCPDS file ; 37-1484) et des pics à  $2\theta = 30,2$  ;  $34,5$  ;  $50,7$  ;  $61,0^\circ$  correspondant à  $\text{ZrO}_2$  tétragonale (JCPDS file : 27-997) [186-188].

Dans le cas des supports BC et CC, 75Al-25Zr (BC) ou 25Al-75Zr (CC), de nouvelles larges pics sont observés à  $2\theta = 30,16$  ;  $50,65^\circ$  et  $60^\circ$ ) (leurs intensités croissent avec la quantité de Zr). Cela suggère, l'apparition de cristallites  $\text{ZrO}_2$  avec symétrie tétragonale.

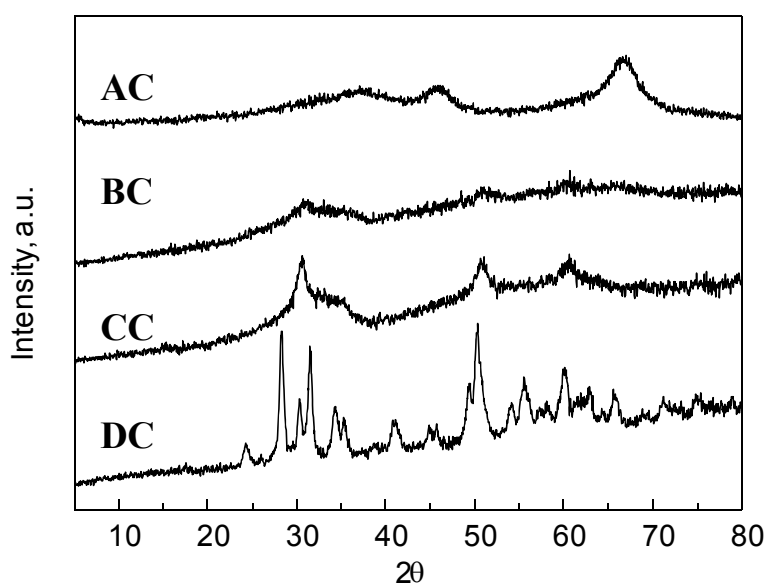


Figure.3.1. Diffractogrammes DRX des supports oxydes de métaux :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AC); 75Al25Zr (BC); 25Al75Zr (CC); et  $\text{ZrO}_2$  (DC).

La figure 3.2 montre les diffractogrammes DRX des catalyseurs oxyde de vanadium supporté avec différentes charges en V. Pour comparaison, il est aussi présenté les diffractogrammes DRX des supports oxydes métalliques correspondants.

Dans le cas des catalyseurs supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (série AC) (figure 3.2.a), on observe les pics caractéristiques de l'alumine (à  $2\theta = 68^\circ$ ) pour l'échantillon avec faible chargement en V ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 4V-AC). De nouveaux pics à  $2\theta = 15,3 ; 20,3 ; 26,2 ; 31,2 ; 34,3$  et  $47,3^\circ$ , sont aussi observés pour les échantillons avec une charge en V élevée (figure 3.2.a) (spectre 8AC et 12AC) attribués à la présence de  $\text{V}_2\text{O}_5$  orthorhombique (JCPDS : 41-1426) [189].

Dans le cas des catalyseurs supportés sur 75Al-25Zr (série BC) (figure 3.2.b), on peut observer la présence de larges pics de diffraction à  $2\theta = 30 ; 50,7 ; 61,1^\circ$ , attribués à  $\text{ZrO}_2$  tétragonale (t- $\text{ZrO}_2$ ) (JCPDS file : 79-1976). Cependant, on n'observe pas de pics dû à la présence de  $\text{V}_2\text{O}_5$  pour les catalyseurs avec des charges en V de 4 et 8 %mass, on observe beaucoup plus une structure amorphe.

Un comportement différent est observé pour les catalyseurs supportés sur 25Al-75Zr (série CC) (figure 3.2.c). En effet on observe des pics de diffraction à  $2\theta = 30 ; 50,7 ; 61,0^\circ$ , attribués à  $\text{ZrO}_2$  tétragonale t- $\text{ZrO}_2$  (JCPDS card N° 79-1976) [188]. En outre, on confirme dans ce cas la présence de cristallites de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans ces catalyseurs avec des chargements de V supérieurs à 4 %mass (pics à  $2\theta = 15,3 ; 20,3 ; 26,2 ; 31,2 ; 34,3$  et  $47,3^\circ$ ). Mais à 12%mass de V (12CC), la structure change car on observe une diminution drastique des pics DRX de  $\text{ZrO}_2$ , par contre ceux de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont observés, cela est expliqué par l'effet de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sur la structure du catalyseur préparé.

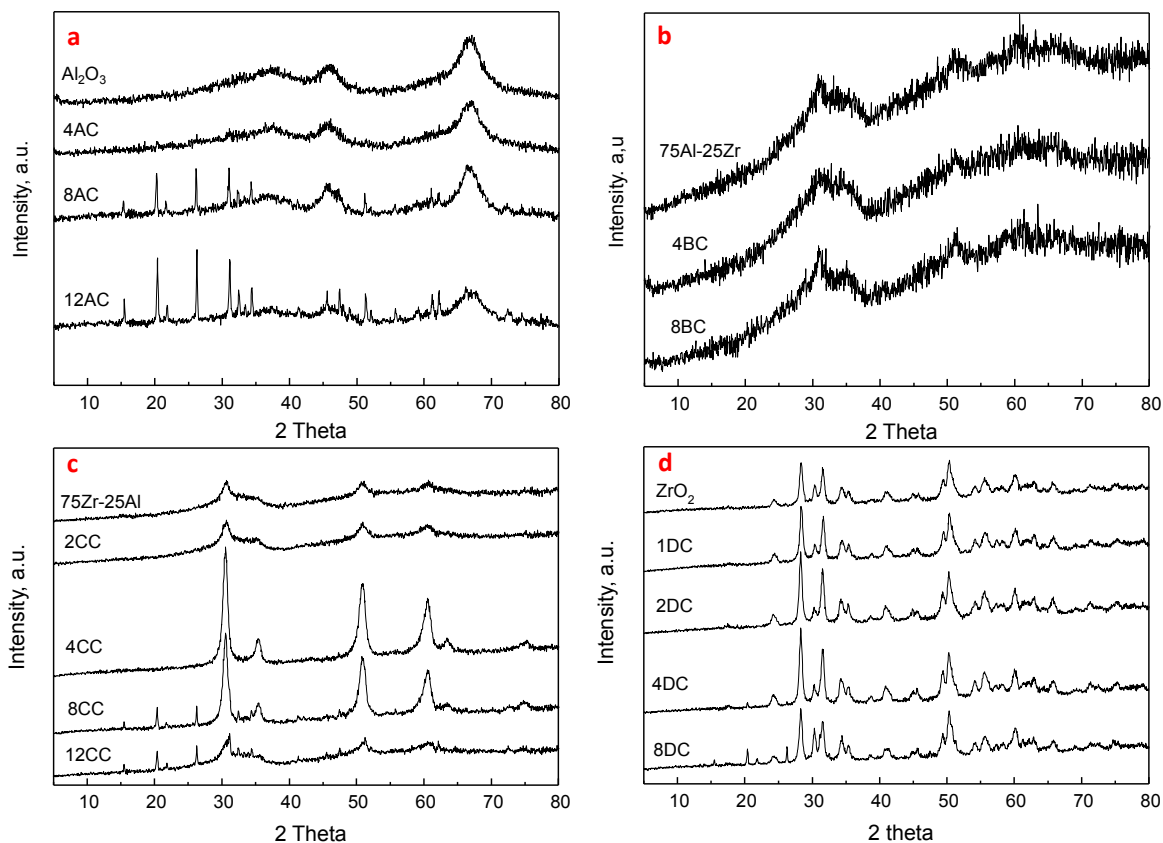


Figure 3.2. Diffractogrammes DRX des catalyseurs préparés par imprégnation humide variant la quantité du vanadium sur les différents supports : a) supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec des charges de 4%V (**4AC**), 8%V (**8AC**), 12%V (**12AC**); b) supporté sur 75Al-25Zr, avec des charges de 4%V (**4BC**), 8%V (**8BC**); c) supporté sur 25Al-75Zr, avec des charges de 2%V (**2CC**), 4%V (**4CC**), 8%V (**8CC**), 12%V (**12CC**); d) supporté sur  $\text{ZrO}_2$ , avec des charges de 1%V (**1DC**), 2%V (**2DC**), 4%V (**4DC**), 8%V (**8DC**), 12%V (**12DC**).

Les spectres DRX des catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur  $\text{ZrO}_2$  avec des chargements en V de 1, 2, 4 et 8 %mass sont présentés sur la figure 3.2.d. Pour comparaison les spectres DRX du support  $\text{ZrO}_2$  sont également présentés sur la même figure. Dans tout les cas, il peut être observé la présence à la fois de  $\text{ZrO}_2$  monoclinique et tétragonale. En outre,  $\text{V}_2\text{O}_5$  peut être identifié dans l'échantillon avec un chargement en V élevé, l'échantillon 8DC. Cependant, dans les échantillons avec faible chargement en V, la présence de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ne peut être correctement identifiée. D'autre part, il est bien connu que la phase  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  montre des pics caractéristiques à  $2\theta=16,20$  ;  $22,5$  (JCPDS file : 16-0422) [190]. En conséquence, la présence de cette phase, en tant que très faible ne peut être exclue dans l'échantillon 8DC.

### 3.1.2.2. La spectroscopie Raman

Il est difficile avec la DRX de confirmer avec précisions la présence de phases non-cristallines ainsi que la présence ou l'absence de cristallites  $V_2O_5$  avec une faible taille de cristaux. La spectroscopie Raman a été utilisée pour la caractérisation de ces types de catalyseurs car elle peut nous renseigner et répondre à ces interrogations [190-193]. En effet, l'apparition des bandes Raman à 141 ; 191 ; 281 ; 406 ; 529 ; 695 et 993  $cm^{-1}$  a prouvé de façon concluante la présence de cristallites  $V_2O_5$ , les deux dernières bandes sont associées à l'élongation de la liaison V-O et en déformation de V-O-V en mode vibrationnel dans les cristaux  $V_2O_5$  [193]. La figure 3.3 représente les spectres Raman des catalyseurs oxyde de vanadium supporté. Dans le cas des catalyseurs supportés sur  $Al_2O_3$  (figure 3.3.a), tous les spectres montrent la présence des bandes caractéristiques attribuées à  $V_2O_5$  994 ; 697 ; 702 ; 527 ; 404 ; 284 et 146  $cm^{-1}$ . Différents spectres Raman sont observés pour les échantillons supportés sur 75Al-25Zr (série BC) (figure 3.3.b). Ainsi, en plus des bandes à 994 ; 697 ; 702 ; 527 ; 404 ; 284 et 146  $cm^{-1}$ , attribuées à  $V_2O_5$ , de nouvelles bandes larges sont aussi observées à 900  $cm^{-1}$  et à 1020  $cm^{-1}$ . La première bande peut être attribuée aux espèces  $V^{5+}$  polymériques et la seconde bande aux espèces  $V^{5+}=O$  isolées [192,193]. En conséquence, la taille des cristaux de  $V_2O_5$  doit être faible (car ils ne sont pas observés par DRX) et la majorité des espèces V sont des espèces  $V^{5+}$  hautement dispersées. Sur la figure 3.3.c, les spectres Raman des catalyseurs supportés sur 25Al-75Zr (série nCC) suggèrent la présence majoritaire de  $V_2O_5$  pour les catalyseurs avec une charge en V supérieure à 2 %mass. Cependant, la bande large à 860  $cm^{-1}$  est observée pour les catalyseurs avec une charge en V de 2 %mass. En outre, seule cette dernière bande est observée sur les catalyseurs préparés avec 1 %mass de V. La bande à 860  $cm^{-1}$  a été observée précédemment dans les catalyseurs  $VO_x$  supportés [194] et a été attribuée aux vibrations V-O-V dans les structures polyvanadates.



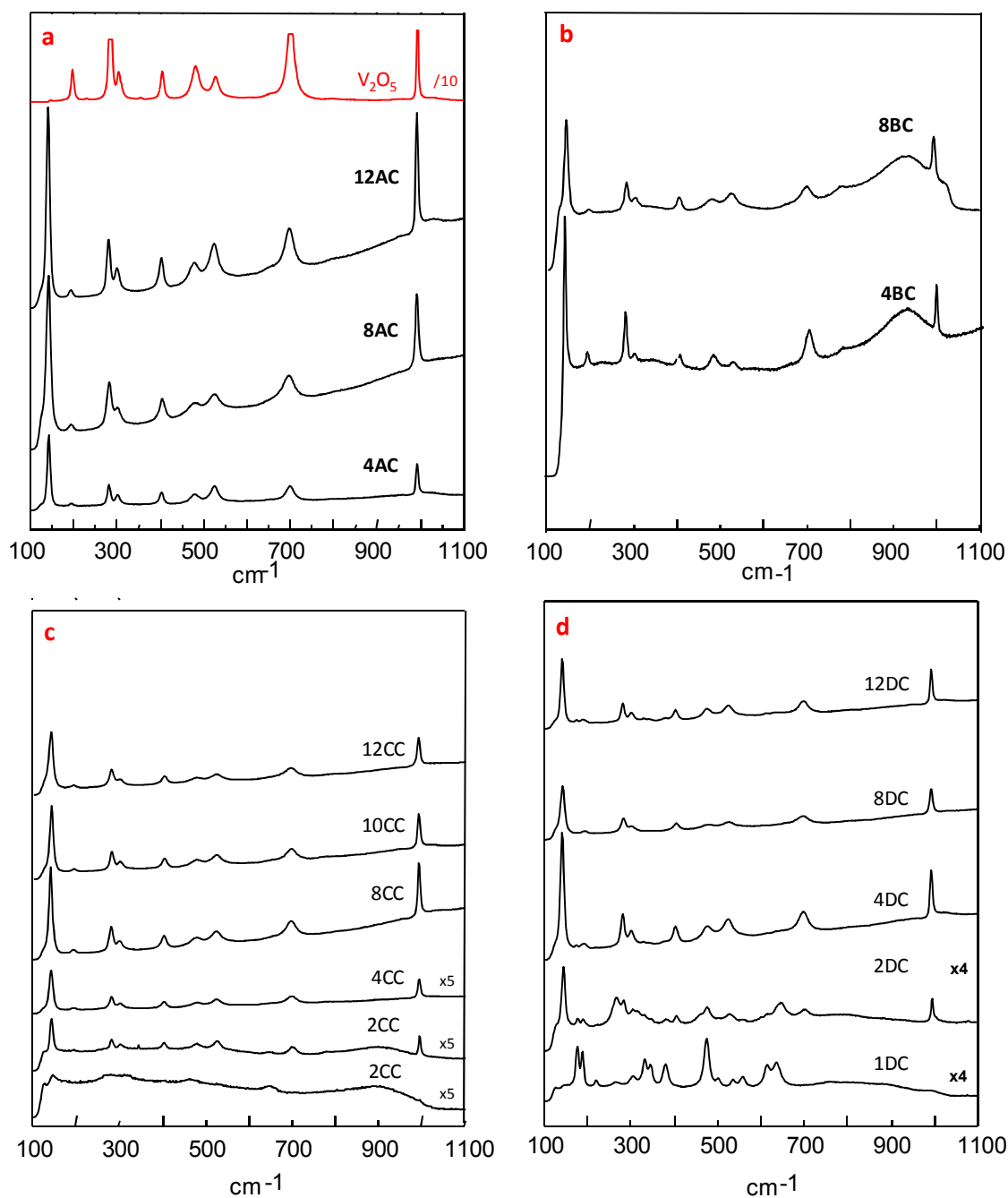


Figure 3.3. Spectres Raman des 4 séries de catalyseurs préparés par imprégnation humide variant la quantité du vanadium sur les différents supports : a) supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec des charges de 4%V (**4AC**), 8%V (**8AC**), 12%V (**12AC**); b) supporté sur 75Al25Zr, avec des charges de 4%V (**4BC**), 8%V (**8BC**); c) supporté sur 25Al75Zr, avec des charges de 2%V (**2CC**), 4%V (**4CC**), 8%V (**8CC**), 12%V (**12CC**); d) supporté sur  $\text{ZrO}_2$ , avec des charges de 1%V (**1DC**), 2%V (**2DC**), 4%V (**4DC**), 8%V (**8DC**), 12%V (**12DC**).

Les spectres Raman des catalyseurs supportés sur  $\text{ZrO}_2$  (série DC) (Figure.3.3.d) présentent plusieurs bandes dont certaines sont aussi observées dans le support sans vanadium.

Le spectre Raman de  $ZrO_2$  pure montre la présence de bandes à 175 ; 190 et 477  $cm^{-1}$  attribuées à m- $ZrO_2$  et des bandes à 263 ; 330 ; 472 ; 552 et 640  $cm^{-1}$  attribuées à t- $ZrO_2$  [195]. Ces résultats sont en accord à ceux précédemment reportés pour les catalyseurs  $V_2O_5/ZrO_2$  [196, 197] ; dans lesquels le spectre Raman du catalyseur supporté 4%  $V_2O_5/ZrO_2$  (avec 8,1V/nm<sup>2</sup>) contient des bandes des espèces  $VO_4$  par déshydratation de la surface à 1035 et 935  $cm^{-1}$  découlant des bandes V=O terminale et du pont V-O-Zr respectivement. De même que la présence de bandes à 860  $cm^{-1}$  attribuées aux vibrations V-O-V dans les structures poly-vanadates [194]. Les bandes Raman à 630 ; 552 ; 528 ; 470 ; 375 et 330  $cm^{-1}$  sont caractéristiques des cristaux  $ZrO_2$  monoclinique [195]. Des bandes de vibration de surface  $VO_4$  à 1035 et 935/900  $cm^{-1}$  sont aussi présentes dans les spectres Raman des échantillons supportés sur 75Al-25Zr révélant la présence des liaisons ponts V-O-V. On note la présence possible de larges bandes à 580 et 800  $cm^{-1}$  attribués à des espèces de V polymérisées, et dans lesquelles la bande V-O-support s'étend jusqu'à 900  $cm^{-1}$  [196]. La figure 3.3.bis montre les spectres Raman des échantillons préparés sur  $Al_2O_3$  commerciale.

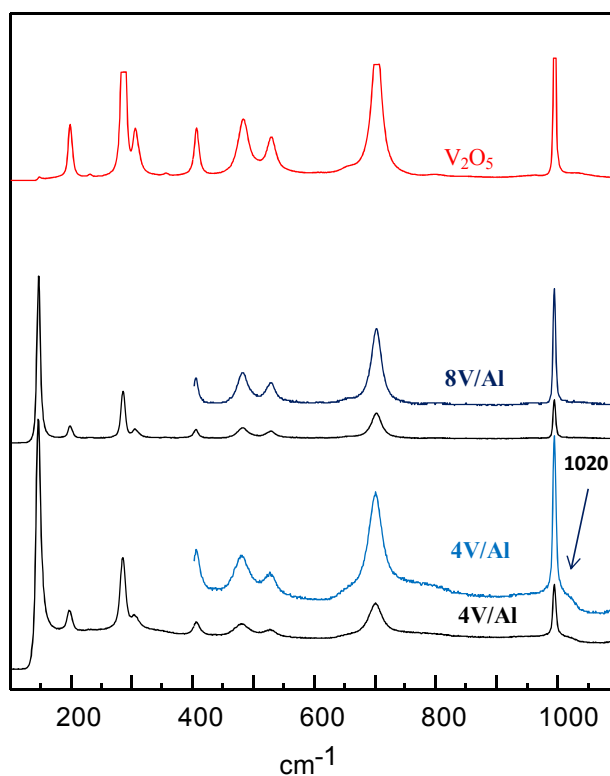


Figure 3.3. (bis). Spectres Raman des catalyseurs préparés par imprégnation humide sur alumine commerciale, variant la quantité de vanadium a) supporté sur alumine commerciale  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , avec des charges de 4%V (4V/AL), 8%V (8V/AL).

Il apparait clairement des bandes correspondantes de  $V_2O_5$  sur tous les échantillons. En outre, une bande à  $1020\text{ cm}^{-1}$  est aussi observée pour l'échantillon 4V/AL. Cela peut être dû à l'interaction avec le support qui conduit à la présence de liaisons  $V=O$  isolées espèces  $V^{5+}$  isolées. La différence importante entre 4V/AL et 8V/AL, est la présence des espèces isolées dans le premier cas.

### 3.1.2.3 La réduction en température programmée (RTP- $H_2$ )

Les profils de RTP  $-H_2$  des catalyseurs supportés avec un chargement en V de 8 %mass d'atomes de vanadium, les échantillons 8AC, 8BC, 8CC, 8DC, sont présentés sur la figure 3.4.

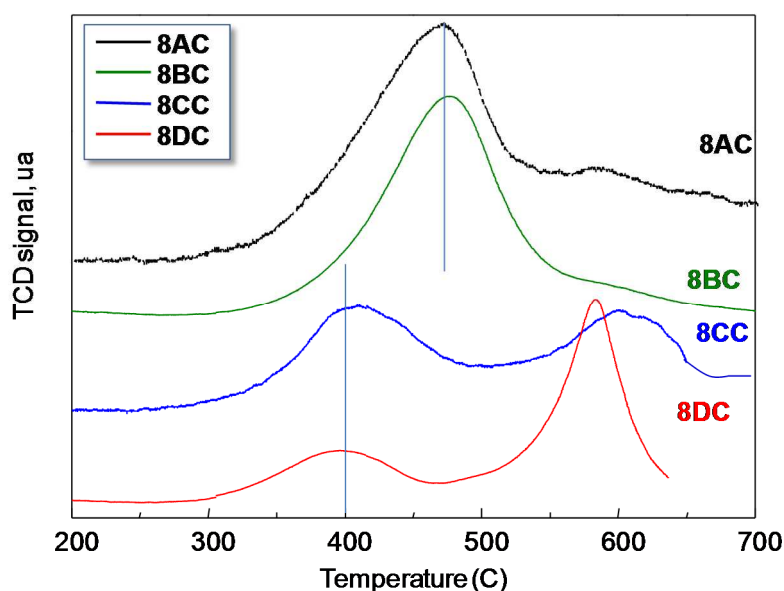


Figure 3.4. Les profils de RTP- $H_2$  des catalyseurs supportés avec une charge en V de 8 %mass

Les échantillons 8AC et 8BC montrent un large pic unique de réduction à  $480^\circ\text{C}$ , tandis-que les échantillons 8CC et 8DC présentent deux réductions : i) un premier pic à  $400^\circ\text{C}$ , ii) un second pic à  $580^\circ\text{C}$  (échantillon 8DC) et  $600^\circ\text{C}$  (échantillon 8CC). Ces résultats suggèrent que les échantillons 8CC et 8DC présentent une partie des atomes V avec une réductibilité supérieure à celles observées pour les échantillons 8AC et 8BC. D'autre part, la figure 3.5 présente les profils de TPR- $H_2$  des catalyseurs supportés sur  $Al_2O_3$  (figure 3.5.a) et sur  $75Al_2O_3-25ZrO_2$  (figure 3.5.b) avec 4 et 8 %mass de V respectivement. De même que la figure 3.6 montre les profils RTP- $H_2$  des catalyseurs vanadium supportés sur  $25Al_2O_3-75ZrO_2$  (figure 3.6.a) et  $ZrO_2$  (figure 3.6.b). Le tableau 3.2 présente aussi en termes de TMC

(température maximale de la consommation d'hydrogène), la quantité de H<sub>2</sub> impliquée dans la réduction au poids (mmolH<sub>2</sub>/gcat) ou à la surface spécifique des catalyseurs (mmolH<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>)

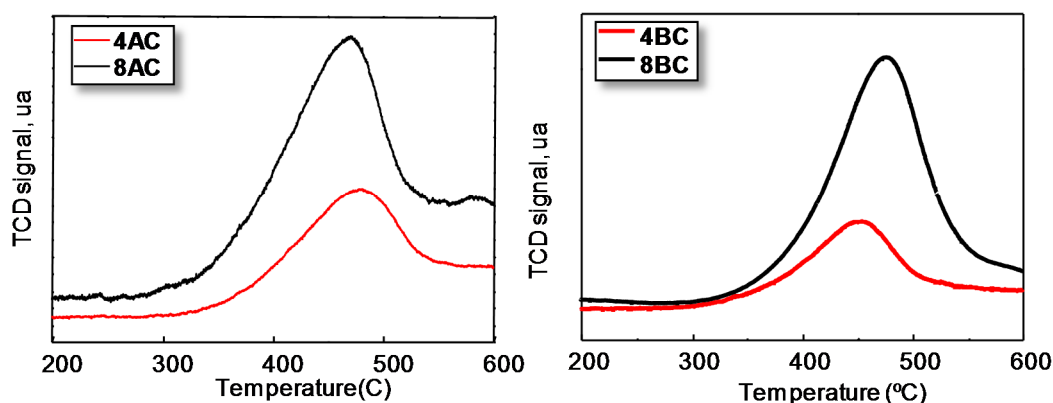


Figure 3.5. Les profils RTP-H<sub>2</sub> des catalyseurs supportés préparés par imprégnation humide variant la quantité de vanadium sur les différents supports : a) Supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des charges de 4%mass V (**4AC**), 8%mass V (**8AC**) et 12%mass V (**12AC**); b) Supporté sur 75Al25Zr avec des charges de 4%mass V (**4BC**) et 8%mass (**8BC**).

En général, l'absorption totale de H<sub>2</sub> croît lorsqu'on augmente la charge en V. Cela suggère que tous les atomes V sont impliqués dans les expériences de RTP. Cependant, des différences importantes sont observées en fonction du support utilisé. Ainsi, un seul pic est observé dans le cas des séries AC et BC (figure 3.5) tandis-que deux pics sont observés dans le cas des séries CC et DC (figure 3.6).

Il existe donc un seul type d'espèces V dans le cas des séries AC et BC. Par contre, deux espèces différentes de V peuvent être proposées pour les échantillons des séries CC et DC. Il faut remarquer que l'intensité de l'unique pic est proportionnelle au chargement en V et la température de réduction maximale est similaire dans les deux séries AC et BC. Pour cette raison, ces catalyseurs présentent des espèces V similaires avec l'interaction principale correspondant aux ponts V-O-AL. Des résultats et conclusions similaires ont été précédemment reportés pour les catalyseurs vanadium supporté sur alumine [191].

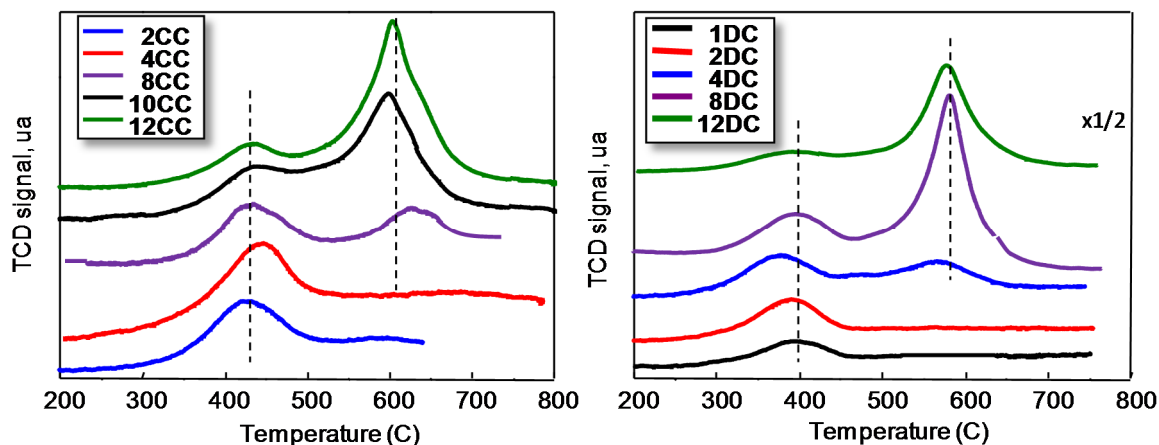


Figure 3.6. Les Profils RTP-H<sub>2</sub> des catalyseurs supportés préparés par imprégnation humide variant la quantité de vanadium sur différents supports : a) Supporté sur 25Al75Zr avec des charges de V de 2%mass (2CC), 4%mass (4CC), 8%mass (8CC) et 12%mass(12CC); b) Supporté sur ZrO<sub>2</sub> avec des charges de 1% mass (1DC), 2%mass (2DC), 4%mass (4DC), 8%mass (8DC) et 12%mass(12DC).

D'autre part, dans les deux séries CC et DC, on observe deux pics (figure. 3.6) ; i) un pic de réduction (à 400°C), pour lequel l'intensité croît avec la charge en V jusqu'à 8 %mass ; ii) un second pic de réduction à 600°C, dans lequel l'intensité croît considérablement pour les échantillons avec une charge en V plus de 4 %mass. Le premier type d'échantillons devrait être lié au V sur la surface des catalyseurs. Les espèces oxygénées avec faible réductibilité pourraient être liées avec les atomes dans la masse des catalyseurs, probablement ayant migré de la surface à la masse durant l'étape de calcination.

Afin de comparer les catalyseurs supportés sur alumine synthétisée Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AC) et  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial (AL), nous avons comparé les profils RTP-H<sub>2</sub> des catalyseurs supportés sur ces deux aluminas synthétisée (4AC) et commercial (4V/AL). Les profils RTP-H<sub>2</sub> correspondant sont montrés sur la figure 3.7. La température de début de réduction dans le cas de l'échantillon 4V/AL est plus faible que dans le cas de l'échantillon 4 AC. Cela pourrait suggérer des différences dans la réductibilité et probablement dans la réactivité des atomes de V et pourrait être également attribué à la présence d'atomes V dans la (sous-surface) probablement durant l'étape de calcination.

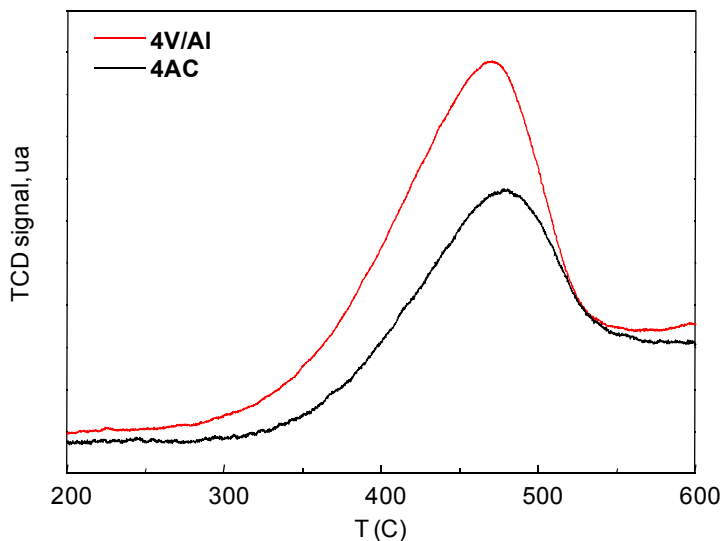


Figure 3.7. Les Profils RTP-H<sub>2</sub> des catalyseurs supportés avec une charge en V de 4%mass utilisant les supports : synthétisé (**4AC**) et commercial (**4V/Al**).

#### 3.1.2.4. La Désorption en température programmée d'ammoniac (DTP-NH<sub>3</sub>)

La figure 3.8 montre comparativement les résultats de DTP-NH<sub>3</sub> obtenus avec quelques échantillons de catalyseurs. Dans le cas des catalyseurs supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig.3.8.d), trois différentes régions sont observées aux températures de désorption de 205, 277 et 350°C. La température de désorption la plus basse 205°C est en relation avec les sites acides faibles, l'intensité décroît lorsqu'on augmente la charge du vanadium. En conséquence, cela pourrait être principalement en relation avec les sites acides exposés de la surface du support.

Aux températures de désorption de 277 et 350°C, l'intensité la plus élevée est observée pour l'échantillon 8AC, et la plus faible est observée pour l'échantillon 12AC. Ainsi, ces sites acides devraient être principalement reliés aux espèces V dispersées, tandis que la présence de cristallites V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> plus important sur 12 AC devrait favoriser relativement un faible nombre de sites acides. D'autre part, la densité acide décroît selon la tendance suivante : 8AC > 4AC > 12AC [191].

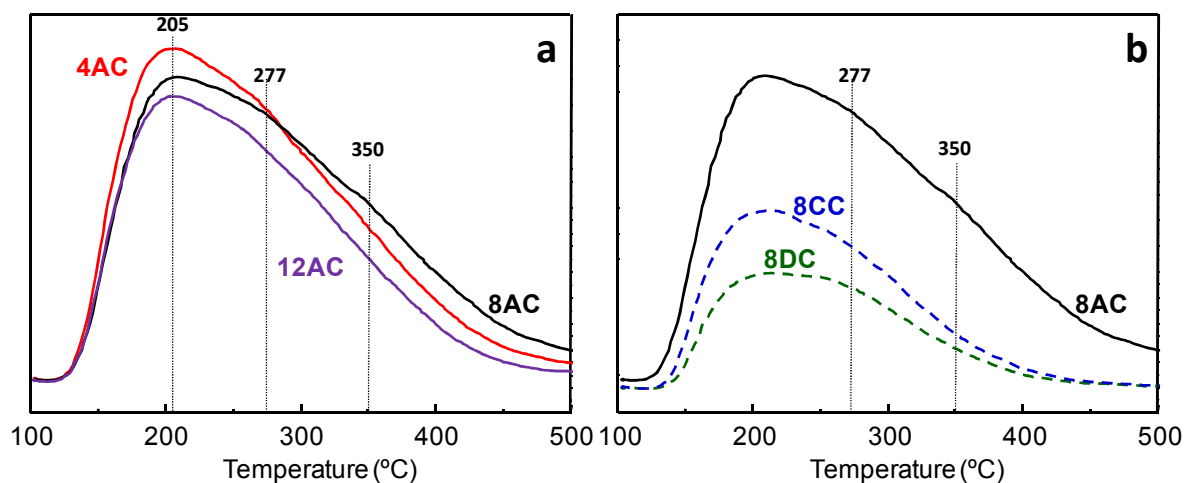


Figure 3.8. Les Profils DTP-NH<sub>3</sub> des catalyseurs: a) supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des charges en V de 4 %mass V (**4AC**), 8%mass V (**8AC**) et 12%mass (**12AC**); b) supportés avec une charge en V de 8 %mass, utilisant différents supports : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (échantillon **8BC**); 25Al-75Zr (échantillon **8CC**) et ZrO<sub>2</sub> avec (l'échantillon **8DC**).

Il a été proposé que le nombre de sites d'acide de Lewis de la surface des catalyseurs VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dans notre cas ceux liés au premier pic de désorption dans l'analyse TPD-NH<sub>3</sub>, proviennent principalement des sites d'alumine exposés [192]. De plus, les sites acides de Bronsted de surface ne sont pas détectés pour une charge en V inférieure à celle correspondant théoriquement approximativement à la moitié de la monocouche des espèces de vanadium de surface sur l'alumine.

Ces sites acides de Brønsted ( dans notre cas reliés au second et troisième pics de désorption dans la DTP-NH<sub>3</sub>) sont généralement observés dans les catalyseurs avec une charge en V supérieure à la moitié de celle correspondante à la monocouche théorique, leur concentration est maximale pour les échantillons avec une charge en V similaire à celle exigée pour formé une monocouche (dans notre cas l'échantillon 8AC présentant une charge en V intermédiaire) il montre la densité la plus élevée et la force la plus élevée des sites acides. Cependant, les catalyseurs avec une charge en V élevée, présentant des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallins, montrent un nombre plus faible de sites acides de Bronsted. En effet, les nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pourraient couvrir une partie des espèces VO<sub>x</sub> de surface. Ces hypothèses sont en accord avec ceux présentés ici dans lesquels l'échantillon 12AC montre un nombre de sites plus faible que celui de l'échantillon 8AC.

Pour une meilleure comparaison, les résultats de DTP-NH<sub>3</sub> pour les catalyseurs présentant une charge en V de 8 %mass sont représentés sur la (figure 3.8.b). On note que le nombre de sites acides décroît lorsqu'on augmente la quantité de Zr dans le support. Ainsi, l'échantillon supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8AC) montre la quantité la plus élevée de sites acides, tandis-que l'échantillon supporté sur ZrO<sub>2</sub> (8DC) présente la faible adsorption de l'ammoniac, la faible quantité de sites acides. En outre, les sites reliés à la température de désorption élevée (350°C) sont très claires dans le cas de l'échantillon 8AC, mais ils sont pratiquement non observés dans le cas des échantillons 8CC et 8DC.



### 3.2. Résultats des tests catalytiques de la DHO de l'éthane

La figure 3.9 montre la variation de la conversion de l'éthane en fonction de la température de réaction dans l'intervalle de température de 400-550°C ; dans l'ODH de l'éthane et sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté : a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (série AC) ; b)  $75\text{Al}25\text{Zr}$  (série BC) ; c)  $25\text{Al}75\text{Zr}$  (série CC) ou d)  $\text{ZrO}_2$  (série DC).

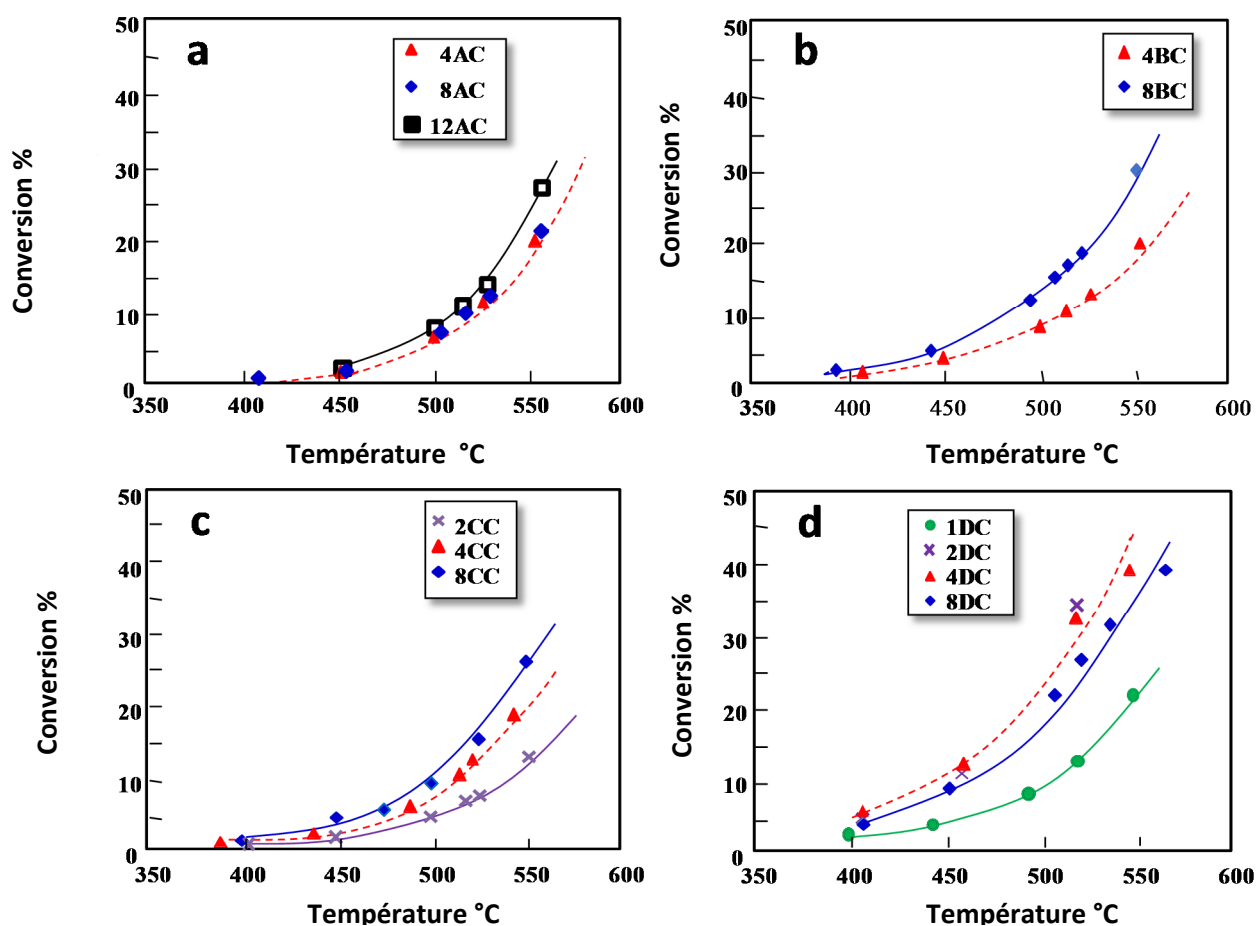


Figure 3.9. Variation de la conversion de l'éthane en fonction de la température de réaction des catalyseurs: a) supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec des charges de 4%V (4AC), 8%V (8AC), 12%V (12AC); b) supportés sur  $75\text{Al}25\text{Zr}$ , avec des charges de 4%V (4BC), 8%V (8BC); c) supportés sur  $25\text{Al}75\text{Zr}$ , avec des charges de 2%V (2CC), 4%V (4CC), 8%V (8CC), 12%V (12CC); d) supportés sur  $\text{ZrO}_2$ , avec des charges de 1%V (1DC), 2%V (2DC), 4%V (4DC), 8%V (8DC), 12%V (12DC). Les conditions de réaction :  $W/F=50 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{-1}$  et un rapport molaire  $\text{C}_2/\text{O}_2/\text{He}$  de 4/8/88.

En général, la conversion de l'éthane croît lorsqu'on augmente la température de réaction pour tous les catalyseurs étudiés. On note également que la conversion de l'éthane croît avec l'augmentation de la charge en V. Cet effet dépend en fait énormément de la nature du support. Ainsi, dans le cas des catalyseurs supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , on ne note pas des différences importantes entre les échantillons 4AC et 8AC. Cet effet que l'on discutera plus en détail ultérieurement peut être expliqué par le fait qu'une partie de l'oxyde de vanadium est incorporée dans la masse ; et/ou que la taille des cristallites  $\text{V}_2\text{O}_5$  croît avec l'augmentation de la charge en V (indiquant une faible dispersion des atomes V avec l'augmentation de la charge en V).

Dans le cas des catalyseurs supportés sur  $\text{ZrO}_2$ , l'activité catalytique la plus élevée est observée pour l'échantillon 4DC, comparativement à l'échantillon 8DC, le changement dans l'activité catalytique peut être relié à la formation de composés V-Zr-O et la présence d'espèces V dans la masse du catalyseur pour des charges en V supérieures à 4%. De plus et de part la faible surface spécifique de  $\text{ZrO}_2$ , une grande dispersion des atomes V est favorisée par une faible charge. Comparé aux catalyseurs supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les catalyseurs supportés sur  $\text{ZrO}_2$  sont plus actifs.

D'autre part, et pour tous les catalyseurs étudiés les principaux produits de réaction sont l'éthylène, le CO et le  $\text{CO}_2$ . La figure 3.10 présente la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane sur les catalyseurs vanadium supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4AC, 8AC et 12AC), sur  $75\text{Al}_2\text{O}_3/25\text{ZrO}_2$  (4BC et 8BC), sur  $25\text{Al}_2\text{O}_3/75\text{ZrO}_2$  (2CC, 4CC, 8CC, 10CC et 12CC) et sur  $\text{ZrO}_2$  (1DC, 2DC, 4DC, 8DC et 12DC).

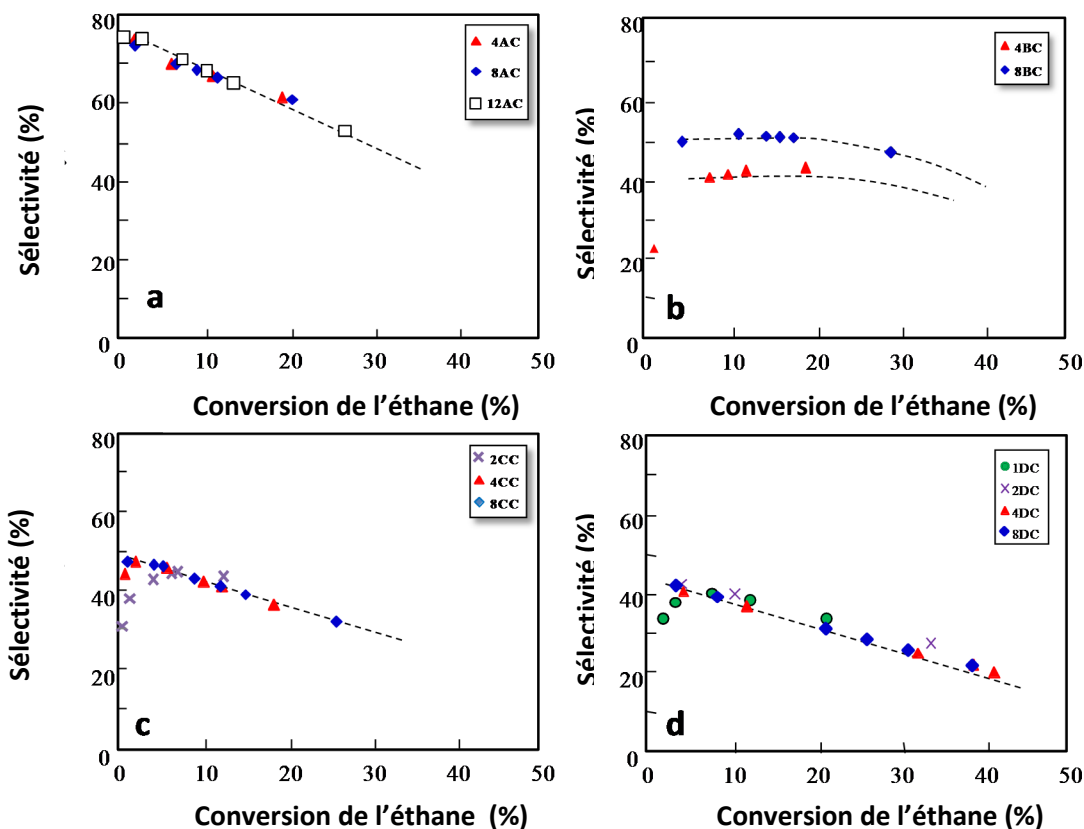


Figure 3.10. Variation de la sélectivité en éthylène en fonction de la conversion de l'éthane pour les catalyseurs : a) Supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec des charges de 4%V (**4AC**), 8%V (**8AC**), 12%V (**12AC**); b) Supportés sur 75Al25Zr, avec des charges de 4%V (**4BC**), 8%V (**8BC**); c) Supportés sur 25Al75Zr, avec des charges de 2%V (**2CC**), 4%V (**4CC**), 8%V (**8CC**), 12%V (**12CC**); d) Supportés sur  $\text{ZrO}_2$ , avec des charges de 1%V (**1DC**), 2%V (**2DC**), 4%V (**4DC**), 8%V (**8DC**), 12%V (**12DC**). Les conditions de réaction :  $W/F=50 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_6})^{-1}$  et un rapport molaire  $\text{C}_2/\text{O}_2/\text{He}$  de 4/8/88.

De façon générale et pour tous les catalyseurs, la sélectivité en éthylène décroît lorsque la conversion de l'éthane augmente suggérant que l'éthylène est partiellement transformé en oxyde de carbone) lorsque l'on travaille à des niveaux de conversions d'éthane élevés.

En général, pour chaque série de catalyseurs, il n'est pas observé une influence énorme du chargement en V sur la sélectivité en éthylène, sauf dans le cas de la série BC où il est observé des différences entre l'échantillon 4BC (avec une sélectivité en éthylène de 40%) et 8BC (avec une sélectivité en éthylène de 50%). En outre, il est aussi observé que la sélectivité

dépend énormément du type du support. Ainsi, la sélectivité en éthylène décroît dans l'ordre (entre parenthèses la sélectivité en éthylène à la conversion de l'éthane de 20%) :  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (60%) >  $\text{VO}_x/(75\text{Al}25\text{Zr})$  (40-50%) >  $\text{VO}_x/(25\text{Al}75\text{Zr})$  (37%) >  $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2$  (30%).

Selon ces résultats, les catalyseurs supportés sur alumine sont les plus sélectifs, tandis que les catalyseurs supportés sur  $\text{ZrO}_2$  sont les moins sélectifs. En outre, il existe un parallélisme entre la sélectivité en éthylène et la quantité de l'aluminium dans le support : la sélectivité en éthylène décroît lorsqu'on augmente la quantité de Zr dans le support.

En plus de l'éthylène, CO et  $\text{CO}_2$  sont aussi observés dans les produits de réaction. La figure 3.11 montre la variation de la sélectivité de CO et  $\text{CO}_2$  en fonction de la conversion de l'éthane pour les catalyseurs supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 3.11.a) ;  $75\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{ZrO}_2$  (figure 3.11.b) ;  $25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}75\text{ZrO}_2$  (figure 3.11.c) ou  $\text{ZrO}_2$  (figure 3.11.d). Il est observé que la sélectivité à la fois de CO et  $\text{CO}_2$  dépend énormément du niveau de conversion de l'éthane mais aussi des caractéristiques du catalyseur supporté. Dans tous les cas, la sélectivité en CO est plus élevée que la sélectivité en  $\text{CO}_2$ . Elle augmente lorsque la conversion de l'éthane augmente. Cependant, la sélectivité en  $\text{CO}_2$  est pratiquement non influencée par la conversion de l'éthane.

D'autre part, une faible influence sur la formation de CO et  $\text{CO}_2$  avec la charge en V est observée pour les catalyseurs supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 3.11.a, série AC) ou  $(25\text{Al}_2\text{O}_3\text{75ZrO}_2)$  (figure 3.11.c, série CC). Toutefois, des différences importantes dans la formation de CO et/ou  $\text{CO}_2$  avec la charge en V sont observées pour les catalyseurs supportés sur  $75\text{Al}_2\text{O}_3\text{/}25\text{ZrO}_2$  (figure 3.10.b, série BC) et  $\text{ZrO}_2$  (figure.3.10.d, série DC).

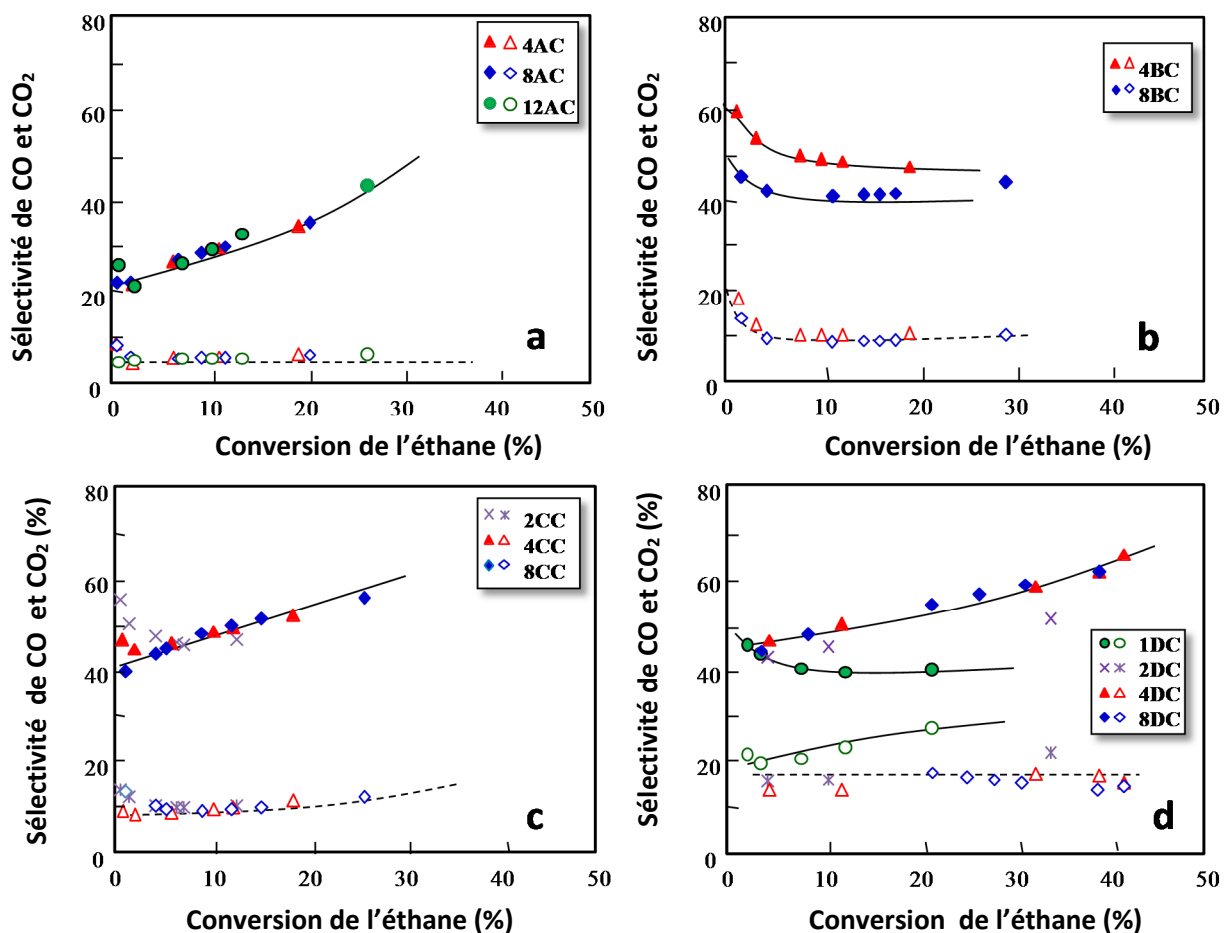


Figure 3.11. Variation de la sélectivité en CO (symboles pleins) et CO<sub>2</sub> (symboles vides) en fonction la conversion de l'éthane durant l'ODH de l'éthane sur les catalyseurs contenant V : a) Supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec des charges de 4%V (4AC), 8%V (8AC), 12%V (12AC); b) Supportés sur 75Al-25Zr, avec des charges de 4%V (4BC), 8%V (8BC); c) Supportés sur 25Al-75Zr, avec des charges de 2%V (2CC), 4%V (4CC), 8%V (8CC), 12%V (12CC); d) Supportés sur ZrO<sub>2</sub>, avec des charges de 1%V (1DC), 2%V (2DC), 4%V (4DC), 8%V (8DC), 12%V (12DC). Les conditions de réaction : W/F=50 g<sub>cat</sub> h mol<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub><sup>-1</sup> et un rapport molaire C<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/He de 4/8/88.

Ce comportement peut être plus facilement visualisé lorsqu'on compare l'évolution de la sélectivité des principaux produits de réaction avec la conversion de l'éthane. Ainsi, et pour une meilleure lecture de résultats, la figure 3.12 représente la variation de la sélectivité en éthylène, CO et CO<sub>2</sub> en fonction de la conversion de l'éthane pour les échantillons supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (série AC).

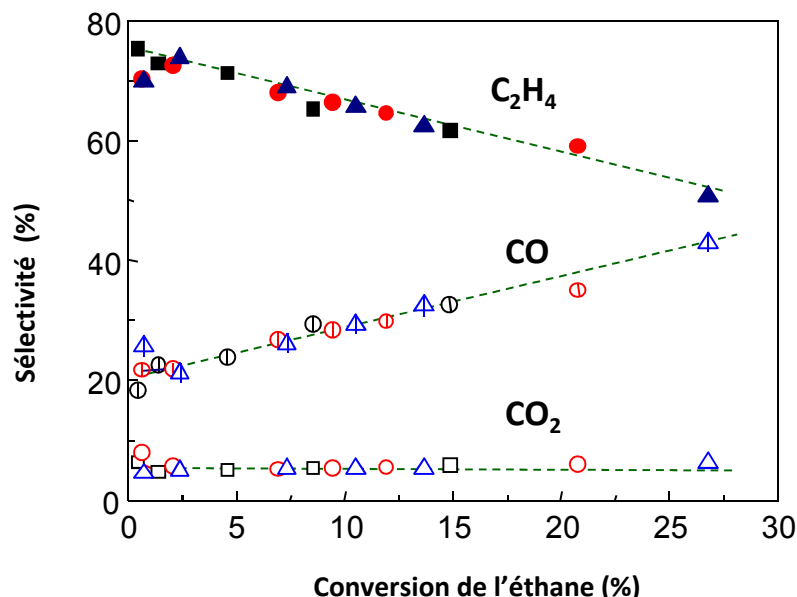


Figure 3.12. Variation de la sélectivité en éthylène (symboles pleins), CO (symboles marqués) et CO<sub>2</sub> (symboles vides) en fonction de la conversion de l'éthane durant l'ODH de l'éthane sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des charges en V de : 4%mass (carré) 8%mass (cercles) et 12%mass (triangles) d'atomes V. Les conditions de réaction : W/F=50 g<sub>Cat</sub> h mol<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub><sup>-1</sup> et un rapport molaire C<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/He de 4/8/88 dans le domaine de température 400-550°C.

En dépit du nombre important de publications dédiées à l'étude des propriétés catalytiques de différents matériaux, peu d'entre eux s'intéressent à l'aspect cinétique des réactions de DHO [91, 198]. En accord, avec les résultats catalytiques obtenus sur plusieurs systèmes catalytiques, un chemin réactionnel simplifié, avec réaction parallèles et consécutives, peut être suggéré (schéma 1) dans lequel K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> et K<sub>3</sub> sont les constantes cinétiques. Dans ce chemin réactionnel, la sélectivité initiale en oléfine (aux faibles conversions de l'alcane) sera reliée au rapport K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> tandis qu'à des niveaux de conversion d'alcane élevés, la sélectivité en oléfines sera associée au rapport K<sub>1</sub>/ (K<sub>1</sub>+K<sub>2</sub>), selon le schéma 3.1.

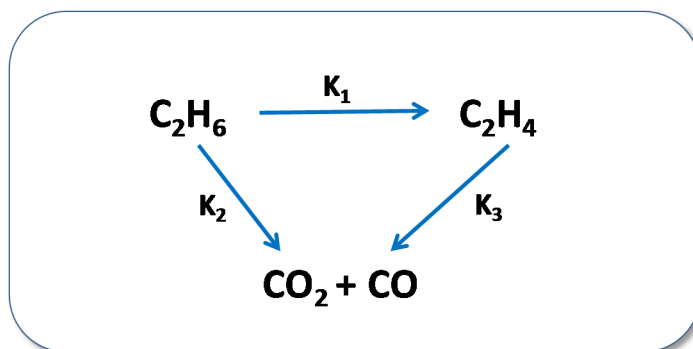


Schéma 3.1. Chemin réactionnel de la déshydrogénation oxydative sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté

Dans notre cas il est possible de proposer un chemin réactionnel plus adéquat dans lequel la principale formation à la fois de CO et CO<sub>2</sub> peut être directement attribuée aux différentes étapes de la réaction. En fait, la sélectivité en éthylène diminue et la sélectivité en CO augmente lorsque la conversion de l'éthane augmente.

Cependant, la sélectivité en CO<sub>2</sub> reste pratiquement constante dans le domaine étudié de la conversion de l'éthane. En conséquence, le chemin réactionnel pour la déshydrogénation oxydative de l'éthane peut être résumé par le schéma 3.2. De cette façon, CO est principalement formé à partir de l'éthylène par réaction consécutive, tandis que CO<sub>2</sub> est principalement formé par réaction parallèle à partir de l'éthane. De plus, la formation de CO directement à partir de l'éthane ou le CO<sub>2</sub> par réaction consécutive à partir de l'éthylène, bien que minoritaire, ne peut être complètement exclue.

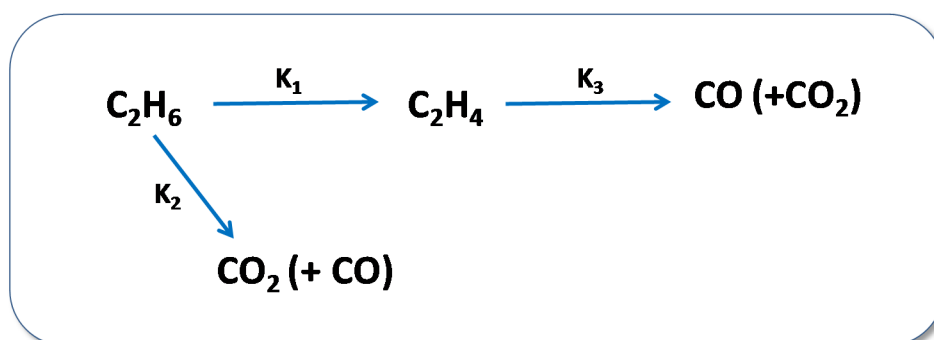


Schéma 3.2. Chemin réactionnel de la déshydrogénation oxydative sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté.

Tenant compte des résultats présentés dans la figure 3.11 et la figure 3.12. On peut conclure un comportement similaire pour le reste des systèmes catalytiques étudiés, bien qu'il existe des différences claires dans la sélectivité en produits de la réaction dépendant du système catalytique mis en jeu. Ces différences correspondent à l'efficacité supérieure/inférieure à la fois à la formation de l'éthylène (le rapport entre  $K_1$  et  $K_2$ ) et la dégradation de l'éthylène (le rapport entre  $K_2$  et  $K_3$ ).

La figure 3.13 résume les résultats catalytiques en termes de conversion de l'éthane, de rendement et de la sélectivité en éthylène à 517°C en fonction de la charge en V et pour les différentes séries de catalyseurs étudiés. Les catalyseurs supportés sur  $Al_2O_3$  sont ceux présentant la sélectivité élevée en éthylène, tandis que les catalyseurs supportés sur  $ZrO_2$  présentant la plus faible sélectivité en éthylène. En outre, une influence différente de la charge en V sur la performance catalytique est aussi observée dépendant du type du support. Ainsi, sur les catalyseurs supportés sur  $Al_2O_3$  on n'observe pas de changement dans la sélectivité en éthylène avec la charge en V. En outre, le rendement de l'éthylène croît légèrement avec la charge en V allant dans le même sens que la conversion de l'éthane. Pour les restes des catalyseurs, la sélectivité en éthylène décroît lorsque l'on augmente la charge en V. L'apparition de  $V_2O_5$  devrait être que partiellement responsable de ce comportement. La formation probable de l'oxyde mixte V-Zr-O pourrait aussi avoir une influence négative sur la sélectivité en éthylène. A ce titre il est important de comparer la variation de la sélectivité en CO et  $CO_2$  sur ces catalyseurs (voir figures 3.11 et 3.12).



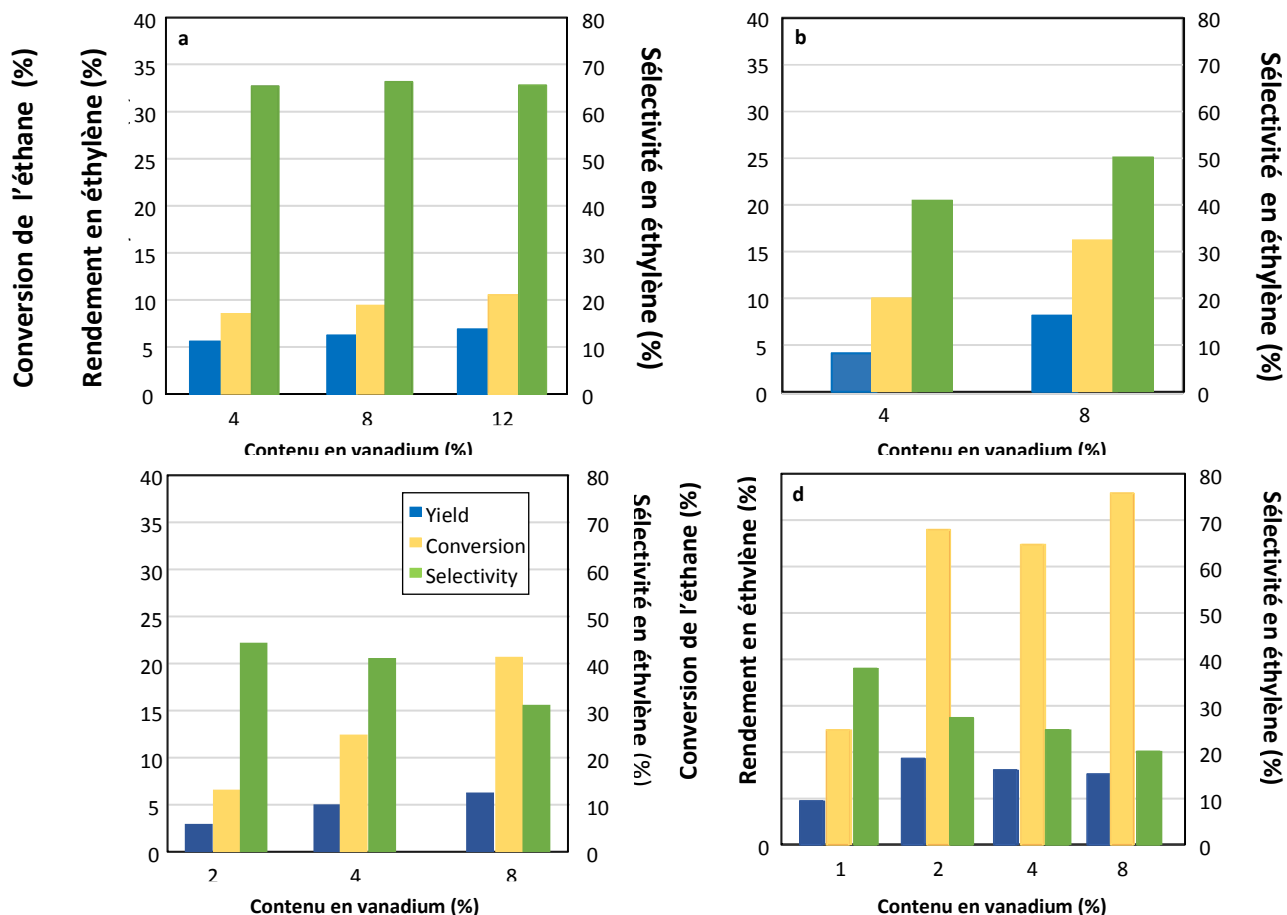


Figure 3.13. Variation de la conversion de l'éthane, la sélectivité en éthylène et le rendement en éthylène lorsque l'on augmente la quantité du vanadium pour une température de réaction de 517°C : a) Catalyseurs supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) Catalyseurs supportés sur 75Al-25Zr; c) Catalyseurs supportés sur 25Al-75Zr; d) Catalyseurs supportés sur ZrO<sub>2</sub>.

Ainsi, pour de faibles conversions de l'éthane, la sélectivité en CO<sub>2</sub> augmente de 5%, pour (la série AC), à 10% pour (les séries BC et CC) et à 18% (pour la série DC). Cet effet pourrait être relié au rôle du support dans cette réaction : l'alumine apparaît avoir une très faible activité pour la combustion de l'éthane par rapport à ZrO<sub>2</sub>. En outre, et puisque les principales espèces V sont similaires sur tous ces catalyseurs (à l'exception de la série DC) quand la charge de V est faible, le rôle du support dans la combustion de l'éthylène doit être aussi pris en compte. En conséquence, et dans le but d'améliorer le comportement catalytique, nous avons besoin d'avoir un support inerte en vue d'éviter à la fois la combustion de l'éthane et la dégradation de l'éthylène.

La figure 3.14 compare la conversion de l'éthane et la sélectivité en éthylène des catalyseurs supportés avec des quantités similaires d'atomes V (par unité de surface

spécifique) soit pour les catalyseurs 12AC, 4CC, et 2DC, avec un chargement en V respectivement de  $1,61 \cdot 10^{-2}$ ;  $1,57 \cdot 10^{-2}$  et  $1,13 \cdot 10^{-2}$  mmol V m<sup>-2</sup>. L'activité croît et la sélectivité décroît lorsqu'on augmente le contenu de Zr du support suggérant que les ponts V-O-Zr sont plus actifs mais moins sélectifs que les ponts V-O-Al correspondants.

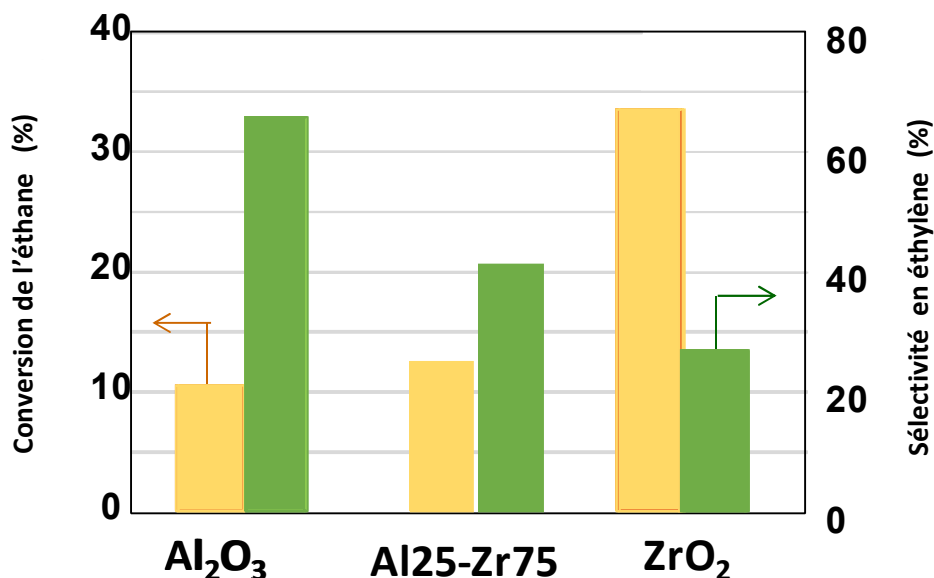


Figure 3.14. Variation de la conversion de l'éthane et la sélectivité en éthylène (à 517°C) sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté pour des échantillons avec une quantité similaire d'atomes V par unité de surface spécifique : a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (échantillon **12AC** avec  $1,61 \cdot 10^{-2}$  mmol V m<sup>-2</sup>); b) Al<sub>25</sub>Zr<sub>75</sub> (échantillon **4CC**, avec  $1,57 \cdot 10^{-2}$  mmol V m<sup>-2</sup>); et c) ZrO<sub>2</sub> (échantillon **2DC**, avec une charge en V de  $1,13 \cdot 10^{-2}$  mmol V m<sup>-2</sup>).

Ces résultats sont en accord à ceux précédemment reportés pour la déshydrogénation oxydative du propane sur les catalyseurs oxyde de vanadium déposé sur zircone [194]. Il a été proposé que des sélectivités élevées en oxyde de carbone à la fois sur les espèces V dispersées (à faible densité de surface) et sur la (ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) apparaissent être associés aux sites V-O-Zr et Zr-O-Zr exposés non sélectifs. En outre, il a été aussi proposé que les vitesses pour la DHO du propane augmentent initialement avec l'augmentation de la taille des espèces polyvanadates (augmentation de la densité de surface VO<sub>x</sub>). Les vitesses de la DHO avec la formation de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (généralement quand la densité de surface est élevée conduisant à une fraction des espèces faible. D'autre part, les étapes primaires de la déshydrogénation oxydative et les réactions secondaires d'oxydation en propène exigent des structures polyvanadates identiques que celle nécessaires pour la DHO de l'éthane.

C'est ainsi qu'il a été proposé que le degré de réduction des espèces  $V^{5+}$  de surface dans les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sont une fonction forte du support oxyde considéré :  $V/ZrO_2 > V/Al_2O_3 > V/SiO_2$  [199]. Ce qui est en accord avec nos résultats dans lesquels les échantillons supportés sur  $Al_2O_3$  ou  $75Al25Zr$  présentent une faible réductibilité comparé à ceux supportés sur  $ZrO_2$  ou  $25Al75Zr$ .

D'autre part, il n'a pas été observé des différences importantes dans la réactivité des atomes V avec la charge en V. Gao et al [199] proposent que les deux espèces V de surface polymérisées isolées apparaissent être des sites actifs pour les réactions d'oxydation d'alcane. Mais dans certains cas, cette performance pourrait être aussi reliée à la stabilité du support durant la préparation des catalyseurs contenant V. En fait, lorsque la  $\gamma$ -alumine commercial (AL) est utilisée, on observe une énorme influence de la charge en V sur l'activité catalytique. Dans ce cas, le support est plus stable et la majorité des espèces de V se retrouvent sur la surface du catalyseur.

Finalement, il a été suggéré que la réactivité des catalyseurs vanadium supporté pour l'ODH d'alcane est aussi une énorme fonction des supports oxydes considérés [199] :  $V/ZrO_2 > V/Al_2O_3 > V/SiO_2$ . Cela est en accord avec les résultats catalytiques présentés ici dans lesquels les catalyseurs supportés sur  $ZrO_2$  sont plus actifs que les catalyseurs supportés sur  $Al_2O_3$  (voir figures 3.11 à 3.14). Nos résultats catalytiques indiquent que le degré de polymérisation des espèces V de surface n'affecte pas significativement la réactivité des catalyseurs pour l'oxydation d'alcane. Toutefois, les sites V supportés sur  $Al_2O_3$  sont plus sélectifs pour la DHO de l'éthane en éthylène que les sites V supportés sur  $ZrO_2$  ou l'oxyde mixte  $25Al75Zr$ .

### 3.2.1 Tests catalytiques sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur $\gamma$ - $Al_2O_3$ commerciale

Dans le cas de la série AC, il a été observé que la charge en V avait une faible influence sur la conversion de l'éthane et la sélectivité en éthylène, cela pourrait être probablement dû à une partie des atomes V qui se retrouve diluée dans le volume du support. Cet état de fait pourrait être attribué à la température de calcination du support relativement basse.

Dans le but d'étudier si ces résultats seraient effectivement dus à une faible accessibilité des atomes V à l'éthane, des tests catalytiques de la DHO de l'éthane ont été

réalisés sur les catalyseurs préparés par imprégnation de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  commerciale. Les résultats catalytiques sont présentés dans le tableau 3.3. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur 4AC et 8AC.

Tableau 3.3. Résultats de la DHO de l'éthane sur les catalyseurs vanadium supportés sur alumine.

catalyseur	W/F $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_2})^{-1}$	T (°C)	Conv. (%)	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (%)	$S_{\text{CO}_2}$ (%)	$S_{\text{CO}}$ (%)	Activité catalytique ( $\text{mol}_{\text{C}_2} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
2V/AL	166	424	4,6	61,3	9,3	29,4	$1,52 \times 10^{-3}$
		444	7,3	59,2	10,4	30,4	
		480	15,5	54,6	12,9	32,5	
		<b>506</b>	<b>25,3</b>	<b>49,6</b>	<b>14,5</b>	<b>35,9</b>	
		502	43,4	37,8	6,6	55,7	
	320	413	4,8	57,1	4,3	38,6	$1,35 \times 10^{-3}$
		437	8,7	55,1	5,2	39,7	
		465	16,2	51,9	6,6	41,4	
		492	27,2	46,3	8,0	45,7	
		502	43,4	37,8	6,6	55,7	
4V/AL	25	404	2,2	69,6	10,8	19,6	$8,4 \times 10^{-3}$
		453	7,7	65,8	9,9	24,3	
		<b>507</b>	<b>21,6</b>	<b>55,8</b>	<b>10,6</b>	<b>33,6</b>	
		521	29,3	51,1	11,2	37,7	
		564	52,4	36,9	13,1	50,1	
		623	81,9	21,1	20,3	58,7	
8V/AL	25	452	10,2	57,3	4,6	38,1	$13,7 \times 10^{-3}$
		<b>514</b>	<b>35,3</b>	<b>34,5</b>	<b>6,2</b>	<b>59,3</b>	
		540	37,4	26,1	7,5	66,4	
		582	62,4	14,2	14,5	71,3	
		582	62,4	14,2	14,5	71,3	
	86	383	3,7	56,3	6,3	37,5	
		402	6,8	52,1	6,4	41,5	
		456	23,36	35,9	7,1	57,0	
4AC	25	502	6,4	68,0	5,4	26,6	
		528	11,3	65,0	5,6	29,5	
		555	19,6	59,6	6,2	34,2	
8AC	25	506	6,9	68,0	5,14	26,8	$2,76 \times 10^{-3}$
		<b>519</b>	<b>9,4</b>	<b>66,3</b>	<b>5,34</b>	<b>28,3</b>	$3,76 \times 10^{-3}$
		532	11,9	64,6	5,54	29,9	
		559	20,8	59,0	6,00	35,0	
		559	20,8	59,0	6,00	35,0	
	50	505	11,9	60,7	5,9	33,3	$3,12 \times 10^{-3}$
		<b>517</b>	<b>15,6</b>	<b>58,5</b>	<b>6,2</b>	<b>35,3</b>	
		529	19,3	56,2	6,5	37,3	
		556	31,4	49,9	7,9	42,2	

A la température de réaction de 510°C, on observe que l'échantillon 8AC (activité catalytique de l'ordre de  $3,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}_2 \text{ g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) est plus faible que celles mesurées sur les échantillons 8V/AL (activité catalytique de l'ordre de  $13,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}_2 \text{ g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) ou 4V/AL (activité catalytique de l'ordre de  $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}_2 \text{ g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ). La figure 3.15 représente les sélectivités en éthylène obtenues en fonction du taux de conversion de l'éthane sur les catalyseurs V supporté sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AL) (2V/AL, 4V/AL, 8V/AL) et le catalyseur 8AC.

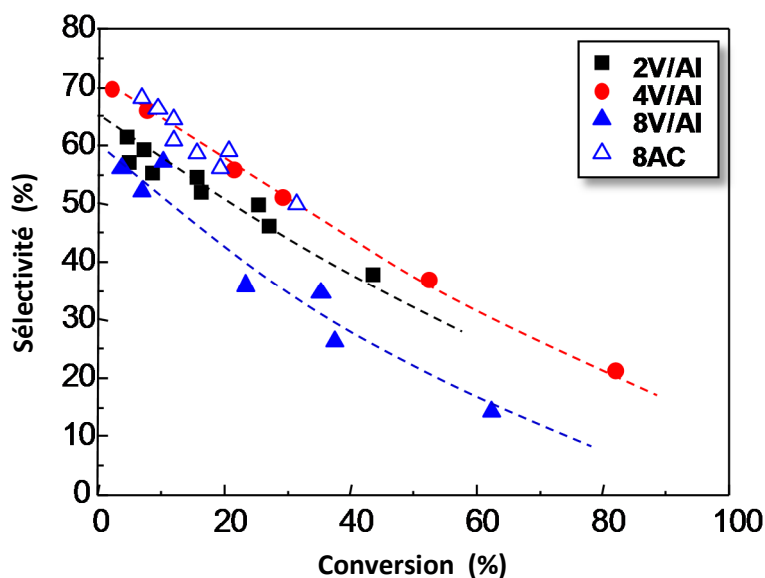


Figure 3.15. Variation de la sélectivité en éthylène en fonction de la conversion de l'éthane pour les catalyseurs supportés sur alumine.

Cette figure montre que les deux échantillons 4V/AL et 8V/AC présentent des sélectivités similaires en éthylène pour une conversion de l'éthane déterminée. Il est important de souligner que la sélectivité en éthylène dans le cas de la série nV/AL décroît selon :  $4\text{V/AL} > 2\text{V/AL} > 8\text{V/AL}$ , en accord avec plusieurs résultats obtenus sur des systèmes catalytiques similaires [106].

D'autre part, la figure 3.16 présente la variation de la sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> avec la conversion de l'éthane pour les échantillons 2V/AL, 4V/AL et 8V/AL. Des sélectivités similaires en CO<sub>2</sub> ont été observées sur les trois catalyseurs. La sélectivité en CO<sub>2</sub> est d'environ 10% dans le domaine de conversion de l'éthane, < à 50% pour des conversions plus élevées en éthane une légère augmentation dans la sélectivité en CO<sub>2</sub> est observée sur les trois catalyseurs. Cependant, des différences importantes sont observées quand à la sélectivité en CO. Ainsi, une faible sélectivité en CO est observée pour l'échantillon 4V/AL, tandis qu'une sélectivité élevée en CO est observée pour l'échantillon 8V/AL. Dans le cas de 2V/AL, il a

été observé un comportement intermédiaire. Ces résultats peuvent être expliqués en considérant la différence de dispersion des atomes de vanadium sur la surface du support. Ainsi, à faible charge en V, une partie du support n'est pas couverte, et une réaction consécutive (éthylène au CO) peut se produire.

D'autre part, et pour des charges en V élevées, la présence de cristallites  $V_2O_5$ , sans la présence des espèces V isolées favorise également la combustion rapide de l'éthylène formant principalement du CO. En conséquence, et dans le cas de l'échantillon avec une haute dispersion des espèces V isolées, nous pouvons favoriser une sélectivité relativement élevée en éthylène et une faible sélectivité en CO. Cependant, la présence de cristallites de  $V_2O_5$  (tel que déterminé par spectroscopie Raman favorise la combustion de l'éthylène en CO)

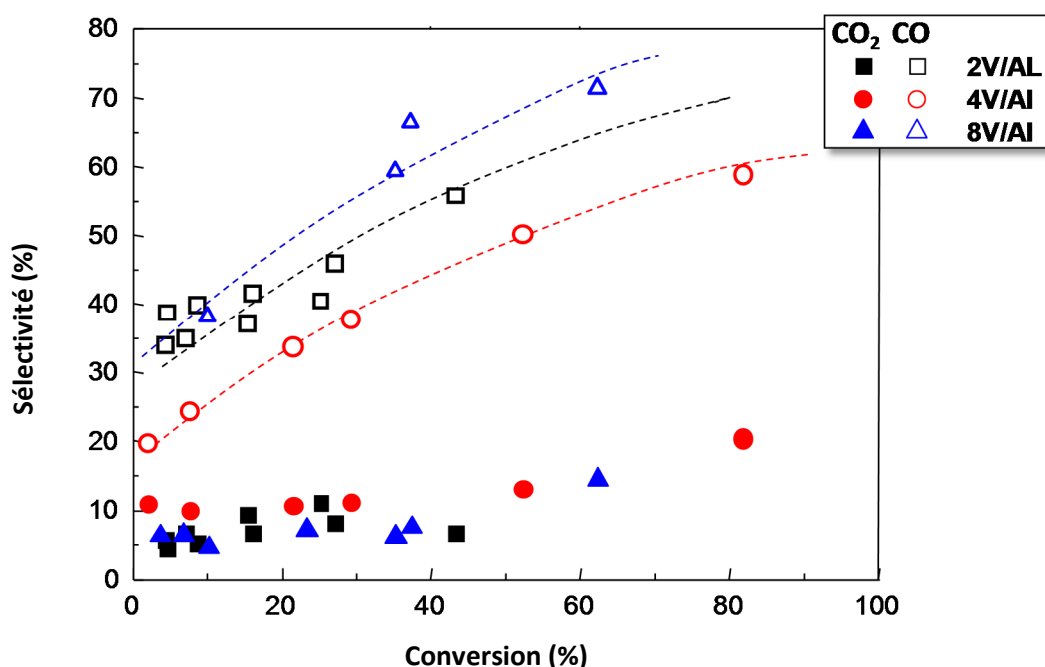


Figure 3.16. Variation de la sélectivité en CO (symboles vides) CO<sub>2</sub> (symboles remplis) en fonction de la conversion de l'éthane durant la DHO de l'éthane sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale avec des charges en V de : 2%mass (carré) 4%mass (cercles) et 8%mass (triangles) d'atomes V.

### 3.3. La transformation aérobie du méthanol sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté

Comme indiqué précédemment, la transformation sélective du méthanol pourra être judicieusement utilisée pour déterminer dans des conditions in situ, les propriétés acides et redox des catalyseurs. Puisque, dans notre cas, la performance catalytique des catalyseurs

oxyde de vanadium supporté semble être reliée à la fois aux propriétés redox et acides des catalyseurs, il apparaît donc intéressant d'étudier les performances catalytiques de quelques catalyseurs (les plus intéressants) dans la transformation aérobie du méthanol.

Dans cette étude, nous avons sélectionné les catalyseurs 8AC, 8BC, 8CC, 8DC, ainsi que les catalyseurs supportés sur alumine commerciale, 4V/AL et 8V/AL. Le tableau 3.4 montre les résultats catalytiques obtenus dans la transformation du méthanol en présence d'O<sub>2</sub> sur ces catalyseurs. En général, le formaldéhyde (CH<sub>2</sub>O), le diméthyle éther (DME), le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont les principaux produits de la réaction. En outre, le diméthoxyméthane (DMM) est aussi observé à basses températures, le méthyle formiate est aussi observé comme minoritaire

Tableau 3.4. Transformation aérobie du méthanol sur des catalyseurs vanadium supportés (conditions réactionnelles comme indiquées en partie 2).

Catalyseurs	T (°C)	Conv. (%)	Sélectivité, %						
			CH <sub>2</sub> O	DME	DMM	CO <sub>2</sub>	CO	Autre	HCHO+DMM
8AC	181	9,0	0,0	71,9	22,6	0,0	0,0	5,4	22,6
	231	17,5	15,6	75,8	2,5	0,8	5,3	5,6	18,1
	251	34,0	33,0	56,8	0,0	1,0	6,8	2,3	33,0
	272	50,1	31,1	71,9	0,0	1,4	11,0	1,5	31,1
8BC	184	5,7	0,0	19,2	66,8	0,0	0,0	14,1	66,8
	215	17,6	72,8	5,2	11,4	0,0	0,0	10,6	84,2
	239	33,0	77,5	3,7	1,4	0,8	2,1	14,5	77,5
	271	70,4	72,4	2,5	0,4	1,6	15,7	7,4	72,4
	311	95,7	39,0	1,4	0,0	2,6	56,8	0,3	39,0
8CC	184	3,8	0,0	22,1	60,3	0,0	0,0	17,7	60,3
	214	8,9	62,3	6,3	16,6	0,0	0,0	14,8	78,9
	236	23,5	75,9	1,6	2,8	1,0	2,1	16,5	75,9
	264	59,1	69,6	0,9	0,7	1,3	19,4	8,1	69,6
	279	87,3	51,1	0,5	0	1,3	45,8	1,3	51,1
	299	93,1	39,9	0,4	0,0	1,4	57,9	0,5	39,9
8DC	184	7,0	39,4	2,2	51,7	0,0	0,0	6,8	90,1
	202	11,5	71,6	1,0	20,4	0,3	0,0	6,7	92,0
	224	18,6	83,3	0,6	3,8	0,3	1,2	10,7	83,3
	240	39,3	75,9	0,5	0,7	0,8	10,9	11,2	75,9
	266	74,0	45,5	0,1	0,2	0,9	51,5	1,9	45,5
4V/AL	184	12,3	0,0	39,3	52,6	0,0	0,0	8,1	52,6
	203	15,4	33,0	45,2	15,0	0,0	0,0	6,8	48,0
	235	37,6	46,3	44,0	0,6	0,6	2,9	5,6	46,3
	255	61,7	40,4	50,7	0,2	0,5	5,4	2,8	40,4
	274	78,2	44,3	41,2	0,0	1,2	11,4	2,0	44,3
8V/AL	184	9,3	0,0	22,9	73,7	0,0	0,0	3,5	73,7
	235	25,3	79,7	9,9	4,6	0,1	1,5	4,2	84,3
	264	56,4	82,6	8,3	0,9	0,4	4,6	3,2	82,6
	287	97,1	66,4	2,4	0,0	0,5	30,5	0,2	66,4
	310	99,9	45,3	0,0	0,0	1,3	53,4	0,0	45,3

La figure 3.17 représente l'évolution de la conversion du méthanol en fonction de la température de réaction sur tous les catalyseurs étudiés. Comparé à la DHO de l'éthane, on ne note pas de différences importantes dans l'activité catalytique de ces catalyseurs. Toutefois, comme il sera discuté plus tard, ce comportement est expliqué en considérant que les deux types de sites redox et acides présents sur ces catalyseurs sont impliqués dans la transformation du méthanol en présence d'O<sub>2</sub>.

En conséquence et considérant que la réactivité des sites acides est différente de la réactivité des sites redox, la conversion totale du méthanol devrait être expliquée par ces deux paramètres. De plus, seule la catalyse redox est impliquée dans la DHO de l'éthane. Pour cette raison, il n'est pas prévu de similitudes entre l'activité catalytique dans la transformation aérobie du méthanol et la DHO de l'éthane.

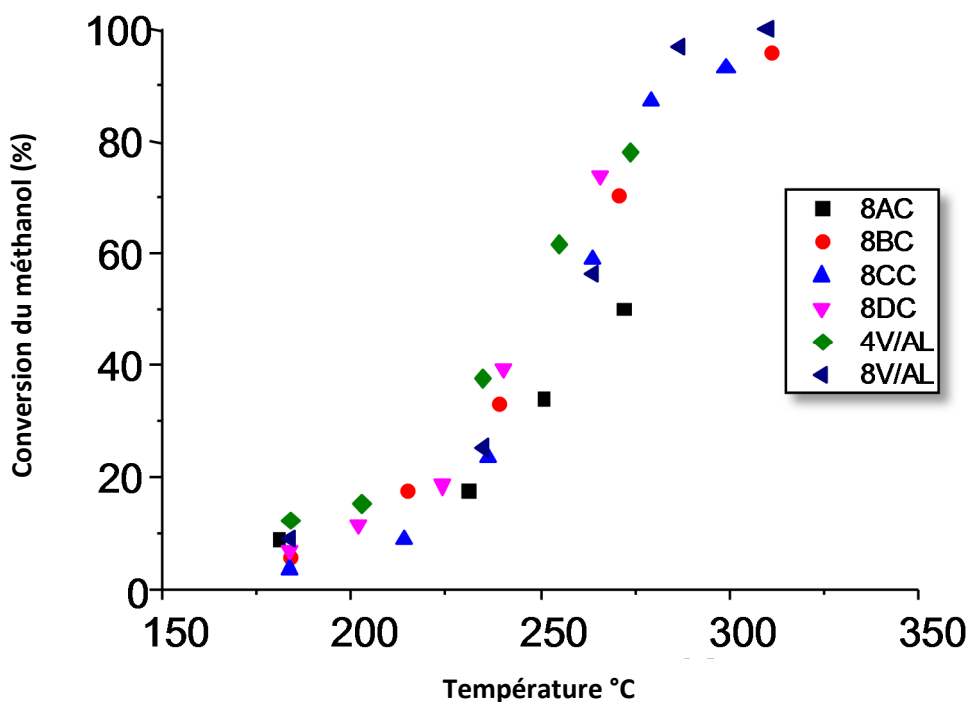


Figure 3.17. Variation de la conversion du méthanol en fonction de la température de réaction durant la conversion aérobie du méthanol sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté.

La figure 3.18 représente la variation du rendement en formaldéhyde et le rendement en DME en fonction de la température de réaction pour les échantillons 8AC, 8BC, 8CC et 8DC. On note que le formaldéhyde et le DME sont formés dans tous les cas, leur rapport



dépendant des caractéristiques des catalyseurs, et donc du rapport entre les sites acides et les sites redox du catalyseur. Ainsi, et sur la base de ces résultats, l'échantillon 8AC présente une concentration élevée de sites acides (rendement le plus élevé en DME et la plus faible sélectivité en formaldéhyde). Dans une tendance inverse, le reste des catalyseurs présentent la faible concentration de sites acides (et le rendement le plus élevé de formaldéhyde et le rendement le plus faible du DME). En outre, de petites différences sont observées sur les échantillons 8BC, 8CC et 8DC quant à leur propriétés physico-chimiques et catalytiques, par conséquent, le rapport entre la formation du formaldéhyde et la formation de DME pourrait être utilisé pour définir le rapport redox/acide des catalyseurs.

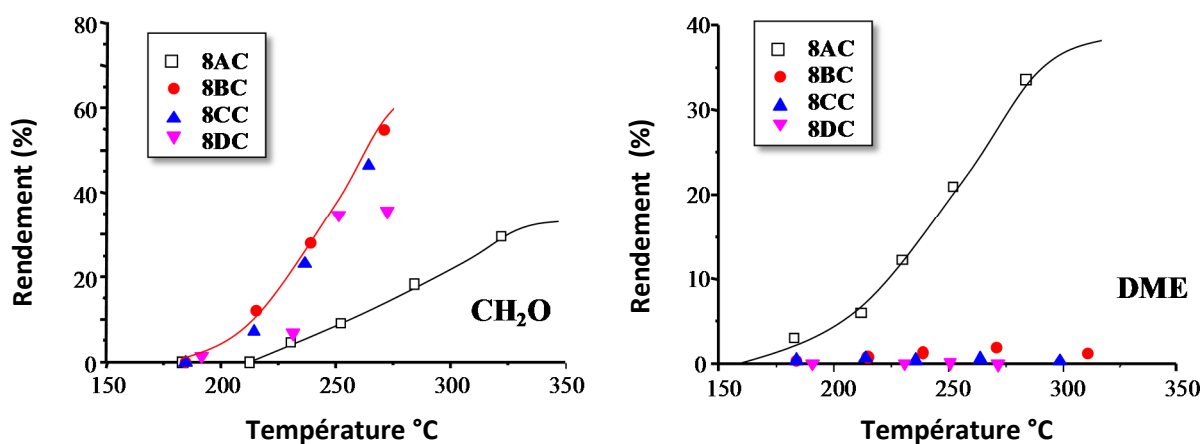


Figure 3.18. La variation du rendement en formaldéhyde (à gauche) et le rendement en DME (à droite) en fonction de la température de réaction atteints durant la transformation du méthanol pour les échantillons 8AC, 8BC, 8CC et 8DC.

De plus, il est connu que le DMM est formé à partir du formaldéhyde (à faible température et en présence de sites acides de Lewis). Pour cette raison, dans le but de calculer le rapport entre les produits formés par les sites acides et les produits formés par les sites redox, il est plus juste de tenir compte du rapport entre le DME et la somme CH<sub>2</sub>O et DMM.

Ainsi, la figure 3.19 représente les résultats catalytiques de la transformation aérobie du méthanol des catalyseurs supportés sur alumine, échantillons 4V/AL, 8V/AL, 4AC et 8AC. Dans le cas des échantillons 4V/Al et 8V/AL, la sélectivité en CH<sub>2</sub>O était plus élevée et la sélectivité en DME était plus faible que celles observées pour les échantillons 4AC et 8AC respectivement.

D'autre part, du fait que la sélectivité en  $\text{CH}_2\text{O}$  augmente et la sélectivité en DME diminue en augmentant la charge en V dans la série V-AL, qui suggère l'élimination des sites acides par dispersion des atomes de vanadium sur la surface des catalyseurs, lorsqu'on utilise l'alumine commerciale. Un effet similaire n'est pas observé pour la série AC. Ce comportement suggère qu'une partie des atomes V est partiellement incorporée dans le volume des catalyseurs lorsqu'on utilise le support AC (alumine).

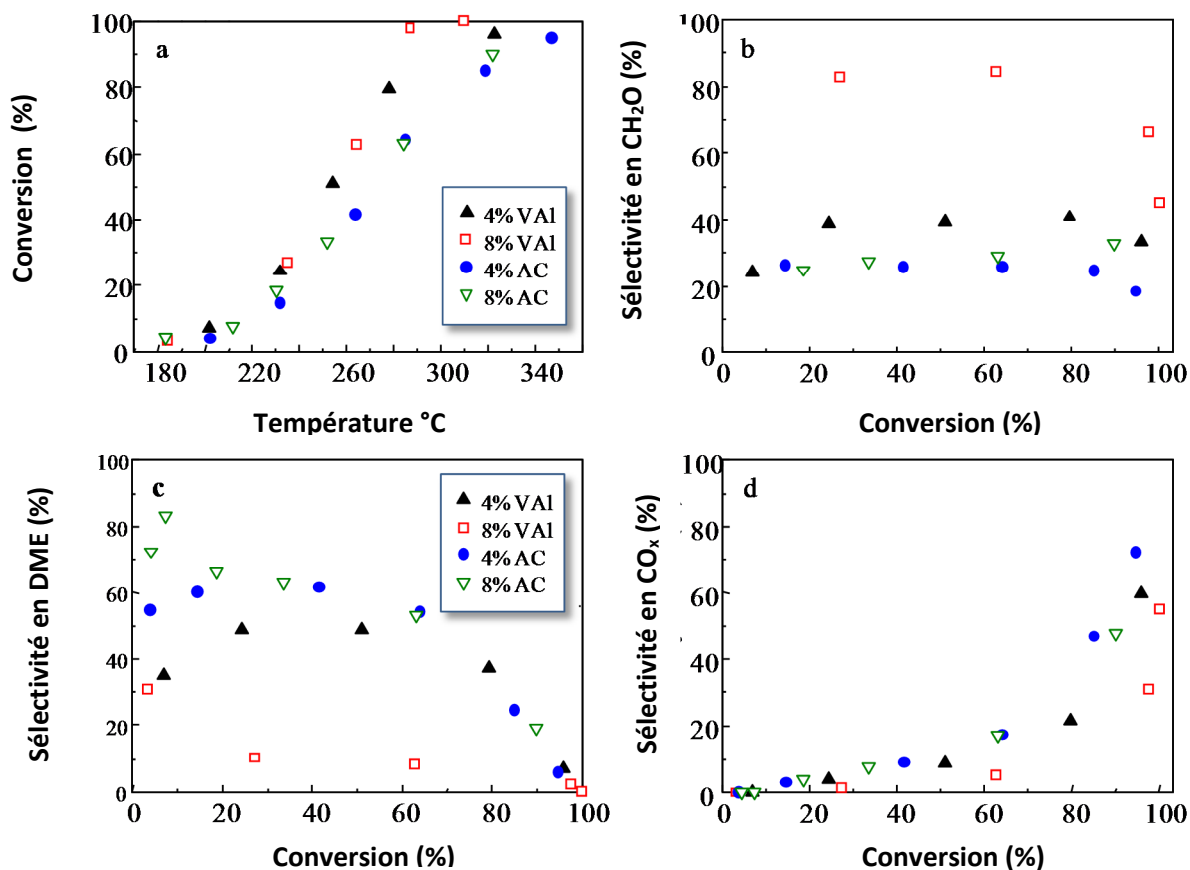


Figure 3.19. Variation de la conversion du méthanol en fonction de la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en formaldéhyde (b), DME (c) et  $\text{CO}_x$  atteints durant la conversion aérobie du méthanol sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté, utilisant l'alumine comme support.

En vue, d'une meilleure comparaison entre la réactivité des sites acides et celle des sites redox sur les catalyseurs oxyde de vanadium supporté, la figure 3.20 représente la variation du rapport  $\text{DME}/(\text{CH}_2\text{O} + \text{DMM})$  en fonction de la température de réaction (figure 3.20.a) et en fonction de la conversion du méthanol (figure 3.20.b).

Dans les deux cas, un rapport  $\text{DME}/(\text{CH}_2\text{O} + \text{DMM})$  élevé est observé pour l'échantillon 8AC et a un degré moindre sur l'échantillon 4V/AL. La formation de DME et le rapport  $\text{DME}/(\text{CH}_2\text{O} + \text{DMM})$  est très faible pour le reste des catalyseurs. Selon ces résultats, il est clair que, comme suggéré précédemment, l'échantillon 8AC montre la concentration la plus élevée de sites acides, suivi de l'échantillon 4V/AL, alors que dans le cas de l'échantillon 8V/Al, la présence de sites est principalement masquée par du vanadium sur la surface des catalyseurs.

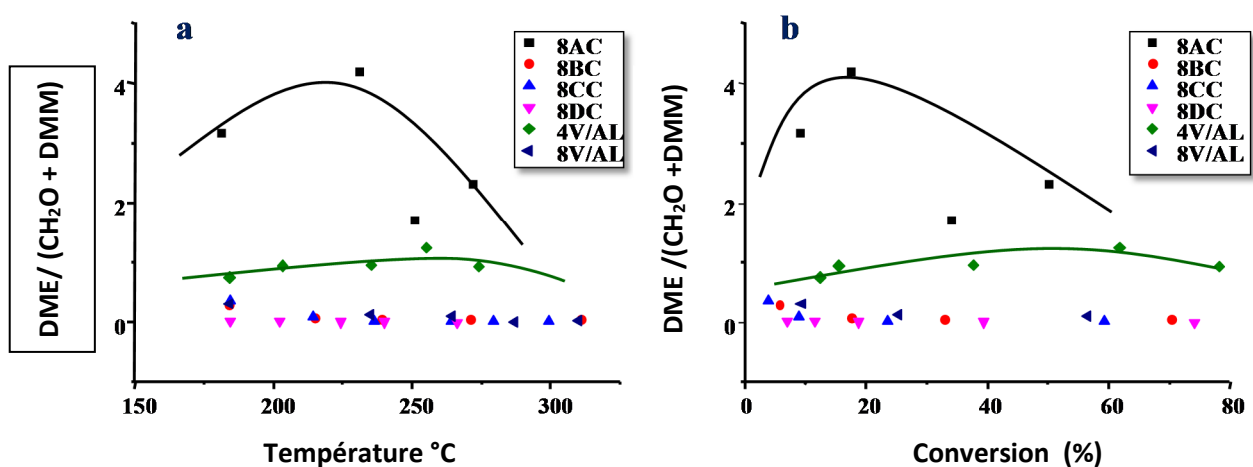


Figure 3.20. Variation du rapport  $\text{DME}/(\text{CH}_2\text{O} + \text{DMM})$  en fonction de la température de réaction (Fig. 3.20 a) et en fonction de la conversion du méthanol (Fig. 3.20 b).

En conséquence, la présence de concentration élevée de sites acides sur la surface de l'échantillon 8AC, suggère une proportion élevée de surface exempte de vanadium, probablement comme une conséquence de l'incorporation partielle du vanadium dans le volume du catalyseur comme indiqué précédemment.

Ainsi, la modification du nombre de sites acides peut avoir une forte influence sur le rapport entre le DME et la formation des produits de réaction d'oxydation partielle, formaldéhyde (à température élevée) et diméthoxyméthane (à base température).

## Chapitre 4

### La déshydrogénation oxydative de l'éthane sur les bronzes de tungstène contenant du vanadium

#### 4.1. Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la synthèse et la caractérisation de l'oxyde de tungstène promu par V, avec des structures bronze de tungstène hexagonal (BTH), comme matériaux non-supportés ou supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans un premier temps, on s'attarde sur la détermination des meilleures conditions de préparation pour obtenir des matériaux avec une structure BTH de l'oxyde de tungstène non-supporté et supporté sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  commercial.

Dans une deuxième étape, le même travail sera fait, mais cette fois ci avec des oxydes de W dopés au vanadium non-supporté et supporté sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ils seront testés dans la réaction de déshydrogénation oxydative de l'éthane. Les résultats des tests catalytiques seront comparés avec ceux obtenus sur les oxydes mixtes W-V-O préparés hydrothermalement et sur les oxydes de vanadium supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  étudiés dans le chapitre 3.

#### 4.2. Synthèse des catalyseurs

Dans le chapitre 2, il a été reporté la procédure de synthèse des catalyseurs oxydes mixtes W-V-O non-supportés et supportés. Dans ce chapitre, la synthèse est réalisée par voie hydrothermale et avec reflux avec comme objectif l'obtention d'une structure hexagonale BTH (avec ou sans vanadium). D'autre part, pour une meilleure comparaison de la performance catalytique de ces nouveaux matériaux, des catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté utilisant à la fois  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{WO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comme supports ont été préparés.

Des études sur les matériaux  $\text{WO}_x$  indiquent que les oxydes de tungstène présentant la structure (BTH) sont thermiquement stables jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ , mais se transforment en oxyde monoclinique, m- $\text{WO}_x$  aux températures élevées [200]. Plus récemment il a été reporté que l'incorporation du vanadium dans la structure de l'oxyde de tungstène améliore la stabilité thermique [145]. Ainsi, les échantillons préparés par la méthode hydrothermale (h-WVO<sub>3-x</sub>) peuvent être traités thermiquement jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  sans changement dans la structure de BTH. Les échantillons sans V, seront traités thermiquement à  $450^\circ\text{C}$ , tandis-que les échantillons contenant V-W seront traités thermiquement à  $600^\circ\text{C}$ .

Les tableaux 4.1 à 4.3 résument les caractéristiques et la procédure de préparation utilisées dans la synthèse des catalyseurs étudiés.

Tableau 4.1. Caractéristiques des catalyseurs V-W-O non supportés préparés par reflux

Catalyseur	Preparation <sup>1</sup>	Composition du gel W-V-OA	Temp. traitement thermique °C	Phases <sup>(2)</sup> obtenues	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g
W	(PW) reflux -OA	1-0-X	450	MON	
W-A*	(PW- OA) reflux (faible quantité de OA)	1-0-Y	450		
W-A	(PW- OA) reflux	1-0-X	450	BTH	15.4
WV	(PW- VOSO <sub>4</sub> ) reflux	1-0.2-X	600	MON	
WV-A-2	(PW- OA - VOSO <sub>4</sub> ) reflux	1-0.2-X	600	MON	9.6
WV-B-2	(PW- OA) reflux + VOSO <sub>4</sub>	1-0.2-X	600		
WV-C-2	(PW) reflux+ (OA - VOSO <sub>4</sub> )	1-0.2-X	600	BTH + MON	1.1

<sup>1</sup>PW = ammonium para-tungstate ; OA= acide oxalique; <sup>2</sup>structure cristalline à partir de DRX.

Tableau. 4.2. Caractéristiques des catalyseurs W-V-O supports sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Catalyseur	Préparation <sup>1</sup>	Composition du gel rapport atomique W/V	Temp. traitement thermique °C	Phases <sup>(2)</sup> obtenues	S <sub>BET</sub>
W(AL)	PW- OA	1-0	450		
W-A(AL)	(PW- OA) reflux	1-0	450	BTH	131,0
WV-A-2/AL	(PW- OA) reflux + VOSO <sub>4</sub>	1-0.2	600	MON	
WV-B-2/AL	(PW- OA - VOSO <sub>4</sub> ) reflux	1-0.2	600	MON	122,2
WV-C-1/AL	(PW) reflux + (OA - VOSO <sub>4</sub> )	1-0.1	600	BTH	118,1
WV-C-2/AL	(PW) reflux + (OA - VOSO <sub>4</sub> )	1-0.2	600	BTH	118,7
WV-C-3/AL	(PW) reflux + (OA - VOSO <sub>4</sub> )	1-0.3	600	BTH	126,7

<sup>1</sup>PW = ammonium para-tungstate; OA= acide oxalique; <sup>2</sup>structure cristalline à partir de DRX

Tableau. 4.3. Autres catalyseurs préparés à base de V non-supporté et supporté.

Catalyseurs	Support	Préparation
HT-WV-2	Non-supporté	Hydrothermale:PW - VOSO <sub>4</sub>
HT-WV-2	Non-supporté	Hydrothermale:PW - VOSO <sub>4</sub> . Traité thermiquement à une vitesse de calcination élevée
2VO <sub>x</sub> /AL	supporté	Imprégnation: chargement en V de 2 wt%.
8VO <sub>x</sub> /AL	supporté	Imprégnation: chargement en V de 8 wt%.
2VO <sub>x</sub> /8WO <sub>x</sub> /AL	supporté	Imprégnation: oxyde de tungstène supporté sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> chargement en V de 2wt%.
8VO <sub>x</sub> /(W/AL)	Supporté	Imprégnation: Oxyde de tungsten supporté sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> chargement en V de 8 wt%.
2VO <sub>x</sub> /(W/AL)	Supporté	Imprégnation:Bronze de tungstène supporté sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; W/AL: chargement en V de 2 wt%.

### 4.3. Caractérisation des catalyseurs

#### 4.3.1 Par diffraction des rayons X : (DRX)

La figure 4.1 montre les diagrammes DRX des  $WO_x$  non-supportés (figure 4.1.a) et supportés (figure 4.1.b) sans vanadium, après traitement thermique à 450°C sous flux d'azote  $N_2$ .

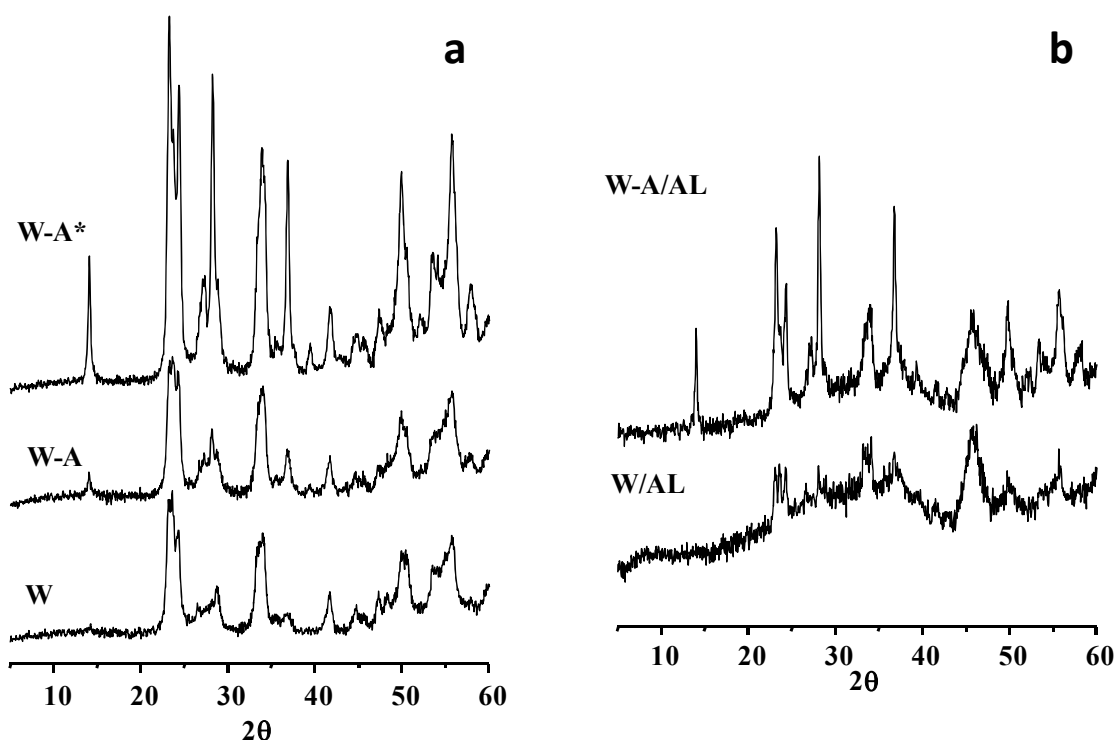


Figure 4.1. Diffractogrammes DRX des catalyseurs oxyde de tungstène non-supportés (a) et supportés sur  $Al_2O_3$  (b). Température de calcination 450°C. (Caractéristiques des catalyseurs tableau 4.1)

Il peut être observé que l'échantillon préparé directement à partir du gel de synthèse (échantillon W), montre des pics caractéristiques de  $m-WO_3$ . En réalité dans les deux cas de figures (a) et (b) les principaux pics de diffraction caractéristiques à  $2\theta = 23,12 ; 23,59 ; 24,33$  et  $34,16^\circ$ . Correspondent aux plans (0 0 2) ; (0 2 0) ; (2 0 0) et (2 0 2), respectivement (JCPDS : 01-083-0950°) [201].

Toute fois, l'échantillon préparé par reflux (catalyseur W-A) montre les pics de diffraction à  $2\theta=14,41$  ;  $23,00$  ;  $24,25$  ;  $27,22$  ;  $28,23$  ;  $33,95$  ;  $39,92$  ;  $43,13$  ;  $44,90$  ;  $49,66$  ;  $55,90$  et  $58,27^\circ$  (figure 4.1.a), qui sont en accord avec ceux précédemment reportés pour les bronzes de tungstène hexagonal  $h\text{-WO}_3$  (JCPDS : 33-1387) [145, 202].

Dans le cas des matériaux  $\text{WO}_x$  supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (figure 4.1.b) il a été observé une tendance similaire : La phase cristalline  $h\text{-WO}_3$  hexagonal est principalement observée pour l'échantillon W-A/AL, par contre la phase  $m\text{-WO}_3$  monoclinique est seulement observée pour W/AL.

La figure 4.2 montre les diagrammes DRX des matériaux V-W-O, non supportés (figure 4.2.a) et ceux supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 4.2.b), après traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  dans l'azote  $\text{N}_2$ .

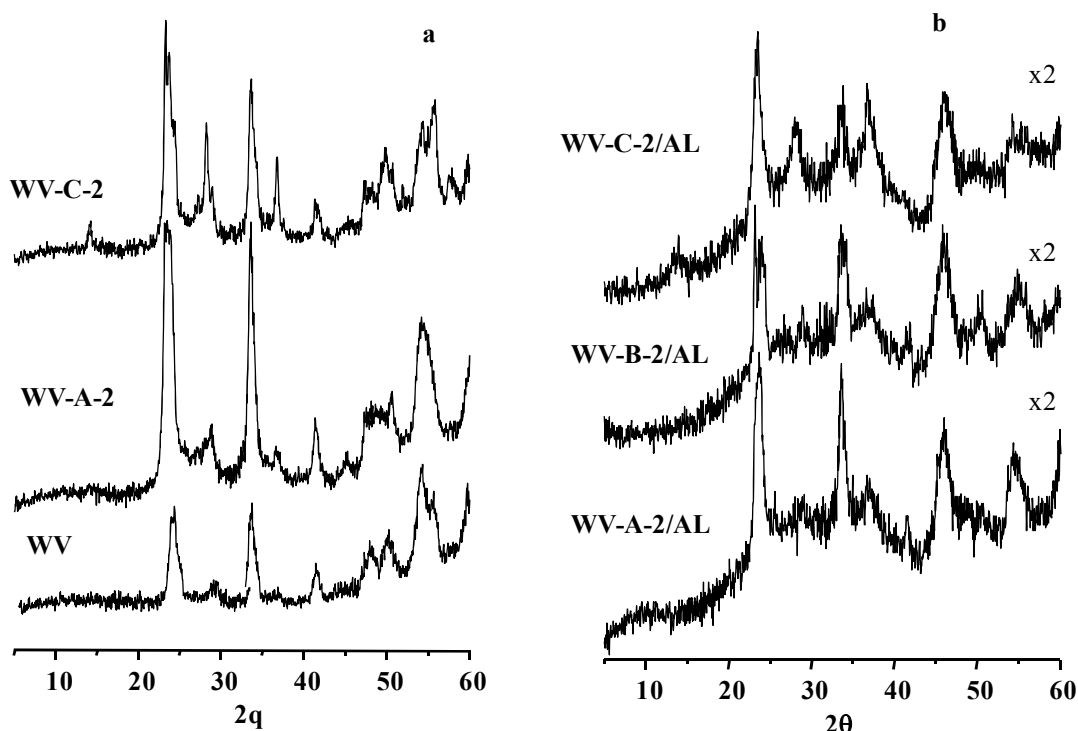


Figure 4.2. Diffractogrammes DRX des catalyseurs W-V-O non-supportés (a) et supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b). Caractéristiques des catalyseurs dans le tableau 4.2.

Dans le cas des matériaux non- supportés (figure 4.2.a), l'échantillon préparé par reflux (WV), montre les pics caractéristiques de  $m\text{-WO}_3$  monoclinique. Les diagrammes DRX de l'échantillon WV-A qui rappelle le, préparé par reflux de tous les composants, puis



traité thermiquement à 600°C, montre également des pics caractéristiques de m-WO<sub>3</sub> avec des pics de faible intensité de h-WO<sub>3</sub> à  $2\theta=14,41^\circ$ .

Toutefois, h-WO<sub>3</sub> hexagonale est principalement formée dans l'échantillon VW-C-2 avec une présence de WO<sub>3</sub> minoritaire.

Dans le cas des catalyseurs supportés (figure 4.2.b), la phase h-WO<sub>3</sub> (avec des pics à  $2\theta= 14,41 ; 23,00 ; 24,25 ; 27,22 ; 28,23 ; 33,95 ; 36,92 ; 43,13 ; 44,90 ; 49,66 ; 55,90$  et  $58,27$ ) est observée pour l'échantillon WV-C-2/AL, tandis-que m-WO<sub>3</sub> est principalement formée pour les échantillons WV-A-2/Al et WV-B-2/AL. Dans les deux derniers cas, l'absence du pic à  $2\theta= 14,41^\circ$  est claire. En conséquence, la procédure de préparation et la séquence dans l'incorporation des précurseurs dans le gel de synthèse semble être importante afin d'atteindre la phase h-WO<sub>3</sub>. Il est clair que, dans le cas des matériaux supportés, la présence de larges pics suggère la présence de cristaux avec une taille de cristal relativement petite.

D'autres échantillons ont été synthétisés en considérant différents rapports V/W dans la synthèse du gel. Ils ont été préparés selon la même procédure de préparation que celle utilisée pour l'échantillon WV-C-2/AL. Ils seront notés WV-C-1/AL et WV-C-3/AL, avec un rapport atomique V/W dans le gel de synthèse de 0,1 et 0,3 respectivement. La figure 4.3 montre les diagrammes DRX des échantillons correspondants traités thermiquement à 600°C. A titre comparatif, le spectre de l'oxyde W-O non supporté (échantillon W-A et W-A/AL) et de l'oxyde mixte W-V-O non supporté (échantillon WV-C-2) ont été également présentés sur la figure 4.3.

Sur tous les échantillons, la présence à la fois de h-WO<sub>3</sub> et m-WO<sub>3</sub> est détectée avec des intensités de chaque phase cristalline dépendant de la composition. Un large pic et intense est observé à  $2\theta=23,0^\circ$ . Le pic à  $2\theta= 28,2^\circ$ , qui est clairement observé dans h-WO<sub>3</sub> (figure 4.1) augmente initialement avec le contenu en V mais il n'est pas observé dans l'échantillon WV-C-3/AL.

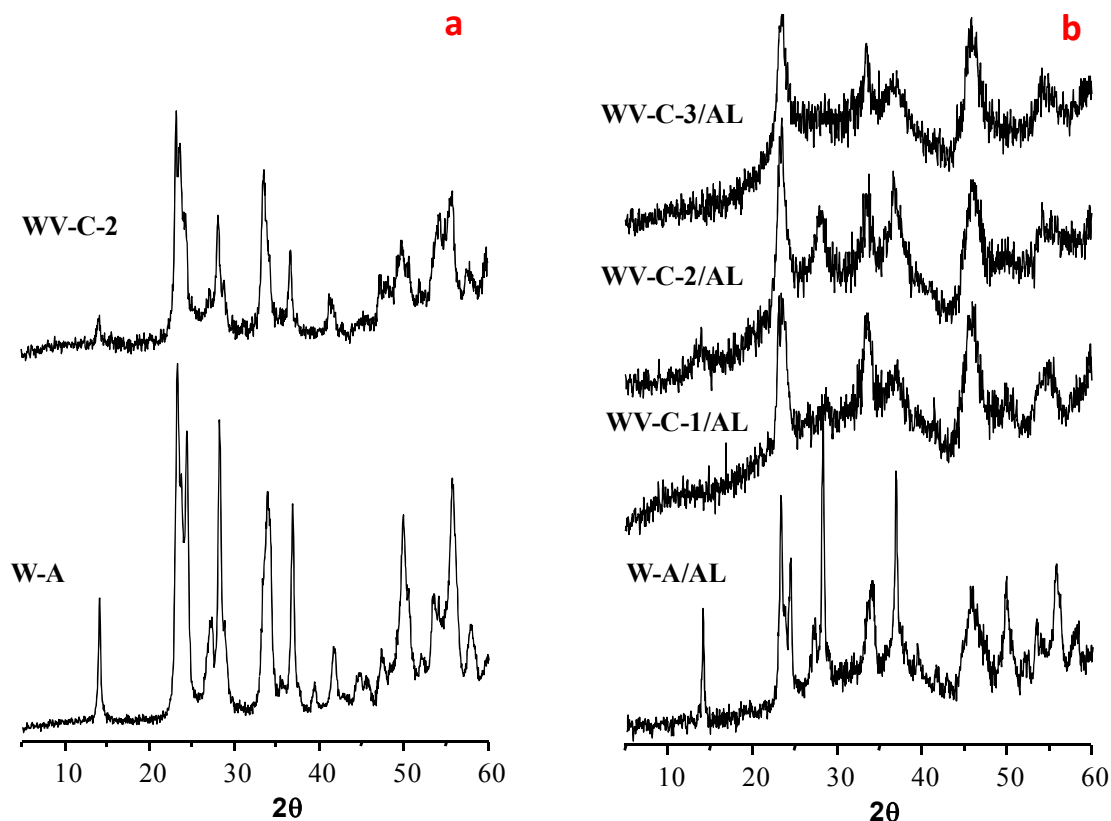


Figure 4.3. Diffractogrammes DRX des catalyseurs W-V-O non-supportés (a) et supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Il est bien connu que l'oxyde de bronze au tungstène hexagonal,  $\text{h-WO}_3$ , peut être considéré comme une structure en couches, dans laquelle des réseaux d'octaèdres  $\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{V}$ ) à sommets partagés forment des plaques et les octaèdres entre les plaques partagent également le sommet oxygène, formant des chaînes infinies linéaires d'octaèdres le long de la direction  $c$ . Les paramètres de la maille de l'axe  $c$  sont toujours  $4A^\circ$  (qui correspond au pic à  $2\theta = 23,0^\circ$ ) pour chaque cas dans cette structure de type couche. Toutefois, dans le cas de  $\text{m-WO}_3$ , les diagrammes DRX sont caractérisés par la présence de trois pics de diffraction  $23,12^\circ$  ;  $23,59^\circ$  ;  $24,38^\circ$  correspondant aux plans  $(0\ 0\ 2)$ ,  $(0\ 2\ 0)$ ,  $(2\ 0\ 0)$ . Ainsi, dans plusieurs cas, un large pic à  $2\theta = 23,0^\circ$  pourrait être lié à de petits cristaux de  $\text{h-WO}_3$  et/ou la présence de  $\text{m-WO}_3$ .

### 4.3.2. Par spectroscopie Raman

Il est pratique d'utiliser la spectroscopie Raman pour la caractérisation de ce type de matériaux particulièrement lorsqu'on utilise des catalyseurs supportés. Les figures 4.4 et 4.5 montrent respectivement les spectres Raman des catalyseurs à base de  $WO_x$  et  $WVO_x$ . Pour les deux  $WO_x$  non supporté et supporté, (figures 4.4, a et b) il peut être observé deux bandes larges et intenses dans la région  $600-800\text{ cm}^{-1}$

Il est bien connu que l'étirement de la borne  $W=O$  dans l'oxyde de tungstène est observée à  $988\text{ cm}^{-1}$ , tandis-que l'étirement  $O-W-O$  est observée dans la région  $650-810\text{ cm}^{-1}$ , et la déformation  $O-W-O$  est observée dans la région  $200-500\text{ cm}^{-1}$  [203].

Dans le cas de  $WO_3$  (monoclinique), le spectre Raman montre les principales bandes à  $805, 715, 324$  et  $270\text{ cm}^{-1}$  [204]. Les bandes à  $805, 715\text{ cm}^{-1}$  proviennent des fréquences d'extension du pont  $W-O-W$ , tandis-que la bande à  $270\text{ cm}^{-1}$  est liée au mode de flexion du pont  $W-O-W$  [203]. De cette façon, il a été reporté que les échantillons  $h-WO_3$  hexagonal montrent des bandes Raman à  $783, 692, 648, 456, 325, 300, 264$  et  $185\text{ cm}^{-1}$  tandis-que ceux présentant  $m-WO_3$  montrent des bandes Raman à  $805, 714, 327, 289\text{ cm}^{-1}$  [145, 200]. Cela est en accord avec le modèle de catalyseur présenté ici dans la figure 4.4 (spectres e et f de la figure 4.4).

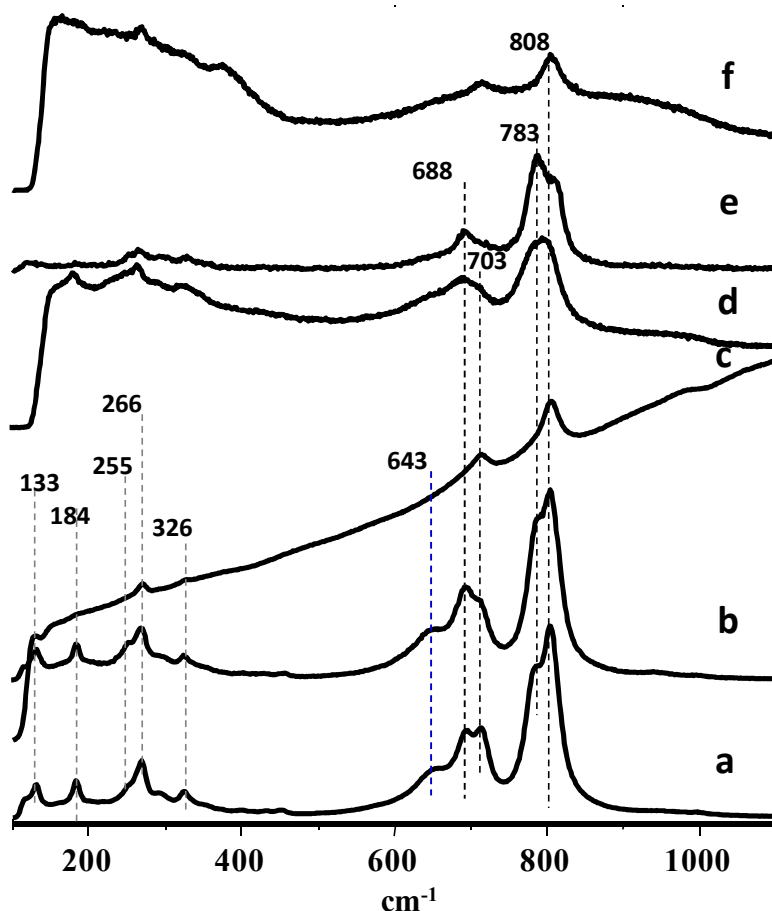


Figure 4.4. Spectres Raman des catalyseurs  $\text{WO}_x$  non-supportés et supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : a) W; b) W-A; c) W/AL; d) W-A/AL. Pour une comparaison il a été inclus les spectres des échantillons avec la structure hexagonale  $h\text{-WO}_3$  (e), ou monoclinique,  $m\text{-WO}_3$  (f).

Dans notre cas et pour l'échantillon, traité thermiquement à  $450^\circ\text{C}$ , les spectres Raman montrent des bandes à  $809$  et  $706\text{ cm}^{-1}$  (en relation avec  $m\text{-WO}_3$ ) et à  $783$ ,  $688$  et  $643\text{ cm}^{-1}$  (en relation avec  $h\text{-WO}_3$ ) (figure 4.4, spectre a). Les mêmes bandes peuvent être aussi observées dans le cas du spectre Raman de l'échantillon W-A (figure 4.4, spectre b), bien que quelques changements dans l'intensité de ces bandes sont observés. Il est clair que la comparaison de l'intensité des bandes les plus représentatives de chaque phase cristalline pourrait clarifier la présence importante ou non importante de chaque phase cristalline. De cette façon, si nous comparons l'intensité de la bande représentative relative à  $m\text{-WO}_3$  ( $I_{809}$ ) avec l'intensité de la bande représentative relative à  $h\text{-WO}_3$  ( $I_{783}$ ), nous pouvons avoir quelques informations additionnelles, sur le rapport de ces deux phases.

De cette façon, le rapport dans l'intensité des deux bandes,  $I_{809}/I_{783}$  diminue de l'échantillon W à WA, suggérant la présence élevée de h-WO<sub>3</sub> hexagonale dans le cas de l'échantillon WA. Pour les échantillons supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on observe également des différences nettes entre les deux spectres relatifs à W/AL et W-A/AL. Ainsi, on note la présence de bandes relativement intenses à 809 et 706 cm<sup>-1</sup> (associées à m-WO<sub>3</sub>) pour l'échantillon W/AL (figure 4.4, spectre c), alors que de larges bandes centrées à 782 et 688 cm<sup>-1</sup> (associées à h-WO<sub>3</sub>) sont observées pour W-A/AL (figure 4.4, spectre d).

En conséquence, la phase m-WO<sub>3</sub> monoclinique est la phase cristalline principale dans l'échantillon W/AL, tandis que la phase h-WO<sub>3</sub> hexagonale est principalement présente dans l'échantillon W-A/AL. Cette bande est relative à l'incorporation de l'espèce V aux solides et devrait être associée aux liaisons V-O.

A noter, que les deux bandes observées à 809 et 704 cm<sup>-1</sup> dans les spectres des matériaux non supportés, VW-C-2 et VW-A-2 (figure 4.5, spectres a et b) peuvent être en relation avec la présence de m-WO<sub>3</sub> monoclinique suggérant que dans ces matériaux, la présence des atomes de vanadium n'a pas d'influence sur la stabilité des phases cristallines.

Toutefois, le maximum de ces bandes sont observés à 784 et 693 cm<sup>-1</sup> (avec un épaulement à 635 cm<sup>-1</sup>) dans le spectre du matériau supporté correspondant, VW-C-2/AL (figure 4.5, spectre c) et aussi dans les échantillons préparés hydrothermalement [145]. En conséquence, le bronze h-WO<sub>3</sub> est stable à 600°C pour l'échantillon VW-C-2/AL. D'autre part, dans le cas des échantillons contenant V une bande supplémentaire est observée à 988 cm<sup>-1</sup> (figure 4.5 et 4.6).

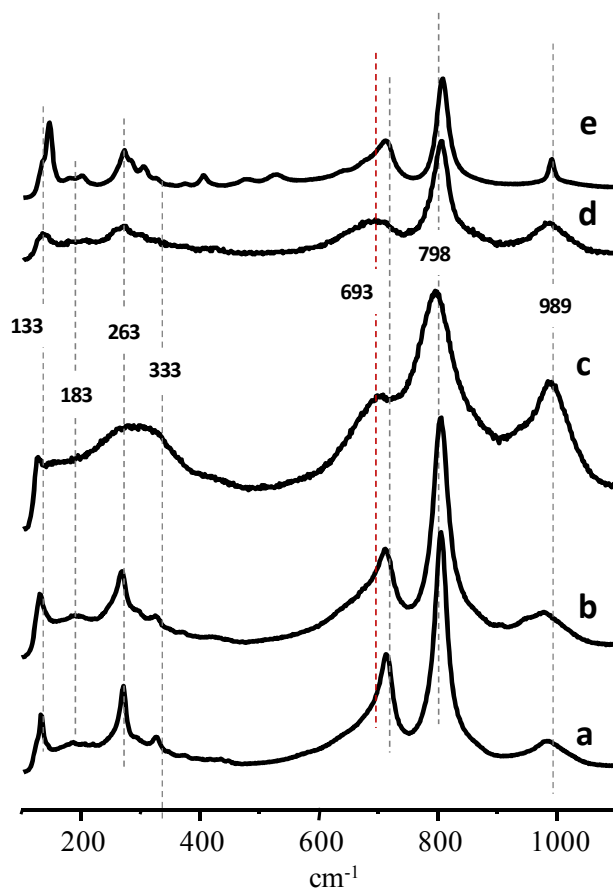


Figure 4.5. Spectres Raman des catalyseurs W-V-O non-supportés et supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : a) WV; b) WV-A-2; c) WV-C-2/AL. Pour une comparaison il a été inclus les spectres des échantillons avec la structure hexagonale  $\text{h-WV}_x\text{O}_3$  (d), ou monoclinique  $\text{m-WVO}_3$  (e),

Toujours avec les échantillons contenant du V, une bande supplémentaire est également observée dans le domaine  $950\text{-}990\text{ cm}^{-1}$ , en relation avec l'incorporation des espèces V aux solides. Dans quelques cas cette bande est observée à ca  $988\text{ cm}^{-1}$  (figure 4.5, spectres c et d), et (figure 4.6, spectres d, e et f) tandis-que dans d'autres cas, cette bande est observée à  $979$  et  $945\text{ cm}^{-1}$  (figure 4.5, spectres a et b, et figure 4.6, spectre b). Il est bien connu, que la présence de cristallites  $\text{V}_2\text{O}_5$  est caractérisée par la présence de bandes Raman à  $998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203,$  et  $159\text{ cm}^{-1}$  sont liées à [205].

Toutefois, l'apparition d'un épaulement à  $1020\text{ cm}^{-1}$  est liée à la présence des espèces  $\text{V}^{5+}$  isolées (la borne de liaison  $\text{V}=\text{O}$  d'un agrégat amorphe de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ne sont présents dans nos catalyseurs).

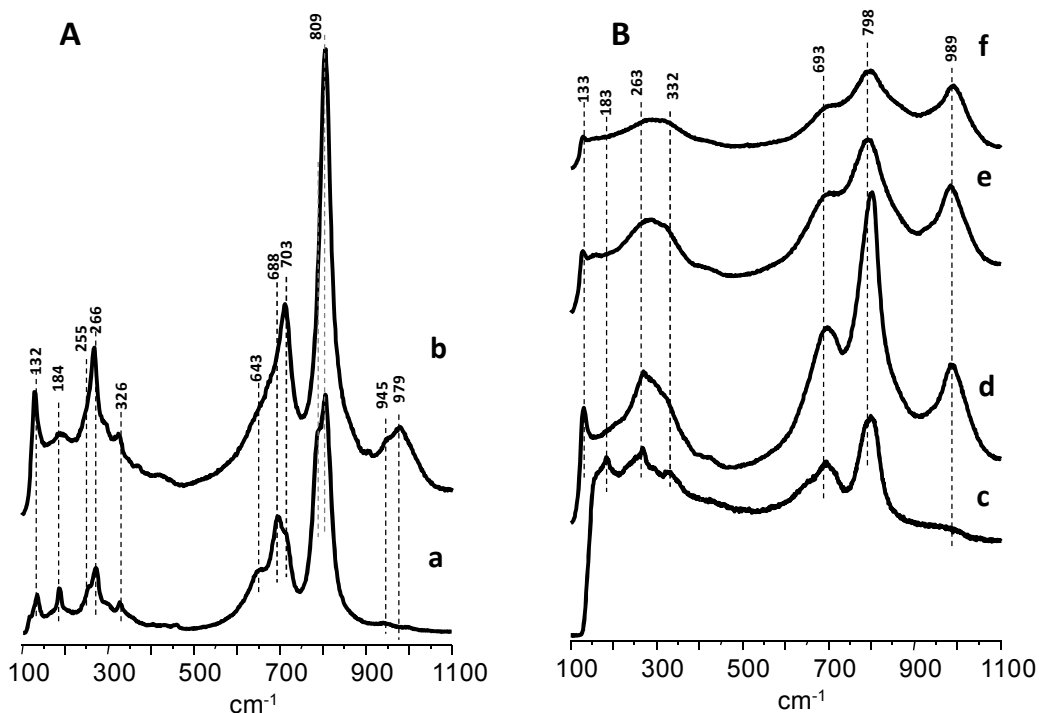


Figure 4.6. Spectres Raman des catalyseurs oxydes W-O et W-V-O non-supportés (A) et supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B) : a) W-A; b) WV-C-2; c) W/AL; d) WV-C-1/AL; e) WV-C-2/AL; f) VW-C-3/AL.

D'autre part, il est bien connu que la bande Raman associée à la liaison V-O terminale augmente avec l'augmentation de l'étendue de polymérisation :  $830\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{VO}_4^{3-}$  monomérique,  $880\text{ cm}^{-1}$   $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  dimérique et  $940\text{ cm}^{-1}$  pour la chaîne composée d'unités  $\text{VO}_4$  [206]. En conséquence, la bande à  $988\text{ cm}^{-1}$  observée dans les bronzes oxyde W-V supporté, comme dans l'échantillon WV-C-2/AL (figure 4.6, spectre e) peut être lié à la présence d'entités W-O-V-O-W polymériques, avec des espèces V octaédriques isolées.

Cependant, un type complètement différent d'espèce V peut être proposé dans le cas des échantillons W-V-O non-supportés (figure 4.5, spectres a et b) et (figure 4.6, spectres a et b).

En réalité, dans ces cas, les spectres correspondants présentent des bandes à  $979$  et  $945\text{ cm}^{-1}$ . Dans ce cas, et compte tenu des résultats précédents [206], cette bande peut être attribuée aux espèces de vanadium polymériques composés d'unités de  $\text{VO}_4$ , V-O-V-O-V sont principalement présents.

### 4.3.3. Par spectroscopie RD-UV-Vis et RPE.

D'autre part, et afin de caractériser, la coordination et spécialement l'état d'oxydation des espèces V, des catalyseurs représentatifs ont été étudiés en utilisant les spectroscopies RD-UV-Vis et l'RPE.

La figure 4.7 donne les spectres de RD-UV-Vis des catalyseurs bronzes W-V-O non-supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (les échantillons WV-C-2 et WV-C-2/AL) A titre comparatif, les spectres d'un bronze W-V-O préparé hydrothermalement (échantillons HT-WV-2) ainsi que pour les oxydes de vanadium supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (échantillon  $8\text{VO}_x/\text{AL}$ ) ou sur  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (échantillon  $\text{VO}_x/\text{W}/\text{AL}$ ), y sont également représentés.

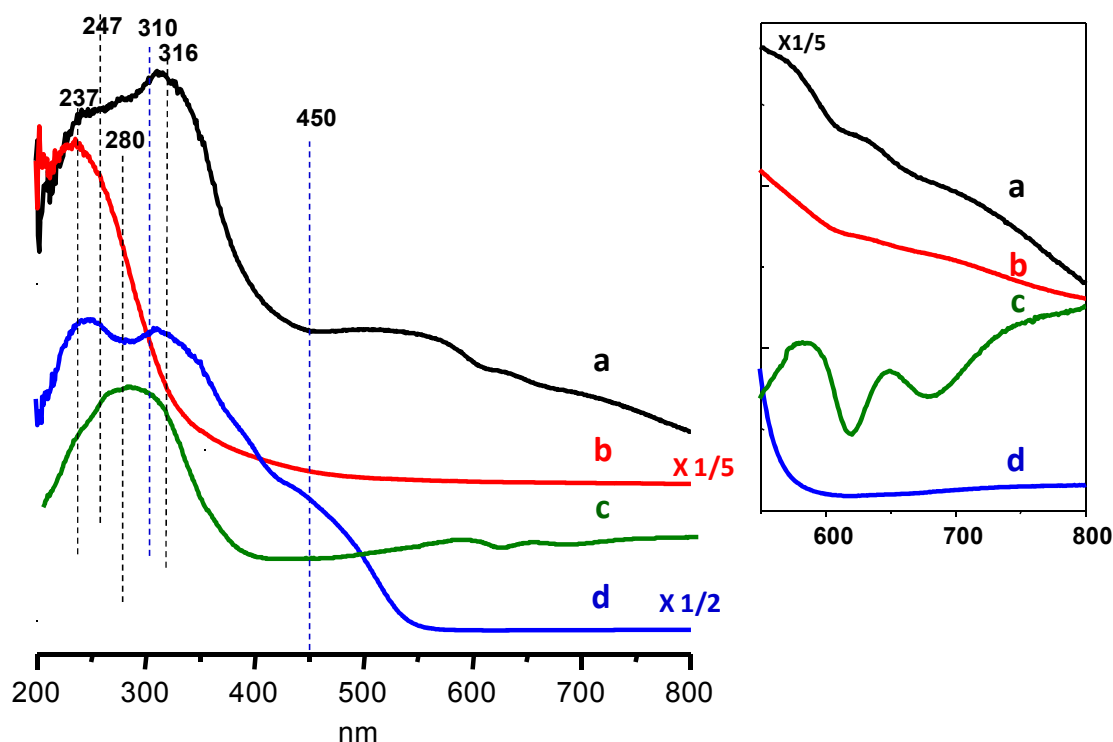


Figure 4.7. Spectres de la reflectance diffuse UV-Vis des catalyseurs contenant V : W-V-O non-supporté et supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  préparés par reflux, .e. **WV-C-2** and **WV-C-2/AL** (spectres *a* et *b*, respectivement); oxyde W-V non supporté préparé par la méthode hydrothermale, **HT-WV-2** (spectre *c*), et catalyseurs vanadium supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  **$\text{VO}_x/\text{AL}$**  (spectre *d*). A droite, les spectres élargis dans la région 500-800 nm.



Dans le cas des composés contenant W ou V, les spectres DR-UV-Vis dépendent fortement de l'état d'oxydation et de la coordination du métal [203,207]. De cette façon,  $\text{WO}_3$  est caractérisée par la présence de bandes à 251 et 330 nm [203].

Ces spectres montrent la présence de bandes intenses dans la région 200-500 nm attribuées au ligand à bandes de transfert de charge métallique (LMCT), est liée à la présence de  $\text{V}^{5+}$  (do) dans les échantillons, tandis-que la bande d'absorption proche de 450nm dans les deux spectres indique la présence d'espèces  $\text{V}^{5+}$  hautement polymérisées comme dans  $\text{V}_2\text{O}_5$  [207].

Dans le cas du catalyseur oxyde de vanadium supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'échantillon  $8\text{VO}_x/\text{AL}$ , les spectres DR-UV-Vis des bandes à 300 nm attribuées aux espèces  $\text{V}^{5+}$  et des bandes à 450nm attribuées à  $\text{V}_2\text{O}_5$  [208].

D'autre part, les oxydes W-V-O non supportés préparés par reflux (échantillon WV-C-2) ou par synthèse hydrothermale (échantillon HT-WV) présentent la concentration la plus élevée des espèces  $\text{V}^{4+}$ , avec la présence de deux bandes dans la région 550-800 nm généralement liées à  $\text{V}^{4+}$  en coordination pseudo-octaédrique [208]. Toutefois, les spectres DR-UV-Vis de l'échantillon ( $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ne montrent aucune bande dans la région 550-800 nm suggérant l'absence ou une très faible concentration des espèces  $\text{V}^{4+}$ .

Puisque la quantité de vanadyle  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  pourrait avoir un intérêt correspondant pour expliquer la performance catalytique, les catalyseurs les plus représentatifs ont été aussi étudiés par RPE. En effet, l'information principale qui peut être tirée des expériences RPE apparait à partir des principaux paramètres liés à la nature des sites vanadyle, facteur g, interactions hyperfines et interactions super-hyperfines. L'RPE est une technique efficace et quantitative pour étudier notamment la présence et la géométrie de coordination des espèces paramagnétiques  $\text{V}^{4+}$  ( $d_1$ ) même sous des conditions in situ [209, 210]. Ainsi, la figure 4.8 montre les spectres RPE caractéristiques des sites vanadyle  $\text{VO}^{2+}$ , dans les catalyseurs contenant V.

Différents signaux peuvent être observés dépendant de la nature des sites vanadyle  $\text{VO}^{2+}$  [209] : i) ceux liés aux sites vanadyle  $\text{VO}^{2+}$  isolés, (pour des sites uniques dans des catalyseurs au vanadium supportés avec une faible charge en V) (figure 4.8.a) ; ii) ceux liés aux sites  $\text{VO}^{2+}$  polymériques, dans les catalyseurs au vanadium supportés avec une charge en

V moyenne (figure 4.8.b) ; et iii) ceux liés aux  $P_2O_7$  sous forme  $(VO)_2P_2O_7$  cristallites (figure 4.8.c). Il peut être observé que ces sites vanadyle isolés formés par exemple, dans des catalyseurs de vanadium fortement dispersés supportés (et à faible chargement en V), donnent lieu aux paramètres Hamiltonien de spin  $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  et  $A_{\parallel}$  peuvent facilement être extraits (figure 4.8.a), ceux qui se séparent sont moyennés en  $(VO)_2P_2O_7$  dans lequel les sites  $VO^{2+}$  sont connectés via des ponts d'oxygène pour former une échelle comme des chaînes doubles (figure.4.8.c).

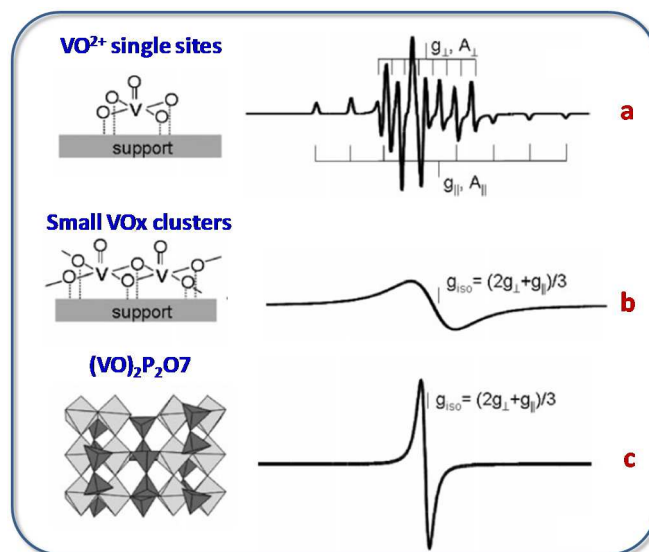


Figure 4.8. Influence de l'efficacité de l'échange spin-spin entre les sites  $VO^{2+}$  voisins sur la forme du signal RPE. [209].

La figure 4.9 représente les spectres d'RPE des catalyseurs à base de vanadium non-supportés et supportés les plus représentatifs WV-C-2 ; WV-C-2/AL ;  $VO_x/AL$  et HT-WV-1. Les principales caractéristiques de ces catalyseurs sont montrées dans les tableaux 2 et 3. A noter que, sauf dans le cas de l'échantillon WV-C-2/AL, l'intensité du signal a été variée afin de les montrer aux mêmes valeurs (l'intensité du reste des spectres ont été amplifiée x2 ou x3) en fonction de l'intensité du signal). En conséquence, la quantité des sites  $VO^{2+}$  correspond à l'échantillon WV-C-2/AL, qui est en accord avec les résultats de RD-UV-Vis.

Dans tous les cas, les spectres de ces catalyseurs correspondent à un mélange de deux types de signaux : i) Signal hyperfine à huit lignes (similaire à celui présenté dans la figure 4.8.a) en relation avec  $\text{VO}^{2+}$  isolé ; ii) un signal large (similaire à celui observé dans la figure 4.8.b) lié à des agrégats  $\text{VO}_x$ .

En réalité, un composant avec un diagramme hyperfin caractéristique de huit lignes en raison de l'interaction de l'électron non apparié avec un noyau  $^{51}\text{V}$  ( $I=7/2$ ), typique des sites de vanadium isolés peut être vu mais avec une intensité relative différente en fonction de la nature du catalyseur.

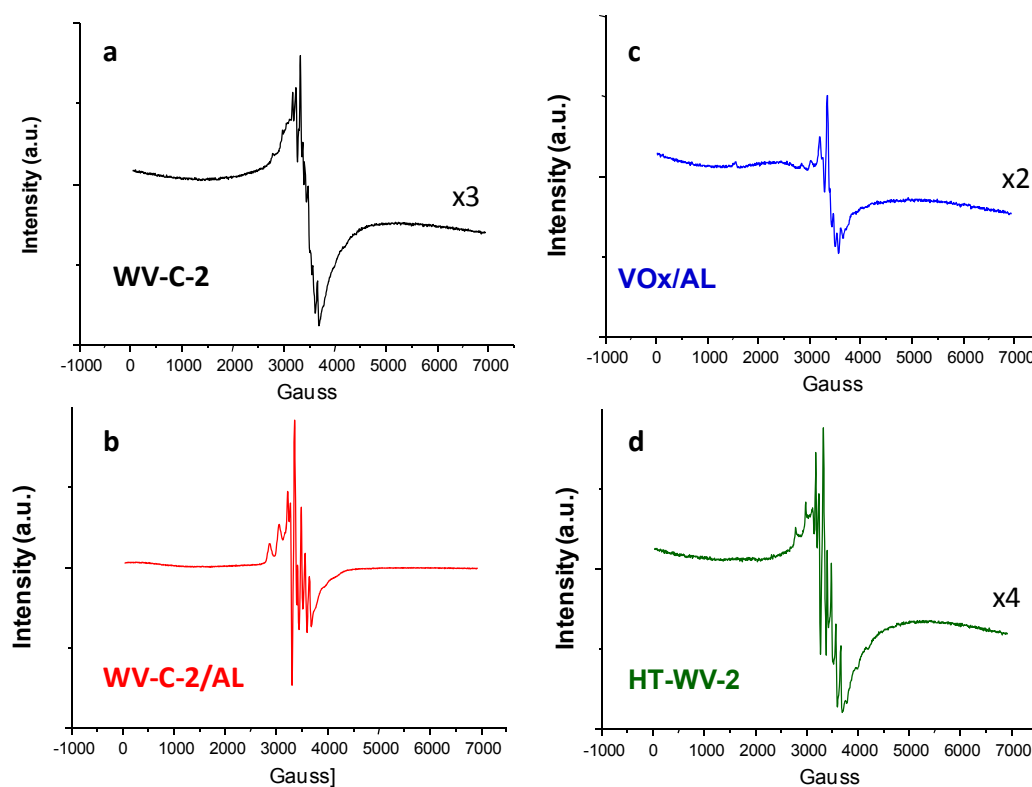


Figure 4.9. Spectres RPE des catalyseurs contenant V : W-V-O non supportés et supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (préparé par reflux) (a et b respectivement), W-V-O non-supportés préparés hydrothermalement (c), et les catalyseurs vanadium supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  commercial (d).

A coté de ce signal, tous les spectres contiennent un composant large et sans structure caractéristique des ions réduits situés à proximité les uns des autres (un spectre similaire que celui présenté dans la figure 4.8.b), suggérant la présence des polymériques ou agrégats de

$\text{VO}_x$ . Cependant, nous pouvons aussi conclure que le motif hyperfin de huit lignes est principalement observé dans le cas de l'échantillon WV-C-2/AL, alors que le signal large a été le plus important pour l'échantillon  $\text{VO}_x/\text{AL}$ . En conséquence, l'échantillon WV-C-2/AL, montre la plus forte concentration d'espèces  $\text{V}^{4+}$ , le principal d'entre eux formant les sites  $\text{VO}^{2+}$  isolés.

#### 4.4. Tests catalytiques

Les catalyseurs ont été testés dans un intervalle de température de 350-550°C utilisant généralement un temps de contact W/F de 80 ou 160 g cat h  $(\text{mol C}_2)^{-1}$ . Toutefois, le temps de contact a été changé dans quelques cas, afin d'atteindre des conversions d'éthane différentes à la même température. La figure 4.10 montre la variation de la conversion de l'éthane en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs VWO supportés sur alumine, avec des rapports molaire V/W dans le gel de synthèse de 0,1 (WV-C-1/AL) ; 0,2 (WV-C-2/AL) et 0,3 (WV-C-3/AL) et un temps de contact W/F= 80gcat h  $(\text{mol C}_2)^{-1}$ . Sont inclus également les résultats obtenus sur l'échantillon WV-C-2/AL avec un temps de contact W/F de 160 g cat h  $(\text{mol C}_2)^{-1}$ .

On observe que, dans le cas des catalyseurs contenant du vanadium, la conversion de l'éthane augmente lorsqu'on augmente le rapport V/W. En outre, la conversion de l'éthane sur le catalyseur WV-C-2/AL augmente aussi lorsqu'on augmente le temps de contact. L'éthylène, et les oxydes de carbone CO et  $\text{CO}_2$  sont les principaux produits de la réaction. D'autres composés comme les produits oxygénés, ou autres paraffines ou oléfines ne sont pas détectés, cela indique que seule la déshydrogénation oxydative et la combustion ont lieu sur ces catalyseurs.

De plus, nous devons noter que, dans l'intervalle de température étudié ici, on n'observe pas de conversion d'éthane avec les catalyseurs sans vanadium (W-C et W-C/AL), se qui signifie que les bronzes oxydes de tungstène non supportés et supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  commercial (AL) sont inactifs pour cette réaction.

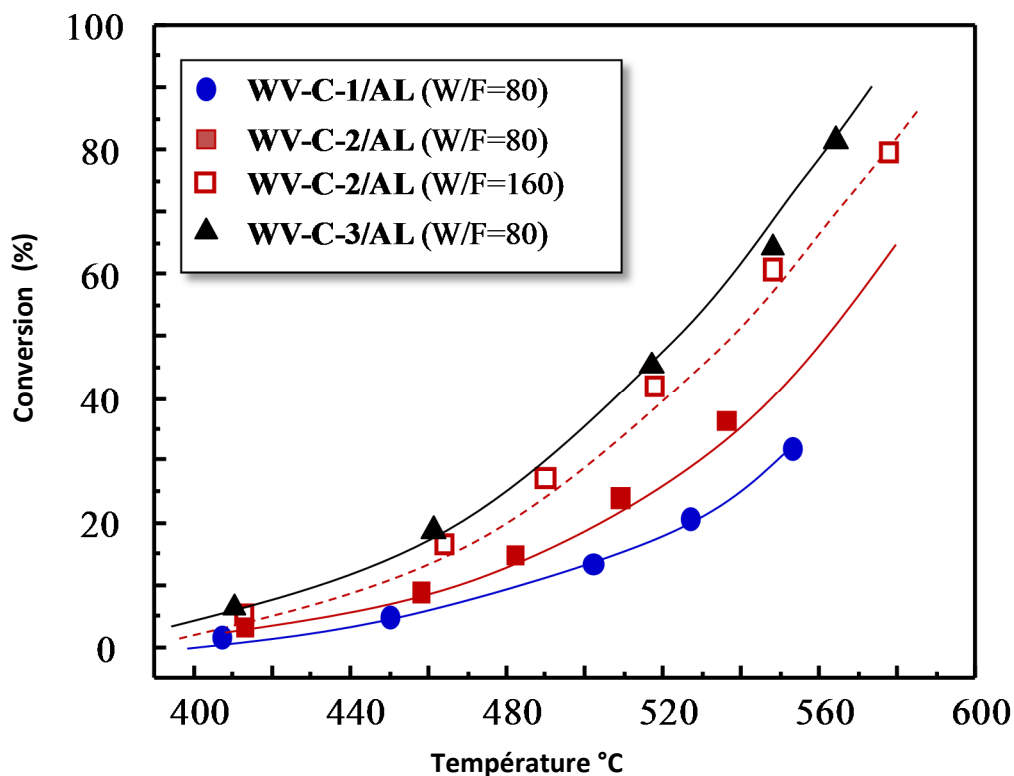


Figure 4.10. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de la réaction dans la DHO de l'éthane sur les catalyseurs W-V<sub>x</sub>-O<sub>z</sub> supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x= 1,2 et 3). Conditions de réaction : C<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He= 4/8/88.

La figure 4.11 représente la variation de la sélectivité en éthylène (figure 4.11.a) et la variation de la sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> (figure 4.11.b) en fonction de la conversion de l'éthane sur les catalyseurs VWO supportés sur alumine. Ces résultats sont obtenus aux mêmes conditions de réaction de celles présentées sur la figure 4.10. Il peut être observé que la sélectivité en éthylène diminue quand la conversion de l'éthane augmente. En outre, il n'y a pas de différences appréciables dans cette tendance pour les catalyseurs WV-C-1/AL et WV-C-2/AL, alors que, le catalyseur avec un contenu en vanadium plus élevé (WV-C-3/AL) montre une sélectivité en éthylène relativement plus faible.

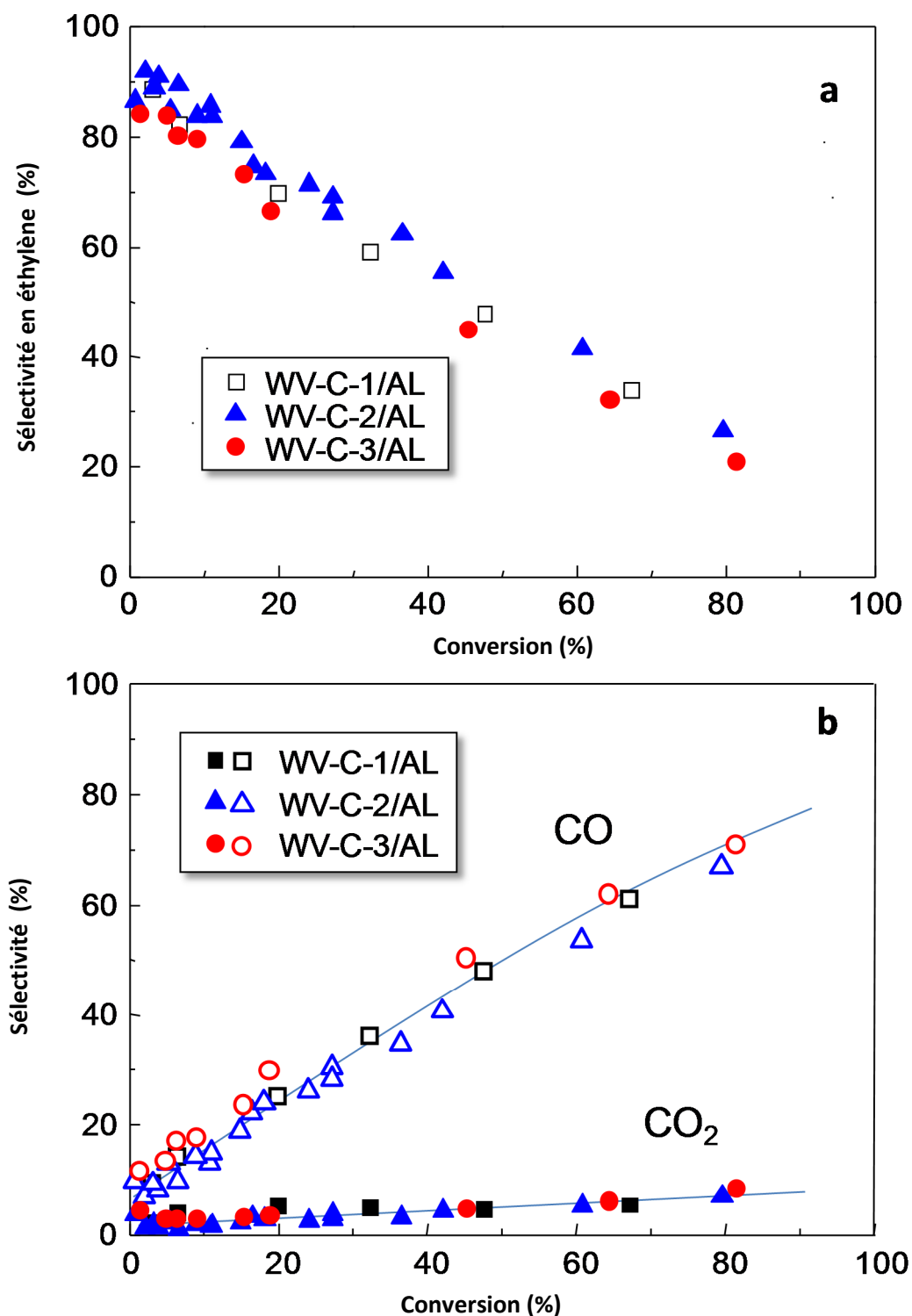


Figure 4.11. Variation de la sélectivité en éthylène (a) et la sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> (b) avec la conversion de l'éthane dans la DHO de l'éthane sur les catalyseurs W-Vx-Oz supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x= 1,2 et 3).

D'autre part la figure 4.11.b montre la variation de la sélectivité en CO et la sélectivité en CO<sub>2</sub> en fonction de la conversion de l'éthane sur les catalyseurs VWO supportés sur alumine. Dans tous les cas, il peut être observé que la sélectivité en CO<sub>2</sub> est très faible, et ne change pas avec la conversion de l'éthane. Cependant, avec une tendance différente, la sélectivité en CO augmente en augmentant la conversion de l'éthane, et de très faibles différences sont observées entre les trois catalyseurs. En outre, et puisque la sélectivité en éthylène (figure.4.11.a) et la sélectivité en CO présentent des tendances opposées, il se pourrait, que l'éthylène est principalement décomposé en CO par des réactions consécutives, lorsque la température de la réaction augmente (et donc la conversion augmente).

Afin d'évaluer l'influence du temps de contact et de la température de réaction sur la conversion de l'éthane et la sélectivité des principaux produits de réaction (éthylène, CO et CO<sub>2</sub>), plusieurs tests catalytiques ont été réalisés en faisant varier le temps de contact et la température de réaction simultanément.

La figure 4.12 montre la variation de la conversion de l'éthane et de la sélectivité des principaux produits de la réaction (éthylène, CO, CO<sub>2</sub>) en fonction de la température de la réaction, et pour différents temps de contact de 25, 81 et 160 gcat h/mol C<sub>2</sub>.

On observe qu'à une température de réaction donnée la conversion de l'éthane augmente avec le temps de contact W/F. Alors que les sélectivités des principaux produits de la réaction montrent différentes tendances. Ainsi, la sélectivité en éthylène décroît lorsque la conversion de l'éthane augmente, tandis-que la sélectivité en CO présente une tendance inverse. De plus, la sélectivité en CO<sub>2</sub> est dans tous les cas très faible et apparemment indépendante de la conversion de l'éthane.

Il apparaît par contre que ces sélectivités sont très affectées par le temps de contact. Selon ces résultats, il peut être proposé un mécanisme réactionnel similaire à celui précédemment proposé pour les catalyseurs oxyde de vanadium supportés (voir schéma 2 dans le chapitre 1), et dans lequel les principales réactions sont :

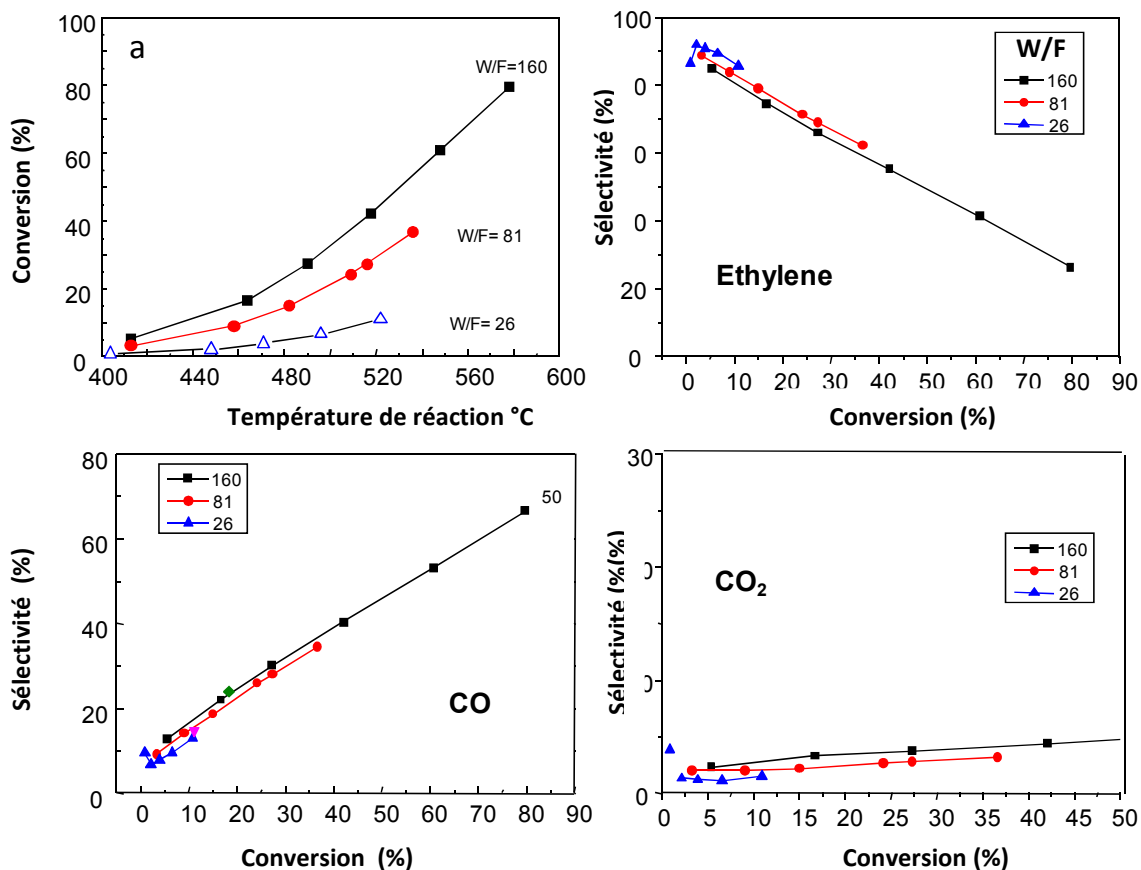


Figure 4.12. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en éthylène, CO et CO<sub>2</sub> avec la conversion de l'éthane obtenue durant la DHO de l'éthane sur l'échantillon **WV-C-2/AL**. Les expériences ont été réalisées au temps de contact W/F de 25, 81 et 160  $\text{g}_{\text{cat}} \text{h}^{-1} (\text{mol}_{\text{C}_2})^{-1}$ .

i) la formation de l'éthylène à partir de l'éthane, et ii) la combustion partielle de l'éthylène en monoxyde de carbone CO. En outre, la formation en CO<sub>2</sub> a été observée mais elle semble être aussi minoritaire. En accord, aux résultats catalytiques obtenus sur de nombreux systèmes catalytiques, un mécanisme réactionnel simplifié avec des réactions parallèles et consécutives, similaire à celui proposé précédemment pour l'oxyde de vanadium supporté (schéma 3.2 dans le chapitre 3), est présenté dans le schéma 4.1, dans lequel  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont des constantes cinétiques.

Dans ce mécanisme réactionnel, la sélectivité initiale en oléfines (à faible conversion de l'éthane) sera liée au rapport  $K_1/K_2$  tandis-qu'à des taux de conversion élevés d'alcane, la sélectivité en oléfines sera associée au rapport  $K_1/(K_2+K_3)$ . Mais dans le cas de WV-C-2/AL,



les résultats catalytiques présentés ici suggèrent que  $K_3 \gg K_2$ , et la sélectivité en éthylène est principalement liée au rapport  $K_1/K_3$ .

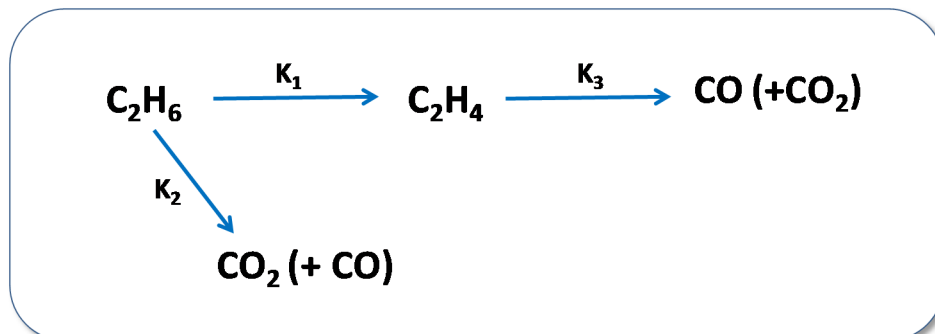


Schéma 4.1 : Chemin réactionnel pour la déshydrogénation oxydative sur le catalyseur

WV-C-2/AL

De plus, la température de réaction pourrait avoir une petite influence sur la sélectivité en éthylène. La figure 4.13 montre les résultats catalytiques de la DHO de l'éthane sur le catalyseur WV-C-2/AL avec des temps de contact, W/F de 25, 80, 160 et 320gcat h  $(\text{mol C}_2)^{-1}$ . Notez que, la température de réaction augmente de 440°C (en travaillant à W/F = 320gcat h  $(\text{mol C}_2)^{-1}$  à 500°C (en travaillant à W/F= 80 gcat h  $(\text{mol C}_2)^{-1}$  pour atteindre une conversion de l'éthane de 20%. En d'autres termes, la sélectivité en éthylène pourrait être favorisée à température de réaction relativement élevée.

Cet effet n'est pas nouveau. En réalité, il a été reporté que cette performance catalytique peut être expliquée que des catalyseurs présentant une réductibilité relativement faible des sites V, dans lesquels les réactions d'oxydéshydrogénation présentent apparemment des énergies d'activation supérieures à celles observées pour des réactions d'oxydation profondes [211].

En conséquence, la température de réaction a une influence sur la vitesse de réaction pour la formation d'oléfine (liée à  $K_1$ ) supérieure à la vitesse de réaction pour l'oxydation profonde à la fois de l'éthane (liée à  $K_2$ ) et l'éthylène (liée à  $K_3$ ).

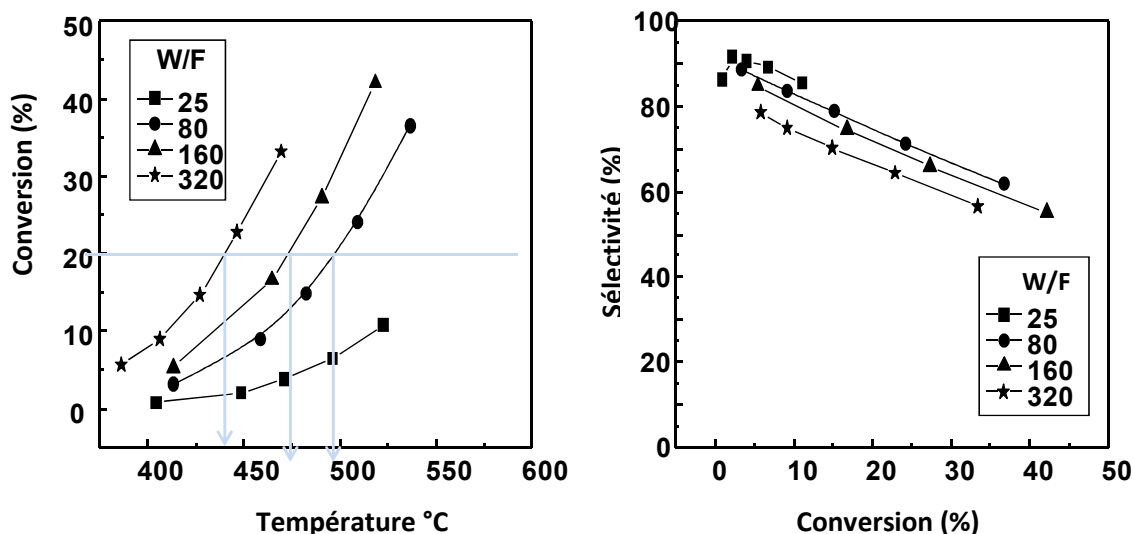


Figure 4.13. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane (b) obtenue durant l'ODH de l'éthane sur l'échantillon WV-C-2/AL. Les expériences ont été réalisées au temps de contact de 25, 81, 160 ad 320  $\text{g}_{\text{cat}} \text{h}^{-1} (\text{mol}_{\text{C}_2})^{-1}$ .

D'autre part, les figures 4.14 et 4.15 montrent les performances catalytiques pour la déshydrogénation oxydative de l'éthane des catalyseurs oxydes V-W préparés par la méthode hydrothermale présentant une structure BTH, mais dans lesquels le traitement thermique a été réalisé par un programme de chauffage rapide (échantillon HT-WV-2-F) ou par traitement thermique habituel (échantillon HT-WV-2). Dans la gamme de W/F étudiée, ces catalyseurs sont actifs et relativement sélectifs vis à vis de l'éthylène (similaire dans les deux cas). Noter que la sélectivité en éthylène est faible que celle atteinte sur le catalyseur bronze V-W-O supporté, WV-C-2/AL (voir résultats dans la figure 4.13).

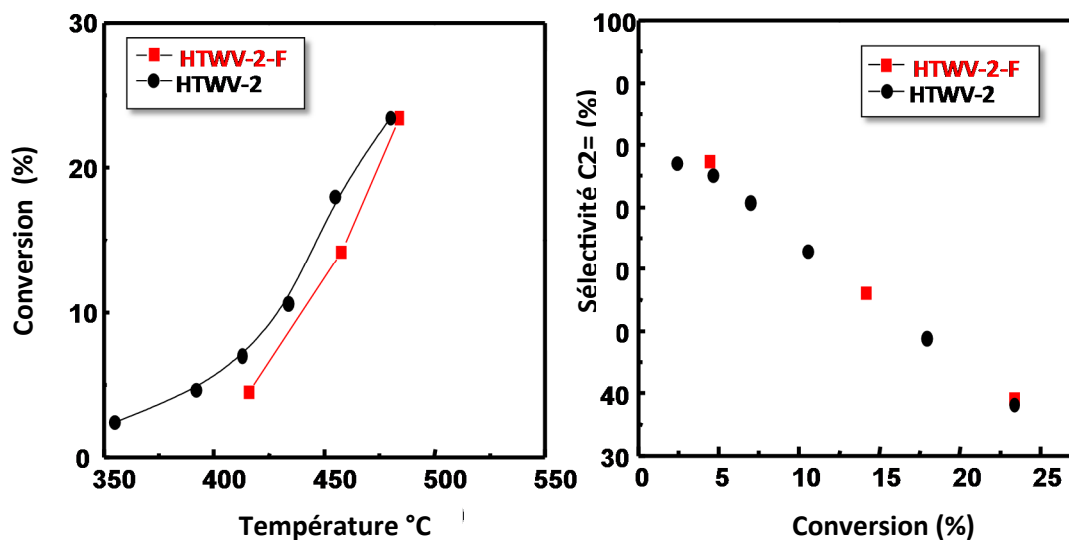


Figure 4.14. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane (b) obtenue durant la DHO de l'éthane sur les échantillons préparés hydrothermalement : HTWV-2-F (traité thermiquement avec une vitesse de chauffage élevée) et HTWV-2 (traité thermiquement avec une vitesse de chauffage basse). Les expériences sont réalisées au temps de contact W/F de  $160 \text{ g}_{\text{cath}}^{-1} (\text{mo l}_{\text{C}_2})^{-1}$ .

On observe, que dans le cas du catalyseur HT-WV-2, l'influence de la température de réaction sur la sélectivité en éthylène n'est pas apparente (figure 4.15), cette tendance est aussi observée pour le catalyseur HT-WV-2-F. Toutefois, une conclusion claire ne peut être proposée puisque cette étude a été réalisée dans une gamme de temps de contact relativement courte.

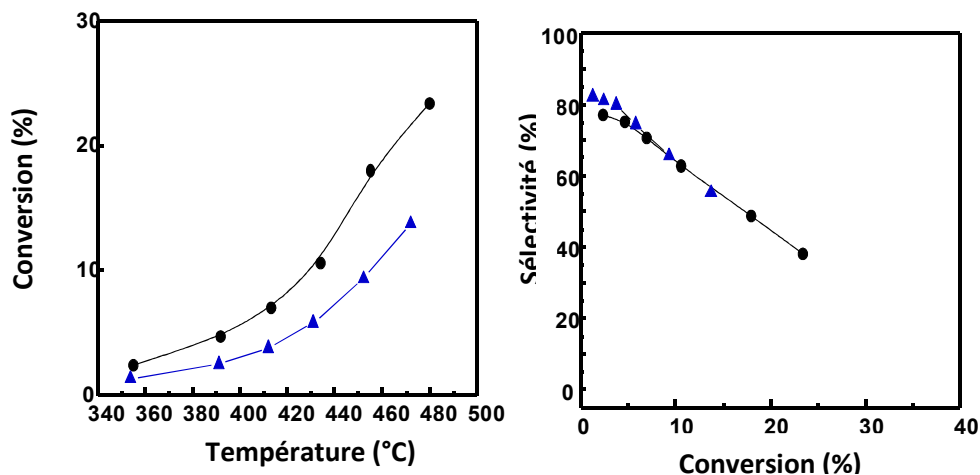


Figure 4.15. Variation de la conversion de l'éthane avec la température de réaction (a), et la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane (b) obtenue durant la DHO de l'éthane sur l'échantillon HT-WV-2. Les expériences ont été réalisées au temps de contact de 80 and 160  $\text{g}_{\text{cat}} \text{h}^{-1} (\text{mol C}_2)^{-1}$ .

D'autre part, le comportement catalytique du meilleur catalyseur V-W-O supporté préparé par reflux, a été comparé avec l'échantillon de contenu V similaire, mais dans lequel le vanadium a été incorporé dans différentes procédures :

1. L'oxyde de vanadium supporté (nommé comme  $2\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ;
2. oxyde de vanadium supporté sur  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (nommé comme  $2 \text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ;  
et le W-V-O bronze non-supporté préparé hydrothermalement (HT-WV-2).

Les résultats catalytiques sont montrés dans la figure 4.16.

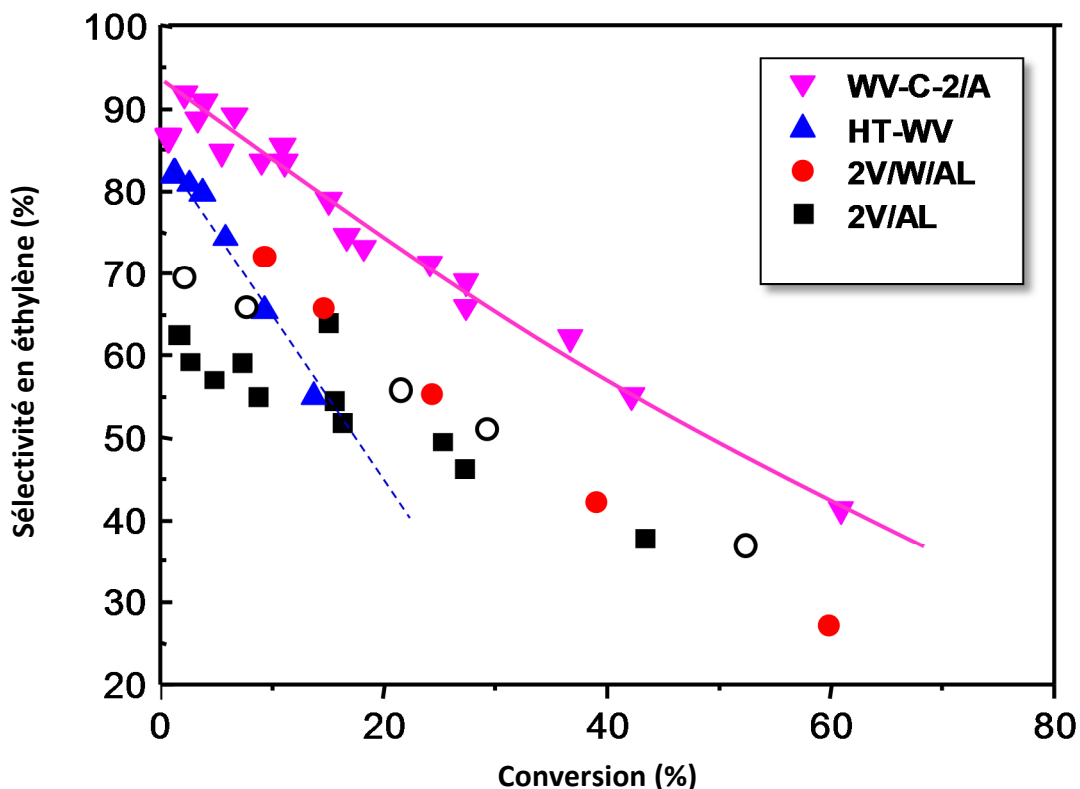


Figure 4.16. Variation de la sélectivité en fonction de la conversion obtenue dans la DHO de l'éthane sur les échantillons à base de V : WV-C-2/AL, HT-WV-2, 2VO<sub>x</sub>/W/AL, et 2VO<sub>x</sub>/AL.

#### 4.5. Discussions

Le tableau 4.4 résume les résultats catalytiques pour la déshydrogénation oxydative de l'éthane sur les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium et de tungstène. Selon ces résultats, il peut être conclu que les bronzes oxydes W-V-supportés sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus sélectifs pour la déshydrogénation oxydative de l'éthane en éthylène que ceux non supportés correspondants (à la fois préparés par reflux ou hydrothermale). Mais aussi, ils présentent des sélectivités en éthylène supérieures que celles atteintes sur l'oxyde de vanadium supporté sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais aussi l'oxyde de vanadium supporté sur WO<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tableau. 4.4. Résultats catalytiques pour la déshydrogénation oxydative de l'éthane sur les catalyseurs à base de V.

Catalyseurs	Méthode de préparation	Temp. (°C)	Conv. (%)	S-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%)	S-CO <sub>2</sub> (%)	S-CO (%)
WV-C-1/AL	Reflux	502	13,5	79,6	2,0	18,4
WV-C-2/AL	Reflux	509	24,1	71,4	2,6	26
		518 <sup>b</sup>	42	55		
WV-C-3/AL	Reflux	517	45,4	44,9	4,8	50,3
WV-C-2	Reflux	507	1,3	65,9	3,6	30,5
HT-WV-2	Hydrothermal	507	7,4	49,8	4,8	45,4
2V/AL	Imprégnation	456	23,4	36	7,9	57
2VO <sub>x</sub> /AL	Imprégnation					
8W/AL	Imprégnation	525	77,9	10,4	9,8	79,7
2VO <sub>x</sub> /8WO <sub>x</sub> / AL	Imprégnation					
8V/W/AL	Imprégnation	(505)	70	14,6	8,8	76,6

Au temps de contact, W/F, de  $60 \text{ g}_{\text{cath}}^{-1} (\text{mol C}_2)^{-1}$

Lorsqu'on compare à la fois les résultats catalytiques et ceux des caractérisations, on peut conclure que la performance catalytique dépend fortement de la structure cristalline mais aussi de la nature des sites V. Les meilleurs catalyseurs, oxyde W-V supporté sur alumine (avec des rapports V/W dans le gel de synthèse de 0,1 à 0,3) (voir caractéristiques des catalyseurs dans le tableau 4.2), présentent la structure h-WO<sub>3</sub> hexagonal comme minoritaire sur les deux diagrammes DRX. (Figure 4.3) et sur les spectres Raman (figure 4.6). Toutefois, les oxydes W-V non supportés (i.e. WV-C-2, préparé par reflux) et (HT-WV-2) préparé hydrothermalement, qui montrent aussi la structure h-WO<sub>3</sub> hexagonale ont des sélectivités en éthylène inférieures à celles observées pour les catalyseurs oxydes W-V supportés correspondants. D'autre part, les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sont relativement

sélectifs vis-à-vis de l'éthylène mais inférieure à celle observées sur les oxydes W-V-supportés sur alumine. Cependant, en outre la présence ou l'absence de phases cristallines, la nature des espèces V (coordination et état d'oxydation) aussi change dépendant de la composition et de la procédure de préparation du catalyseur. En effet, lorsqu'on compare les résultats RD-UV-Vis (figure 4.7) ou RPE (figure 4.9) de ces catalyseurs, il est observé que principalement tous les catalyseurs montrent à la fois des espèces de vanadium tétraédriques et octaédriques, exception faite sur le meilleur catalyseur V-W-O supporté dans lequel les espèces de coordination octaédriques ne sont pas observées. En outre, des différences importantes sont aussi observées dans l'état d'oxydation des espèces V dans ces catalyseurs. Ainsi, selon les résultats à la fois RD-UV-Vis (figure 4.7) et RPE (figure 4.8) il peut être conclu que le meilleur catalyseur V-W-O supporté présente la quantité élevée de  $V^{4+}$  isolés. Dans le cas de l'oxyde W-V non-supporté (échantillon HT-WV-2), il montre aussi la présence de  $V^{4+}$  tel-que déterminée à la fois à partir de RD-UV-Vis (figure 4.7) et RPE (figure 4.8), mais la concentration par gramme de catalyseur est inférieure à celle observée dans les bronzes oxyde W-V supportés sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  correspondants (WV-C-2/AL). En conséquence, les catalyseurs sélectifs durant la déshydrogénation oxydative de l'éthane en éthylène présentent la sélectivité initiale plus élevée en éthylène (à des conversions de l'éthane très faible) et la sélectivité plus élevée à l'éthylène à des conversions de l'éthane élevées. En d'autres termes, ces catalyseurs sélectifs montrent la faible vitesse de réaction à la fois de la formation du dioxyde de carbone (par réaction parallèle,  $K_2$  dans le schéma 4), mais aussi la formation de monoxyde de carbone (par réaction consécutive,  $K_3$  dans le schéma 4). Les résultats des caractérisations de ces nouveaux types de catalyseurs, synthétisés par reflux, montrent une concentration la plus élevée de sites  $V^{4+}$  isolés.

Il a été précédemment reporté que les sites sélectifs pour la DHO de l'éthane sur les catalyseurs contenant V, pourraient être ceux présentant la coordination tétraédrique isolées, afin de diminuer les réactions consécutives (et la formation de CO) [211, 212]. Toutefois, les résultats présentés ici suggèrent que la sélectivité sera élevée dans les systèmes catalytiques dans lesquels nous pourrions stabiliser les sites  $V^{4+}$  isolés, comme cela se produit dans le catalyseur WV-C-2/AL. Il est clair que la présence du support probablement a une forte influence sur la stabilité de la structure cristalline BTH : bronze tungstène hexagonale), qui est le facteur clé de stabiliser la présence des sites  $V^{4+}$  isolés. Ces résultats ouvrent aussi la possibilité de concevoir un nouveau type de catalyseurs en optimisant toutes les étapes de synthèse présentées ici.

## Conclusion générale

Les catalyseurs vanadium supporté sur alumine sont plus sélectifs en éthylène dans la DHO de l'éthane que les catalyseurs correspondants supporté sur les oxydes de métaux contenant Zr. La sélectivité en éthylène décroît et la sélectivité en CO augmente lorsqu'on augmente le contenu en Zr dans le support mixte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Il a été observé que les caractéristiques acides des supports diminuent aussi lorsque le contenu de Zr augmente comme il a été conclu dans l'analyse DTP- $\text{NH}_3$  et la transformation aérobie du méthanol.

En conséquence, la présence de sites acides pourrait favoriser une désorption rapide de l'éthylène ce qui favorise une sélectivité élevée en oléfine (et une faible dégradation de l'éthylène en CO).

L'alumine a démontré qu'elle présente la sélectivité en éthylène la plus élevée. Cependant, le remplacement partiel de l'alumine par la zircone ( $75\%\text{Al}_2\text{O}_3/25\%\text{ZrO}_2$ ) conduit à l'amélioration de la sélectivité de l'éthylène à des conversions élevées de l'éthane dans la DHO de l'éthane. Cette augmentation dans la sélectivité en éthylène est due à la faible décomposition de l'éthylène qui est reliée à la meilleure dispersion de V et à la proportion élevée des sites redox, comme il est montré dans les tests de décomposition du méthanol.

Les nouveaux types de catalyseurs oxydes W-V avec une structure bronze de tungstène hexagonal sont testés dans la DHO de l'éthane. Par comparaison aux catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté conventionnel, ils montrent des sélectivités élevées en éthylène à une même conversion de l'éthane. La haute dispersion des sites de vanadium (comme les pairs V-O-W) favorise une faible combustion de l'éthylène. La méthode de préparation du catalyseur et la charge en V influencent énormément leur performance catalytique dans la DHO de l'éthane.

D'après les résultats catalytiques et ceux des caractérisations obtenus dans le cas des bronzes de tungstène hexagonal, il a été montré que la performance catalytique dépend fortement de la structure cristalline. Il a été observé que la procédure de préparation et de la séquence dans l'incorporation des précurseurs apparait être efficace pour obtenir des solides présentant la phase h- $\text{WO}_3$ . L'analyse DRX a montré la présence à la fois de h- $\text{WO}_3$  et m- $\text{WO}_3$  avec des intensités de phases cristalline (h- $\text{WO}_3$  et m- $\text{WO}_3$ ) dépendant de la composition de l'échantillon solide. Il est montré que l'intensité du pic à  $2\theta = 28,2^\circ$  observé dans h- $\text{WO}_3$ , augmente avec le contenu en V, ce résultat n'est pas observé dans l'échantillon WV-C-3/ AL.



En comparant les résultats de RD-UV-Vis ou de l'RPE, on observe des différences importantes dans l'état d'oxydation des espèces V dans ces catalyseurs. Il a été conclu que le meilleur catalyseur V-W-O supporté présente une quantité élevée de  $V^{4+}$  isolés. Ces nouveaux types de catalyseurs préparés par reflux, première fois rapportés montre la concentration la plus élevée en  $V^{4+}$ .

Selon les résultats des tests catalytiques de la déshydrogénation oxydative de l'éthane, on conclut que les bronzes W-V supportés sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sont les plus sélectifs dans la DHO de l'éthane que ceux non supportés correspondants (dans le cas des deux méthodes de préparation reflux et hydrothermale). Ils présentent aussi des sélectivités en éthylène plus élevées que celles observées sur les catalyseurs vanadium supporté sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et sur le vanadium supportés sur  $\text{WO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En perspective, il serait intéressant de développer une étude sur les performances catalytiques des oxydes de Nickel supporté sur  $\text{SiO}_2$  et sur  $\text{TiO}_2$ -Anatase. En effet, l'étude bibliographique montre que ces derniers présentent des propriétés très intéressantes dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane voire meilleurs que celles des catalyseurs à base de vanadium. Ces propriétés seraient influencées par les types d'interactions NiO-support, par la nature des espèces NiO ainsi que leur taille ou encore par présence de lacunes en Ni et O.

## Références bibliographiques

1. American Chemical Society Report, Technology [Vision 2020, the Chemical Industry, December 1996.
2. a) G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), "Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.  
b) H. F. Rase, Handbook of Commercial Catalysts, CRC Press, New York, 2000.  
c) I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, Catalysis Today 189 (2012) 2– 27.  
d) J.C. Védrine. Top. Catal. 21 (2002.) 97.
3. a) R. K. Grasselli, J. D. Burrington, "Selective Oxidation and ammoxidation of Propylene Catalysis", Advances in Catalysis 30 (1981) 133-163.  
b) R. K. Grasselli. Top. Catal. "Fundamental Principles of Selective Heterogeneous Oxidation catalysis", 21 (2002) 79.
4. "Statistical Review of World Energy 2015"; <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/oil-review-by-energy-type/oil-reserves.html>
5. F. Ivars, J.M. Lopez Nieto, "Light Alkanes Oxidation: targets reached and Current Challenges", Chp. 24, in Handbook of advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry, (editors: Daniel Duprez and Fabrizio Cavani), Imperial College Press, pp 767-834 (2014).
6. a) "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2011 ; b) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology ; 5th ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
7. B. Grzybowska-Swierkosz, "Effect of Additives on the physicochemical and Catalytic Properties of Oxide Catalysts in Selective Oxidation Reactions", Top. Catal. 21 (2002) 35
8. M.A. Banares, "Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review", Catal. Today 51 (1999) 319-348.
9. T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, "Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts", Appl. Catal A: Gen 157 (1997) 117.
10. I.E. Wachs, "The generality of surface vanadium oxide phases in mixed oxide catalysts", Applied Catalysis A: General 391 (2011) 36–42.
11. J. Haber, "Fifty years of my romance with vanadium oxide catalysts" Catal. Today 142 (2009) 100-113.

12. L.E. Briand, J.-M. Jehng, L. Cornaglia, A.M. Hirt, I.E. Wachs, "Quantitative determination of the number of surface active sites and the turnover frequency for methanol oxidation over bulk metal vanadates", *Catal. Today* 78 (2003) 257–268.
13. M.D. Soriano, E. Rodríguez-Castellón, E. García-González, J.M. López Nieto, "Catalytic behavior of NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> bronze for partial oxidation of hydrogen sulfide", *Catal. Today* 238 (2014) 62–68.
14. Hiroyuki Imai, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, *J. Catal.* 251 (2007) 195–203.
- [15] G. Centi, J. Lopez Nieto and C. Iapalucci, K. Bruckman, E.M. Serwicka, "Selective oxidation of n-pentane on 12-molybdovanadophosphoric acids", *Appl. Catal.*, 46 (1989) 197–212.
16. J. Twu, P.K. Dutta, Decavanadate ion-pillared hydrotalcite : "spectroscopic studies of the thermal decomposition process" *J. Catal.* 124 (1990) 503–510.
17. a) N. Das, H. Eckert, H. Hu, I.E. Wachs, J.F. Walzer, F.J. Feher, "Bonding states of surface vanadium (V) oxide phases on silica: structural characterization by vanadium-51 NMR and Raman spectroscopy", *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 8240–8243 1–11  
b) J.L. Bronkema, D.C. Leo, A.T. Bell, Mechanistic studies of methanol oxidation to formaldehyde on isolated vanadate sites supported on high surface area anatase", *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14530–14540  
c) X. Gao, I.E. Wachs, Investigation of surface structures of supported vanadium oxide catalysts by UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1261–1268.  
d) J. Twu, P.K. Dutta, Structure and reactivity of oxovanadate anions in layered lithium aluminate materials", *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7863–7868.
18. J.M. Lopez Nieto, "Microporous and mesoporous materials with isolated vanadium species as selective catalysts in the gas phase oxidation reactions", *Top. Catal.* 15 (2001) 189–194.
19. I.E. Wachs, "Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials" *Catal. Today* 100 (2005) 79–94.
20. K. Amakawa, L. Sun, Ch. Guo, M. H\_ecker, P. Kube, I.E. Wachs, S. Lwin, A. I. Frenkel, A. Patlolla, K. Hermann, R. Schlogl, A. Trunschke, "How strain affects the reactivity of surface metal oxide catalysts", *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 13553–13557.
21. I. E. Wachs, K. Routray, "Catalysis science of bulk mixed oxides" *ACS Catal.* 2 (2012) 1235–1246

22. T. Fievez, F. De Proft, P. Geerlings, B.M. Weckhuysen, R.W.A. Havenith, "Conceptual chemistry approach towards the support effect in supported vanadium oxides: Valence bond calculations on the ionicity of vanadium catalysts", *Catal. Today* 177 (2011) 3–11
23. a) I.E. Wachs, Ch.A. Roberts, "Monitoring surface metal oxide catalytic active sites with Raman spectroscopy", *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 5002–5017  
b) I.E. Wachs, "Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts", *Dalton Trans.*, 2013, 42, 11762-11762.
24. a) R. Brelford, *Oil&Gas J.* July7 (2014), pp.90-91  
b) D. Lippe, *Oil & Gas J.* 111 (2013) 3.
25. T. Ren, M.K. Patel and K. "Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO<sub>2</sub> emissions and production costs", *Blok, Energy* 33 (2008) 817-827.
26. M.M. Bhasin, "Is true ethane oxydehydrogenation feasible ?", *Top. Catal.* 23 (2003) 1–4.
27. D. Sanfilippo, I. Miracca, F. Trifirò, "Dehydrogenation processes, in *Encyclopaedia of hydrocarbons*", Vol. II, C. Giavari and F. Trifirò, Istituto della Enciclopedia Italiana, Fondata da Giovanni Treccani, pp 687-697 (2006).
28. a) Grasselli, R. K.; Stern, D. L.; Tsikoyiannis, "Catalytic dehydrogenation (DH) of light paraffins combined with selective hydrogen combustion (SHC): II.DH+SHC catalysts physically mixed (redox process mode)", *J. G. Appl. Catal. A-Gen.* 1999, 189(1), 9- 14. 27.  
b) Grasselli, R. K.; Stern, D. L.; Tsikoyiannis, "Catalytic dehydrogenation (DH) of light paraffins combined with selective hydrogen combustion (SHC): I.DH SHC DH catalysts in series (co-fed process mode)", *J. G. Appl. Catal. A-Gen.* 1999, 189(1) 1- 8.
29. Jacques C.Védrine, Ioana Fechete, "Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides" , *CR. Chimie* 19 (2016) 1203-1225.
30. S.Al Ghamidi, M.Volpe, M.M.Hossain, H.de Lasa, "VO<sub>x</sub>/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Desorption Kinetics and catalytic activity" , *Applied catalysis A: General* 450 (2013) 120-130.
31. J. M. Lopez Nieto, J. Soler,P. Concepcion,J. Herguido,M. Menendez, J. Santamaria, "Oxidative dehydrogenation of alkanes over V-based catalysts: Influence of redox properties on catalytic performance", *J. Catal* 185 (1999) 324–332.

32. B. Beck, M. Harth, N.G. Hamilton, C. Carrero, J.J. Uhlrich, A. Trunschke, Sh. Shaikhutdinov, H. Schubert, H.-J. Freund, R. Schlögl, J. Sauer, R. Schomäcke, "Partial oxidation of ethanol on vanadia catalysts on supporting oxides with different redox properties compared to propane", *Journal of Catalysis* 296 (2012) 120–131.
33. a) F. Klose, M. Joshi, Ch. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, "Selective oxidation of ethane over a  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst-investigation of the reaction network", *Appl.Catal. A: General* 260 (2004) 101–110.  
b) A. Dinse, R. Shomacker, A.T. Bell, "The role of lattice oxygen in the oxidative dehydrogenation of ethane on alumina-supported vanadium oxide", *Phys Chem Chem Phys* 11 (2009) 6119-6124.
34. a) I.A. Bakare, Sh.A. Mohamed, S. Al-Ghamdi, Sh.A. Razzak, M.M. Hossain, H.I. de Lasa, "Fluidized bed ODH of ethane to ethylene over  $\text{VO}_x\text{-MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst: Decomposition kinetics and catalytic activity", *ChemEng. J.* 278 (2015) 207-216  
b) S. Al-Ghamdi, M. Volpe, M.M. Hossain, H.I. de Lasa, " $\text{VO}_x/\text{c-Al}_2\text{O}_3$  catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Desorption kinetics and catalytic activity".
35. J.M.Tatibouet, "Methanol oxidation as a catalytic surface probe" *Applied Catalysis A: General* 148 (1997) 213-252.
36. J.M. Tatibouet, "Methanol oxidation as a catalytic surface probe" *Appl. Catal. A* 148 (1997) 213-252.
37. Sh.chen , X.Ma, "The role of oxygen species in the selective oxidation of metanol to dimethoxymethane over  $\text{VO}_x/\text{TS-1}$  catalyst", *J.Ind.Eng.Chem.*45 (2017) 296-300.
38. I.Baldychev, J.M.Vohs, R.J.Gorte, "The effect of support on redox properties and methanol-oxidation activity of vanadia catalysts", *Appl.Catal. A: Gen* 391 (2011) 86-9.
39. M. Engeser, D. Schröder, H. Schwarz, "Gas-phase dehydrogenation of methanol with mononuclear vanadium-oxide cations", *Chemistry* 11 (2005) 5975-87.
40. T Kropp, J. Praier, J. Sauer, "Support effect in oxide catalysis: Methanol oxidation on vanadia/Ceria", *J. Am Chem Soc* 136 (2014) 14616-14625.
41. Yong-Ming Dai, Tsung-Chipan, Jih-Mirn-Jehng, "Methanol oxidation over the nanoscale supported tungsten oxide catalysts", *Adv. Mater. Res.* 233-235 (2011) 1460-1463.

42. a) J.E. Molinari, L. Nakka, T. Kim, I.E. Wachs, "Dynamic surface structures and reactivity of vanadium-containing molybdophosphoric acid ( $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ) Keggin catalysts during methanol oxidation and dehydration", *ACS CATAL.* 1 (2011) 1536-1548.
- b) L. Nakka, J.E. Molinari, I.E. Wachs, "Surface and bulk aspects of mixed oxide catalytic nanoparticles: Oxidation and dehydration of  $CH_3OH$  by polyoxometallates", *J. Am Chem Soc* 131 (2009) 15544-15554.
43. M. D. Soriano, A. Chiericato, S. Zamora, F. Basile, F. Cavani, J.M. López Nieto, "Promoted hexagonal tungsten bronzes as selective catalysts in the aerobic transformation of alcohols: Glycerol and methanol", *Top.Catal.* 59 (2015) 178-185.
44. A.Chiericato, M.D. Soriano, E.García-González, G. Puglia, F.Basile, P. Concepción, C. Bandinelli, J.M. López Nieto, F.Cavani,"Multielement crystalline and pseudocrystalline oxides as efficient catalysts for the direct transformation of glycerol into acrylic acid". *Chem Sus Chem* 8 (2015) 398-406.
45. a) P.R. Shah, I. Baldychev, J.M. Vohs, R.J. Gorte, "Comparison of redox isotherms for vanadia supported on zirconia and titania" *Appl. Catal. A: General* 361 (2009) 13–17.
- b) I. Baldychev, J.M. Vohs, R.J. Gorte, "The effect of support on redox properties and methanol-oxidation activity of vanadia catalysts", *Appl. Catal. A: General* 391 (2011) 86-91.
46. C. Hess, "Nanostructured vanadium oxide model catalysts for selective oxidation reactions" *Chem Phys Chem* 10 (2009) 319-326.
47. W. Alharbi, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, "Dehydration of methanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: The relationship between reaction rate and catalyst acid strength", *ACS Catal.*, 5 (2015) 7186–7193.
48. M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, "Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  and  $TiO_2$ -supported Nb and W-oxide catalysts", *J. Catal.* 307 (2012) 170-184.
49. H. Golinska, P. Decyk, M. Ziolk, "Vanadium and antimony supported  $NbSiO_x$  characterization and catalytic properties in methanol oxidation" *Catalysis Today* 169 (2011) 242-248.
50. G. Ch. Behera, K. Parida, "Selective gas phase oxidation of methanol to formaldehyde over aluminum promoted vanadium phosphate" *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 270– 276.
51. P.R. Shah, I. Baldychev, J.M. Vohs, R.J. Gorte, "Comparison of redox isotherms for vanadia supported on zirconia and titania", *Applied Catalysis A: General* 361 (2009) 13-17.

52. a) T. Blasco, A. Galli, J. M. Lopez Nieto, and F. Trifiro, "Oxidative dehydrogenation of ethane and n-butane on VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *J. Catal.* 169(1997) 203-211;  
b) A. Galli, J. M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez, "The effect of potassium on the selective oxidation of n-butane and ethane over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported vanadia catalysts" *Catalysis Letters* 34 (1995) 51-58
53. J.M. López Nieto, "The selective oxidative activation of light alkanes. From supported vanadia to multicomponent bulk V-containing catalysts", *Top. Catal.* 41 (2006) 3.
54. A. Chieragato, J.M. Lopez Nieto, F. Cavani, *Coord. Chem. Rev.* 301–302 (2015) 3–23.
55. B. Grzybowska- Świerkosz, F. Trifirò, "Vanadia catalysts for selective oxidation of hydrocarbons and their derivatives" (special issue), *Appl. Catal. A Gen.*, 157 (1997) 1-425.
56. G.C. Bond, S. F. Tahir, "Vanadium oxide monolayer catalysts preparation, characterization and catalytic activity". *Appl. Catal.*, 71 (1991) 1.
57. B. Grzybowska-Świerkosz, "Active centres on vanadia-based catalysts for selective oxidation of hydrocarbons", *Appl. Catal. A.*, 157 (1997) 409-420.
58. J.-M.M. Millet, Mechanism of first hydrogen abstraction from light alkanes on oxide catalysts *Top. Catal.* 38 (2006) 83.
59. S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifirò, "Key aspects of catalyst design for the selective oxidation of paraffins" *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996) 413.
60. J.C. Vedrine, J.-M.M. Millet, J.-C. Volta, "Molecular description of active sites in oxidation reactions : Acide-base and redox properties, and role of water" *Catal. Today* 32 (1996) 115.
61. M.M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J.C. Lavalley, "On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts", *Appl. Catal. A: Gen.* 145(1996). 1.
62. J. M. López Nieto, P. Botella, M. I. Vázquez, A. Dejoz, "The selective oxidative dehydrogenation of ethane over hydrothermally synthesized MoVTaNb catalysts" *Chem. Commun.* (2002) 1906–1907.
63. S. Albonetti, G. Blanchard, P. Burattin, S. Masetti, A. Tagliani, F. Trifirò, "A new ternary mixed oxide catalyst for ammoxidation of propane: Sn/V/Sb" *Catal. Lett.* 50 (1998) 17-23.
64. K. Routray, W. Zhou, C.J. Kiely, I.E. Wachs, "Catalysis science of methanol oxidation over iron vanadate catalysts: Nature of the catalytic active sites", *ACS Catal.* 1 (2011) 54.

65. N. Ballarini, F. Cavani, L. Maselli, A. Montaletti, S. Passeri, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, "The transformations involving methanol in the acid-and base-catalyzed gas-phase methylation of phenol", *J. Catal.* 251 (2007) 423.
66. A. Chiericato et al, "Multielement crystalline and pseudocrystalline oxides as efficient catalysts for the direct transformation of glycerol into acrylic acid", *Chem Sus Chem* 8 (2015) 398 – 406.
67. N. Ballarini, F. Candiracci, F. Cavani, H. Degrand, J.-L. Dubois, G. Lucarelli, M. Margotti, A. Patinet, A. Pigamo, F. Trifirò, "The dispersion of keggin-type P/Mo polyoxometalates inside silica gel, and the preparation of catalysts for the oxidation of isobutane to methacrolein and methacrylic acid", *Appl. Catal. A: Gen* 325 (2007) 263.
68. F. Cavani, C. Comuzzi, G. Dolcetti, E. Etienne, R.G. Finke, G. Selleri, F. Trifirò, A. Trovarelli, "Oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene: Dawson –type heteropolyoxoanions as stable and selective heterogeneous catalysts", *J. Catal.* 160
69. L.J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G.P. Toledo, M. Trombetta, "Characterization and composition of commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> catalysts", *Appl. Catal. B*, 248 (1996), p. 299.
70. F. Cavani, N. Ballarini and A. Cericola, "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation ?", *Catal. Today*, 127 (2007) 113-131.
71. H.X. Dai and C.T. Au, *Current Top. Catal.* 3 (2002) 33-80.
72. M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P. R. Pujado, "Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins", *Appl. Catal. A: Gen.* 221 (2001) 397.
73. F. Cavani, F. Trifirò, "Selective oxidation of light alkanes: interaction between the catalyst and the gas phase on different classes of catalytic materials", *Catal. Today* 51 (1999) 561-580.
74. M. Baerns, O. Buyevskaya, "Simple chemical processes based on low molecular-mass alkanes as chemical feedstocks", *Catal. Today* 45 (1998) 13-22.
75. C.A. Gartner, A.C. vanVeen, J.A. Lercher, "Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects" *Chem Sus Chem* 5 (2013) 3196-3217.
76. P. Botella, E. Garcia-Gonzalez, A. Dejoz, J.M. Lopez Nieto, M.I. Vázquez, J. GonzalezCalber, *J. Catal.* 225 (2004) 428-438.



77. B. Solsona, M.I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción and J.M. Lopez Nieto, "Selective oxidation of propane and ethane on diluted Mo-V-Nb-Te mixed-oxide catalysts", *J. Catal.*, 252 (2007) 271–280.
78. J.S. Valente, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano, P. del Ángel, N. Nava, A. Massó, J.M. Lopez Nieto, "Chemical, structural, and morphological changes of a MoVTenb catalyst during oxidative dehydrogenation of ethane", *ACS Catal.* 4 (2014) 1292–1301.
79. T.T. Nguyen, M. Aouine and J.M.M. Millet, "Optimizing the efficiency of MoVTenbO catalysts for ethane oxidative dehydrogenation to ethylene", *Catal. Commun.* 21 (2012) 22-26.
80. T. Konya, T. Katou, T. Murayama, S. Ishikawa, M. Sadakane, D. Buttrey, W. Ueda, "An orthorhombic Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub> catalyst most active for oxidative dehydrogenation of ethane among related complex metal oxides", *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 380-387.
81. a) P. Botella, A. Dejoz, J.M. Lopez Nieto, P. Concepcion, M.I. Vazquez, "Selective oxidative dehydrogenation of ethane over MoVSbO mixed oxide catalysts", *Appl. Catal A: Gen* 298 (2006) 16-23.
82. F. Ivars, B. Solsona, E. Rodriguez-Castellon, J.M. Lopez Nieto, "Selective propane oxidation over MoVSbO catalysts. On the preparation, characterization and catalytic behavior of M1 phase", *J. Catal.* 262 (2009) 35-43.
83. a) Z. Skoufa, E. Heracleous and A.A. Lemonidou, "On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts via isotopic labeling and methanol sorption studies", *J. Catal.* , 322 (2015) 118-129.  
b) E. Heracleous and A.A. Lemonidou, *J. Catal.*, "Ni-Me-O-mixed metal oxides for the effective dehydrogenation of ethane to ethylene-effect of promoting metal Me", 270 (2010) 67-75.
84. B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars, M.I. Vazquez, "Oxidative dehydrogenation of ethane over Ni-W-O mixed metal oxide catalysts" *J. Catal.*, 280 (2011) 28-39.
85. H. Zhu, P. Laveille, D.C. Rosenfeld, M.N. Hedhilic and J-M. Basset, "A high-throughput reactor system for optimization of Mo-V-Nb mixed oxide catalyst composition in ethane ODH", *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 4164-4173.
86. K.I. Nakamura, T. Miyake, T. Konishi, T.Suzuki, "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over NiO loaded on high surface area MgO", *J. Mol. Catal A: Chem.* 260 (2006) 144-151.

87. H. Zhu, S. Ould-Chikh, D.H. Anjum, M. Sun, G. Biauxque, J.-M. Basset and V. Caps, “Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane”, *J. Catal.* 2012, 285, 292-303.
88. a) B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M. Lopez Nieto, “Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts”, *Catal. Today*, 180 (2012) 51-58. b) B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J.J. Delgado, J.J. Calvino, J.M. López Nieto, “Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO<sub>2</sub>-promoted NiO catalysts”, *J.Catal.* 295 (2012) 104-114.
89. J.M. Lopez Nieto, B. Solsona, R.K. Grasselli, P.Concepción, “Promoted NiO catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane”, *Top. Catal.*, 57 (2014) 1248–1255.
90. Z. Skoufa, E. Heracleous and A.A. Lemonidou, “Investigation of engineering aspects in ethane ODH over highly selective Ni<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>O<sub>x</sub> catalyst”, *Chem. Eng. Sci.* 84 (2012) 48-56.
91. T. Blasco, J.M. López Nieto, “Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts”, *Appl. Catal. A.*, 157 (1997) 117-142.
92. H.H. Kung, M.C. Kung, “Oxidative dehydrogenation of alkanes over vanadium-magnesium-oxides”, *Appl. Catal. A.* 157 (1997) 105-116.
93. F. Cavani, F. Trifiró, ”Some aspects that affect the selective oxidation of paraffins”, *Catal. Today* 36 (1997) 431-439.
94. M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujado, “Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins”, *Appl. Catal. A: General* 221 (2001) 397–419.
95. B. Grzybowska-Swierkosz, “Effect of additives on the physicochemical and catalytic properties of oxide catalysts in selective oxidation reactions”, *Top. Catal.* 21 (2002) 35.
96. R. Grabowski, “Kinetics of oxidative dehydrogenation of C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> alkanes on oxide catalysts” *Catal. Rev.* 48 (2006) 199.
97. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, “Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from comercial implementation?”, *Catal. Today* 127 (2007) 113–131.
98. C.A. Gartner, A.C. van Veen, J.A. Lercher, “Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects”, *Chem Cat Chem* 5 (2013) 3196 – 3217.
99. A. Dinse, A. Ozarowski, Ch. Hess, R. Schomacker, K.-P. Dinse, “Potential of high-frequency EPR for investigation of supported vanadium oxide catalysts”, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008)17664–17671.

100. a) K. D. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, "The relationship between the electronic and redox properties of dispersed metal oxides and their turnover rates in oxidative dehydrogenation reactions" *J. Catal.* 209 (2002), 35–42.  
b) K. Chen, A.T. Bell and E. Iglesia, "Kinetics and mechanism of oxidative dehydrogenation of propane on vanadium, molybdenum, and tungsten oxides", *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1292.
101. J.M. Lopez Nieto, J. Soler, P. Concepcion, J. Herguido, M. Menendez and J. Santamaria, "Oxidative dehydrogenation of alkanes over alkanes over V-based catalysts: Influence of redox properties on catalytic performance", *J. Catal.* 185 (1999) 324.
102. a) M.D. Argyle, K. Chen, E. Iglesia and A.T. Bell, "In situ UV-visible spectroscopic measurements of kinetic parameters and active sites for catalytic oxidation of alkanes on vanadium oxides", *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2414; b) K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A.T. Bell and E. Iglesia, "Isotopic tracer and kinetic studies of oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts", *J. Catal.* 186 (1999) 325; c) M.D. Argyle, K. Chen, A.T. Bell and E. Iglesia, "Ethane oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts", *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5421.
103. G. Mul, M.A. Banares, G. Garcia Cortez, B. Linden, S.J. Khatib and J.A. Moulijn, "Multitrack and operando Raman-GC study of oxidative dehydrogenation of propane over alumina-supported vanadium oxide catalysts", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4378.
104. B. Olthof, A. Khodakov, A. T. Bell, E. Iglesia, "Effects of support composition and pretreatment conditions on the structure of vanadia dispersed on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1516-1528.
105. M. A. Banares, "Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review", *Catalysis Today* 51 (1999) 319-348.
106. T. Blasco, A. Galli, J.M. Lopez Nieto, F. Trifiro, "Oxidative dehydrogenation of ethane and n-butane on VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *J. Catal.* 169 (1997) 203-211.
107. S.A. Al-Ghamdi, H.I. de Lasa, "Propylene production via propane oxidative dehydrogenation over VO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Fuel* 128 (2014) 120-140.
108. A. Adamski, Z. Sojka and K. Dyrek, M. Che, G. Wendt and S. Albrecht, "Surface heterogeneity of zirconia-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. The link between structure and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane", *Langmuir*, 15 (1999) 5733-5741.
109. Z. Zhao, Y. Yamada, A. Ueda, H. Sakurai, T. Kobayashi, "The roles of redox and acid-base properties of silica-supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane", *Catal. Today* 93-95 (2004) 163-171.

110. I.E.Wachs, B.M.Weckhuysen, "Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports", *Appl. Catal. A: Gen* 157 (1997) 67-90.
111. H. Tian, E.I.Ross, I.E.Wachs, "Quantitative determination of the speciation of surface vanadium oxides and their catalytic activity", *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9593-9600.
112. Yang Sikyun, Minzoe Lee, jongbaek Sung, "Promoting effect of cerium on MoVTeNb mixed oxide catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene", *Applied Catalysis B: Environmental* 237 (2018) 554-562.
113. B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, M.I. Vazquez, M.T. Navarro, "Molybdenum-vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane", *Catal. Today* 117 (2006) 228-233.
114. P. Concepcion, M.T. Navarro, T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, B. Panzacchi, F. Rey, "Vanadium oxide supported on mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparation, characterization and reactivity", *Catal. Today* 96 (2004) 179-186.
115. K.V.R.Chary, Ch.P. Kumar, P.V.R. Rao, V.V. Rao, "Dispersion and reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>", *Catal. Commun.* 5(2004) 479-484.
116. M. Sanati, A. Andersson, "Zirconia-supported vanadium oxide catalysts for ammoxidation and oxidation of toluene: A characterization and activity study", *Appl. Catal. A* 106 (1993) 51.
117. Y. Murakami, M. Niwa, T. Hattori, S. Osawa, I. Igushi, H. Ando, "Reaction mechanism of ammoxidation of toluene I. Kinetic studies of reaction steps by pulse and flow techniques", *J. Catal.* 49 (1977) 83.
118. S. Chen, F. Ma, A. Xu, L. Wang, F. Chen, W. Lu, "Study on the structure, acidic properties of V-Zr nanocrystal catalysts in oxidative dehydrogenation of propane", *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 316-325.
119. S. Zhang, X. Li, J. Jing, H.X. Fan, Q. Wang, W. Li, "Dehydrogenation of ethylbenzene with CO<sub>2</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst", *Catal. Commun.* 34 (2013) 5-10.
120. D. Gazzoli, S. De Rossi, G. Ferraris, G. Mattei, R. Spinicci, M. Valigi, "Bulk and surface structures of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for n-butane oxidative dehydrogenation", *J. Mol. Catal. A: Chemical* 310 (2009) 17-23.
121. H. Kim, G.A. Ferguson, L. Cheng, S.A. Zygmunt, P.C. Stair, L. A. Curtiss, "Structure-specific reactivity of alumina-supported monomeric vanadium oxide species", *J. Phys Chem C* 116 (2012) 2927-2932.

122. a) S. Al-Ghamdi, M. Volpe, M.M. Hossain, H.I. de Lasa, "VO<sub>x</sub>/c- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Desorption kinetics and catalytic activity" *Appl. Catal. A: General* 450 (2013) 120-130.
- b) I.A. Bakare, Sh.A. Mohamed, S. Al-Ghamdi, Sh.A. Razzak, M.M. Hossain, H.I. de Lasa, "Research funded by King Abdulaziz City for Science and Technology (ARP-30-252)", *Chem. Eng. J.* 278 (2015) 207–216.
123. H. Tian, E. I. Ross, I.E. Wachs, "Quantitative determination of the speciation of surface vanadium oxides and their catalytic activity", *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9593-9600.
124. K.V.R.Chary, Ch. P. Kumar, P. V.R. Rao, V.V. Rao, "Dispersion and reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>", *Catal. Commun.* 5 (2004) 479-484.
125. A. Adamski, Z. Sojka, K. Dyrek, M. Che, An XRD and ESR study of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts: influence of the phase transitions of ZrO<sub>2</sub> on the migration of V<sup>4+</sup> ions into zirconia *Solid State Ionics* 117 (1999) 113-122.
126. Y. Zhao, Zh. Qin, G. Wang, M. Dong, L. Huang, Zh. Wu, W. Fan, J. Wang, "Catalytic performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> for methanol oxidation", *Fuel* 104 (2013) 22-27.
127. a) I. E. Wachs, T. Kim, E.I. Ross, "Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts", *Catal. Today* 116 (2006) 162-168; b) T. Kim, A. Burrows, Ch. J. Kiely, I.E. Wachs, "Molecular/electronic structure-surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts", *J. Catal.* 246 (2007) 370–381; c) Elizabeth I. Ross-Medgaarden, W.V. Knowles, T. Kim, M.S. Wong, W. Zhou, Ch.J. Kiely, I.E. Wachs, "New insights into the nature of the acidic catalytic active sites present in ZrO<sub>2</sub>-supported tungsten oxide catalysts", *J. Catal.* 256 (2008) 108–125.
128. Ch.D. Baertsch, K.T. Komala, Y.-H. Chua, E. Iglesia, "Genesis of Bronsted acid sites during dehydration of 2-butanol on tungsten oxide catalysts", *J. Catal.* 205(2002) 44–57.
129. J.H. Holles, C.J. Dillon, J.A. Labinger and M.E. Davis, "A substrate-versatile catalyst for the selective oxidation of light alkanes I. Reactivity", *J. Catal.* 218 (2003) 42; C.J. Dillon, J.H. Holles, R.J. Davis, J.A. Labinger and M.E. Davis, "A substrate-versatile catalyst for the selective oxidation of light alkanes I. Reactivity" *J. Catal.* 218 (2003) 54.
- [130] A. Chiericato, J.M. Lopez Nieto, F. Cavani, "Mixed oxide catalysts with vanadium as the key element for gas-phase reactions", *Coord. Chem. Rev.* 301-302 (2015) 3-23.
131. R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto Jr., Cl.G. Lugmair, A. F. Volpe Jr., Th. Weingand, *Top. Catal.* 23 (2003) 5-22.

132. I.E. Wachs, K. Routray, "Catalysis science of bulk mixed oxides" *ACS Catal.* 2 (2012) 1235–1246.
133. J. Macht, E. Iglesia, "Structure and function of oxide nanostructures: catalytic consequences of size and composition", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5331–5343.
134. M.D. Soriano, E. Rodríguez-Castellón, E. García-González, J.M. López Nieto, "Catalytic behavior of NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> bronze for partial oxidation of hydrogen sulfide", *Catal. Today* 238 (2014) 62–68.
135. M. Greenblatt, "Molybdenum oxide bronzes with quasi-low-dimensional properties" *Chem. Rev.* 88 (1988) 31–53.
136. J.D. Guo, M. S. Whittingham, "Tungsten oxides and bronzes: Synthesis, diffusion and reactivity", *Int. J. Mod. Phys. B* 7 (1993) 4145.
137. E. Rödel, O. Timpe, A. Trunschke, G.A. Zenkovets, G.N. Kryukova, R. Schlögl, T. Ressler, "Structure stabilizing effect of tungsten in mixed molybdenum oxides with Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-type" *Catal. Today* 126 (2007) 112–118.
138. G. Mestl, "MoVW mixed metal oxides catalysts for acrylic acid production: from industrial catalysts to model studies", (2006) *Top. Catal.* 38: 69–98.
139. a) P. Botella, B. Solsona, J.M. López Nieto, P. Concepción, J. L. Jordá, M. T. Doménech Carbó, "Mo-W-containing tetragonal tungsten bronzes through isomorphic substitution of molybdenum by tungsten", *Catal. Today* 158 (2010) 162–169; b) N. Blanch Raga, M.D. Soriano, A.E. Palomares, P. Concepción, J. Martínez-Triguero, J. M. López Nieto, "Catalytic abatement of trichloroethylene over Mo and/or W-based bronzes", *Appl. Catal. B*: 130–131 (2013) 36–43.
140. a) Tsuji, Y. Koyasu, "Synthesis of MoVNbTe(Sb)O<sub>x</sub> composite oxide catalysts via reduction of polyoxometalates in an aqueous medium", *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5608–5610; b) J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Jumas, "Characterization of tellurium in MoVTeNbO catalysts for propane oxidation or ammoxidation", *Appl. Catal. A* 232 (2002) 77–92.
141. a) M. Sadakane, K. Endo, K. Kodato, S. Ishikawa, T. Murayama, Wataru Ueda, "Assembly of a pentagonal polyoxomolybdate building block, [Mo<sub>6</sub>O<sub>21</sub>]<sup>6-</sup>, into crystalline MoV oxides", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 1731–1736; b) P. Concepción, S. Hernandez, J.M. Lopez Nieto, "On the nature of active sites in MoVTeO and MoVTeNbO catalysts: The influence of catalyst activation temperature", *Appl. Catal. A: Gen.* 391 (2011) 92–101.
142. a) M.C Sanchez Sanchez, F. Girgsdies, M. Jastak, P. Kube, R. Schlögl, A. Trunschke, "Aiding the self-assembly of supramolecular polyoxometalates under hydrothermal

conditions to give precursors of complex functional oxides”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 7194–7197; b) X. Li, D. Buttrey, D. Blom, T. Vogt, “Improvement of the structural model for M1 phase Mo-V-Nb-Te-O propane (ammoxidation) catalyst”, *Top. Catal.* 54 (2011) 614; c) M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, W. Ueda, “Crystalline Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub> mixed-metal oxide catalyst with trigonal symmetry”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1493.

143. P. Botella, B. Solsona, E. García-González, J.M. González-Calbet, J.M. López Nieto, “The hydrothermal synthesis of tetragonal tungsten bronze-based catalysts for the selective oxidation of hydrocarbons”, *Chem. Commun.* (2007) 5040-5042.

144. a) L.Wang, J. Zhan, W. Fan, G. Cui, H. Sun, L. Zhuo, X. Zhao, B. Tang, “Microcrystalline sodium tungsten bronze nanowire bundles as efficient visible light-responsive photocatalysts”, *Chem. Commun.* 46 (2010) 8833-8835; b) Y. Miseki, A. Kudo “Water splitting over new niobate photocatalysts with tungsten-bronze-type structure and effect of transition metal-doping”, *ChemSusChem* 4 (2011) 245-251.

145. M. D. Soriano, P. Concepción, J. M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut “Tungsten-vanadium mixed oxides for the oxidehydrogenation of glycerol into acrylic acid” *Green Chem.* 13 (2011) 2954-2962.

146. A. Chierigato, F. Basile, P. Concepción, S. Guidetti, G. Liosi, M. D. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, J. M. López Nieto, “Glycerol oxidehydrogenation into acrolein and acrylic acid over W-V-Nb-O bronzes with hexagonal structure”, *Catal. Today* 197 (2012) 58-65.

147. A. Chierigato, M. D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, J.M. López Nieto, “One-pot glycerol oxidehydrogenation to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance”, *Appl. Catalysis B* 150–151 (2014) 37-46.

148. A. Chierigato, M. D. Soriano, E. García-González, G. Puglia, F. Basile, P. Concepción, C. Bandinelli, J.M. López Nieto, F. Cavani, “Multielement crystalline and pseudocrystalline oxides as efficient catalysts for the direct transformation of glycerol into acrylic acid” *ChemSusChem.* 8 (2015) 398-406.

149. E. García-González, M. D. Soriano, E. Urones-Garrote, J. M. López Nieto, “On the origin of the spontaneous formation of nanocavities in hexagonal bronzes (W,V)O<sub>3</sub>”, *Dalton Trans.* 43 (2014) 14644–14652.

150. P. Botella, B. Solsona, J.M. López Nieto, P. Concepción, J. L. Jorda, M. T. Doménech Carbó, “Mo-W containing tetragonal tungsten bronzes through isomorphic substitution of molybdenum by tungsten”, *Catal. Today* 158 (2010) 162-169.
151. N. Blanch-Raga, M.D. Soriano, A.E. Palomares, P. Concepcion, J. Martinez-Triguero, J.M. Lopez Nieto, “Catalytic abatement of trichloroethylene over Mo and/or W-based bronzes”, *Applied Catalysis B: Environmental* 130– 131 (2013) 36– 43.
152. a) P. DeSanto, D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, B.H. Toby, T. Vogt, Z. Krist, “Structural aspects of the M1 and M2 phases in MoVNbTeO propane ammoxidation catalysts”, 219 (2004) 152; (b) P. DeSanto, D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, B.H. Toby, “Structural characterization of the orthorhombic phase M1 in MoVNbTeO propane ammoxidation catalysts”, *Top. Catal.* 23 (2003) 23.
153. E. García-González, J.M. López Nieto, P. Botella, J.M. González-Calbet, “On the nature and structure of a new MoVTeO crystalline phase”, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4416.
154. a) J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Jumas, “Characterization of tellurium in MoVTeNbO catalysts for propane oxidation or ammoxidation”, *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 77; (b) H. Tsuji, K. Oshima, Y. Koyasu, “Synthesis of molybdenum and vanadium-based mixed oxide catalysts with metastable structure: Easy access to the MoVNbTe(Sb)O<sub>x</sub> catalytically active structure using reductant and oxoacid” ,*Chem. Mater.* 15 (2003) 2112.
155. a) T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, T. Sawaki, EP Patent 0,529, 853 A2 (1992), assigned to Mitsubishi.; b) T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, M. Hatano, “Ammoxidation of propane over Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 112 (1997) 473–480.; c) H. Tsuji, K. Oshima, Y. Koyasu, “Synthesis of molybdenum and vanadium-based mixed oxide catalysts with metastable structure: Easy access to the MoVNbTe(Sb)O<sub>x</sub> catalytically active structure using reductant and oxoacid” *Chem. Mater.* 15 (2003) 2112.
156. a) J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez, A. Dejoz, “The selective oxidative dehydrogenation of ethane over hydrothermally synthesised MoVTeNb catalysts”, *Chem. Commun.* (2002) 1906–1907; b) P. Botella, E. García-González, A. Dejoz, J.M. López Nieto, M.I. Vázquez, J. González-Calbet, Corrigendum to selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTeNbO mixed metal oxides catalysts *J. Catal.* 225 (2004) 428–438.
157. I.M. Szilagy, F. Hange, J. Madarasz, G. Pokol, “In situ HT-XRD study on the formation of hexagonal ammonium tungsten bronze by partial reduction of ammonium paratungstate tetrahydrate”, *Eur.J. Inorg. Chem.* (2006) 3413-3418.



158. a) Y. Liu, S. Shrestha, W.E. Mustain, "Synthesis of nanosize tungsten oxide and its evaluation as an electrocatalyst support for oxygen reduction in acid media", *ACS Catal.* 2 (2012) 456–463; b) Zh. Zhang, J. Liu, J. Gu, L. Su, L. Cheng, "An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells", *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2535-2558.
159. a) L. Wang, J. Zhan, W. Fan, G. Cui, H. Sun, L. Zhuo, X. Zhao, B. Tang, « Microcrystalline sodium tungsten bronze nanowire bundles as efficient visible light-responsive photocatalysts », *Chem. Commun.* 46 (2010) 8833-8835; b) Y. Miseki, A. Kudo *ChemSusChem* 4 (2011) 245-251; c) I.M. Szilágyi, B. Fórizs, O. Rosseler, Á. Szegedi, P. Németh, P. Király, G. Tárkányi, B. Vajna, K. Varga-Josepovits, K. László, A.L. Tóth, P. Baranyai, M. Leskelä, « WO<sub>3</sub> photocatalysts : Influence of structure and composition », *J. Catal.* 294 (2012) 119–127; d) G. Liu, S. Wang, Y. Nie, X. Sun, Y. Zhang, Y. Tang, "Electrostatic-induced synthesis of tungsten bronze nanostructures with excellent photo-thermal conversion behavior", *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 10120.
160. a) M. D. Soriano, P. Concepción, J. M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, "Tungsten-vanadium mixed oxides for the oxidehydrogenation of glycerol into acrylic acid", *Green Chem.* 13 (2011) 2954-2962; b) A. Chiericato, F. Basile, P. Concepción, S. Guidetti, G. Liosi, M. D. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, J. M. López Nieto, "Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W-V-Nb-O bronzes with hexagonal structure", *Catal. Today* 197 (2012) 58-65; c) A. Chiericato, M. D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, J.M. López Nieto, "One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance", *Appl. Catalysis B* 150–151 (2014) 37-46.
161. A. Chiericato, M. D. Soriano, E. García-González, G. Puglia, F. Basile, P. Concepción, C. Bandinelli, J.M. López Nieto, F. Cavani, "Multielement crystalline and pseudocrystalline oxides as efficient catalysts for the direct transformation of glycerol into acrylic acid" *ChemSusChem.* 8 (2015) 398-406.
162. E. García-González, M. D. Soriano, E. Urones-Garrote, J. M. López Nieto, "On the origin of the spontaneous formation of nanocavities in hexagonal bronzes (W, V)O<sub>3</sub>", *Dalton Trans.* 43 (2014) 14644–14652.
163. J. Liu, Sh. Yu, W. Zhu, X. Yan, "Oxygen vacancy-enhanced visible light-driven photocatalytic activity to TiO<sub>2</sub> sphere-W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanowire bundle heterojunction", *Appl. Catal. A: General* 500 (2015) 30–39.

164. C.G. Granqvist, "Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998" *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 60 (2000) 201-262.
165. Ph. Labe, "Tungsten oxides, tungsten bronzes and tungsten bronze-type structures", *Key Engineering Materials* Vol 68 (1992) 293-338.
166. L.Bartha, A.B.Koss, T. Szalay, "Chemistry of tungsten oxide bronzes", *Int.J.Refractory Metals & Hard Materials* 13 (1995) 77-91.
167. M.J.G. Fait, H.-J. Lunk, M. Feist, M. Schneider, J.N. Dann, T.A.Frisk, "Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate under non-reducing conditions", *Thermochim.Acta* 469 (2008) 12-22.
168. a) L.Huo, H. Zhao, F.Mauvy, S.Fourcade, Ch.Labrugere, M.Pouchard, J.-Cl.Grenier, "Synthesis and mixed conductivity of ammonium tungsten bronze with tunneling structures", *Solid State Science* 6 (2004) 679-688.
- b) Junko Oi, Akira Kishimoto, Tetsuichi Kudo, "Hexagonal and pyrochlore-type cesium tungstates synthesized from cesium peroxo-polytungstate and their intercalation chemistry", *Solid State Ionics*, 72 (1994) 204-208.
169. a) M. D. Soriano, P. Concepcion, J. M. Lopez Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, "Tungsten-vanadium mixed oxides for the oxidehydrogenation of glycerol into acrylic acid", *Green Chem.* 13 (2011) 2954.
- b) E. García-González, M. D. Soriano, E. Urones-Garrote, J. M. López Nieto, On the origin of the spontaneous formation of nanocavities in hexagonal bronzes (W,V) O<sub>3</sub> *Dalton Trans.* 43 (2014) 14644.
170. M.D. Soriano, P. Concepcion, J. M. Lopez Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, "Tungsten-vanadium mixed oxides for the oxidehydrogenation of glycerol into acrylic acid", *Green Chem.* 13 (2011) 2954-2962.
171. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental* (2001).
172. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers" *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
173. B. Imelik, J. C. Vedrine, "Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solids Materials", (1994).
174. G. Busca, "The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction", *Catal. Today* 27 (1996) 323-352.
175. I.E. Wachs, "Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts", *Catal. Today* 27 (1996) 437-445.

176. M. D. Argyle, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, "Effect of catalyst structure on oxidative dehydrogenation of ethane and propane on Alumina-supported vanadia", *J. Catal.* 208 (2002) 139-149.
177. B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, "Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts", *Catal. Today* 49 (1999) 441-451.
178. M.D. Soriano, E. Rodríguez-Castellón, E. García-González, J.M. López Nieto, "Catalytic behavior of NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> bronze for partial oxidation of hydrogen sulfide", *Catal. Today* 238 (2014) 62-68.
179. L.J. Burcham, G. Deo, X. Gao, I. E. Wachs, "In situ IR, Raman, and UV-Vis- DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation", *Top. Catal.* 11/12 (2000) 85-100.
180. M.D. Soriano, A. Vidal-Moya, E. Rodríguez-Castellón, F.V. Melo, M.T. Blasco, J.M. López Nieto, "Partial oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over vanadium oxides bronzes", *Catal. Today* 259 (2015) 237-244.
181. T. Blasco, P. Concepción, J.M. Lopez. Nieto, J. Perez-Pariente, "Preparation, characterization, and catalytic properties of VAPO-5 for the oxydehydrogenation of propane", *J. Catal.* 152 (1995) 1-17.
182. G. Du, S. Lim, M. Pinault, Ch. Wang, F. Fang, L. Pfefferle, G.L. Haller, "Synthesis, characterization, and catalytic performance of highly dispersed vanadium grafted SBA-15 catalyst", *J. Catal.* 253 (2008) 74-90.
183. J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Vol.1, 2003.
184. Chiericato Alessandro, "Glycerol oxidehydrogenation to acrylic acid on complex mixed-metal oxides", thèse de doctorat 2015
185. X. Xu, Y. Pan, Y. Liu, Zh. Suo, Sh. Qi, L. An, *J. Nat. Gas Chem.* 12 (2003) 228-232.
186. F. Zang, P.J. Chupas, S.L.A. Lui, J.C. Hanson, W.A. Caliebe, P.L. Lee, S.-W. Chan, "In situ study of the crystallization from amorphous to cubic zirconium oxide: Rietveld and reverse Monte Carlo analyses", *Chem. Mat.* 19 (2007) 3118-3126.
187. A. Corma, V. Fornes, M.I. Juan-Rajadell, J.M. Lopez Nieto, "Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> superacid catalysts", *Appl. Catal. A* 116 (1994) 151-163.

188. Sh. Chen, F. Ma, A. Xu, L. Wang, F. Chen, W. Lu, "Study on the structure, acidic properties of V-Zr nanocrystal catalysts in oxidative dehydrogenation of propane", *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 316–325.
189. M.D. Soriano, E. Rodriguez-Castellón, E. García-González, J.M. López Nieto, "Catalytic behavior of NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> bronze for partial oxidation of hydrogen sulfide", *Catalysis Today* 238 (2014) 62–68].
190. I. M. Szilagyiyi, J. Madarasz, G. Pokol, P. Kiraly, G. Tatarkani, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Toth, A. Szabo, K. Varga-Josepovits, "Stability and controlled composition of hexagonal WO<sub>3</sub>", *Chem. Mater.* 20 (2008) 4116.
191. M.V. Martinez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I.E. Wachs, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity", *Catal. Today* 118 (2006) 279-287.
192. S. S. Chan, I. E. Wach and L. L. Murrell, "Relative Raman cross-sections of tungsten oxides: 6WO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Catal.* 90 (1984) 150.
193. J.L.G. Fierro, L.A. Arrua, J.M. Lopez Nieto, G. Kremenec, "Surface properties of co-precipitated VTiO catalysts and their relation to the selective oxidation of isobutene" *Appl. Catal.* 37 (1988) 323-338.
194. A. Khodakov, J. Yang, St. Su, E. Iglesia, A. T. Bell, "Structure and properties of vanadium oxide-zirconia catalysts for propane oxidative dehydrogenation ", *J. Catal.* 177 (1998) 343-351.
195. C. L. Pieck, S. del Val, M. Lopez Granados, M. A. Banares, J.L.G. Fierro, "Bulk and surface structures of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> systems and their relevance for o-xylene oxidation", *Langmuir* 18 (2002) 2642-2648.
196. Ch. Zhao, I.E. Wachs, "Selective oxidation of propylene over model supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts: Influence of surface vanadia coverage and oxide support", *J. Catal.* 257 (2008) 181-189.
197. surfactant templated synthesis of porous VO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for ethanol conversión to acetaldehyde.
198. B. Solsona, T. Blasco, J. M. Lopez Nieto, M. L. Peña, F. Rey, and A. Vidal-Moya, "Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes", *J. Catal.* 203 (2001) 443-452.
199. X. Gao, M.A. Bañares, I.E. Wachs, "Ethane and n-butane oxidation over supported vanadium oxide catalysts: An in situ UV-visible diffuse reflectance spectroscopic investigation", *J. Catal.* 188 (1999) 325-331.

200. I. M. Szilágyi, J. Madarasz, G. Pokol, P. Kiraly, G. Tarkanyi, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Toth, A. Szabo, K. Varga-Josepovits, “Stability and controlled composition of hexagonal  $\text{WO}_3$ ”, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4116.
201. C. Gomez-Solis, D. Sanchez-Martinez, I. Juarez-Ramirez, A. Martinez-de la Cruz, L. M. Torres-Martinez, “Facile synthesis of m- $\text{WO}_3$  powders via precipitation in ethanol solution and evaluation of their photocatalytic activities”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 262 (2013) 28–33.
202. I. M. Szilágyi, J. Pfeifer, C. Balázsi, A. L. Tóth, K. Varga-Josepovits, J. Madarász, G. Pokol, “Thermal stability of hexagonal tungsten trioxide in air”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 94 (2008) 2, 499–505.
203. E.I. Ross-Medgaarden, I.E. Wachs, “Structural determination of bulk and surface tungsten oxides with UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and Raman spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15089-15099.
204. S.S. Chang, I.E. Wachs, L.L. Murrell, “Relative Raman cross-sections of tungsten oxides:  $[\text{WO}_3, \text{Al}_2(\text{WO}_4)_3 \text{ and } \text{WO}_3\text{Al}_2\text{O}_3]$ ”, *J. Catal.* 90 (1984) 150.
205. a) I.E. Wach, G. Deo, B. Weckhuysen, M.A. Andreini, M.A. Vuurman, M. De Boer, M.D. Amiridis, “Selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over supported vanadia catalysts”, *J. Catal.* 161 (1996) 211; b) M.D. Argile, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, “Effect of catalyst structure on oxidative dehydrogenation of ethane and propane on Alumina-supported vanadia”, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
206. G. Deo, F. D. Hardcastle, M. Richards, A. M. Hirt, I.E. Wachs, In *Novel Materials in Heterogeneous Catalysis*; Baker, R., et al. (Editors); ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC (1990) pp. 317
207. M. C. Kaezer França, R. A. S. San Gil, J.G. Eon, “Alumina-supported catalysts for propane oxidative dehydrogenation from mixed  $\text{VXM} (6\text{-X}) \text{O}_{19\text{n}}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ) hexametalate precursors”, *Catal. Today* 78 (2003) 105–115.
208. G. Catana, R. R. Rao, B. M. Weckhuysen, P. Van Der Voort, E. Vansant, R. A. Schoonheydt, “Supported vanadium oxide catalysts: Quantitative spectroscopy, preferential adsorption of  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating of zeolite Y”, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 8005-8012.
209. A. Brückner, “In situ electron paramagnetic resonance: a unique tool for analyzing structure-reactivity relationships in heterogeneous catalysis”, *Chem Soc Rev* 39 (2010) 4673-84.
210. A. Brückner, “Spin-spin exchange in vanadium-containing catalysts studied by in situ-EPR: a sensitive monitor for disorder-related activity”, *Top. Catal.* 38 (2006) 133-139.

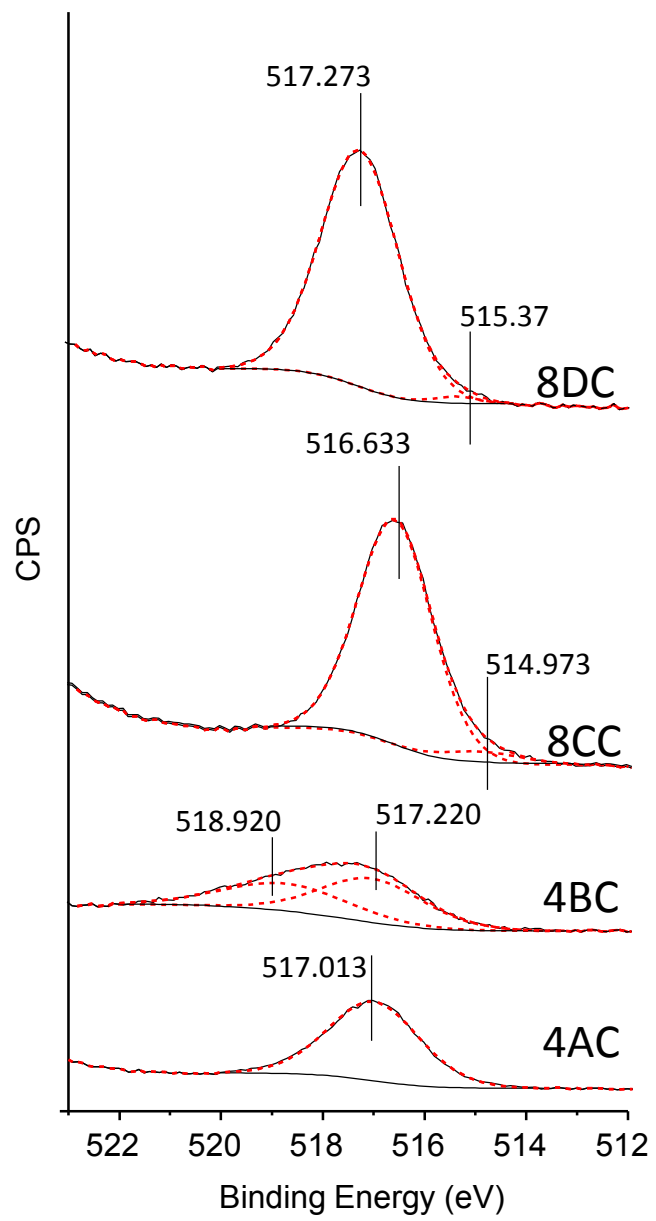
211. A. Dejoz, J.M. Lopez Nieto, F. Melo, I. Vazquez, "Kinetic study of the oxidation of n-butane on vanadium oxide supported on Al/Mg mixed oxide", *Ind. Eng. Chem. Res.* *36* (1997) 2588-2596.
212. T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, "Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts", *Appl. Catal. A: Gen* *157* (1997) 117-142.

# Appendice

**Tableau 1: Résultats SPX des catalyseurs supports.**

catalyseur	Composition de surface			$V^{4+}/(V^{4+} + V^{5+})$
	Al	Zr	V	(%)
4AC	94,99	0	5,01	0
4BC	77,50	16,15	6,35	0
8CC	48,75	32,75	18,50	5,6
8DC	0	84,34	15,66	1,6





**Tableau 2 : Résultats SPX des catalyseurs W-V**


<b>Catalyseur</b>	<b>Procédure de synthèse</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V/W (SPX)</b>	<b>V/Al (SPX)</b>
<b>HT-WV</b>	Synthèse hydrothermale	19	0,090	0
<b>VOx/AL</b>	Imprégnation de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec une solution aqueuse d'ammonium métavandate	186	0	0,015
<b>VOx/W/AL</b>	Imprégnation de WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup> avec une solution aqueuse d'ammonium métavandate	130	0,23	0,023
<b>VW/AL</b>	Imprégnation de avec une solution aqueuse d'ammonium métavandate et ammonium tungstate	132	0,20	

**Tableau 3: Résultats SPX des catalyseurs à base de W-V (les plus représentatives)**

Catalyseur	Rapport surface atomique O/Al/W/V	V2p3/2		W4f7/2		Al2p
		V <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>	W <sup>5+</sup>	W <sup>6+</sup>	Al <sup>3+</sup>
<b>WV-C-2/AL</b>	61,90/31,79/5,87/0,44	516,3 (58,4%)	517,5 (41,6%)	35,6 (53,8%)	36,4 (46,2%)	74,5
<b>WV-C-2</b>	68,12/0,0/28,80/3,08	516,2 (38,6%)	517,5 (61,4%)	35,1 (27,1%)	35,8 (72,9%)	-
<b>HT-WV</b>	69,50/0,0/27,98/2,53	516,2 (38,7%)	517,2 (61,3)	35,4 (45,7%)	36,1 (54,3%)	-
<b>V/AL</b>	53,28/46,04/0,0/0,68	-	517,0 (55,0%) 518,2 (45,0%)	-	-	74,5
<b>V/W/AL</b>	54,69/40,42/3,97/0,91	516,5 (20,8%)	517,8 (79,2%)	35,6 (33,9%)	36,5 (66,1%)	74,4

Article

# Vanadium Supported on Alumina and/or Zirconia Catalysts for the Selective Transformation of Ethane and Methanol

Souhila Benomar<sup>1,2</sup>, Amada Massó<sup>1</sup>, Benjamín Solsona<sup>3</sup>, Rachid Issaadi<sup>2</sup> and Jose M. López Nieto<sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain; benosouh06@yahoo.fr (S.B.); masso.amada@gmail.com (A.M.)

<sup>2</sup> Laboratoire des Applications Energétiques de l'Hydrogène, Faculté de Technologie, Université Saad Dahlab, Blida 1, Blida 09000, Algeria; rachidissaadi@yahoo.fr

<sup>3</sup> Department of Chemical Engineering, Universitat de València, Av. Universitat s/n, 46100 Burjassot, Spain; bensoles@yahoo.es

\* Correspondence: jmlopez@itq.upv.es; Tel.: +34-96-387-7808

Received: 2 February 2018; Accepted: 19 March 2018; Published: 22 March 2018



**Abstract:** Vanadium supported on pure ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) or mixed zirconia-alumina (with Al/(Al + Zr) ratio of 0.75 or 0.25) catalysts have been prepared by wet impregnation, using homemade prepared supports. The catalysts have been characterized and tested in the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane and in the methanol aerobic transformation. The catalytic performance strongly depends on the nature of the metal oxide support. Thus, activity decreases in the order:  $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 > \text{VO}_x/(\text{Al,Zr-oxides}) > \text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ . On the other hand, at low and medium ethane conversions, the selectivity to ethylene presents an opposite trend:  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{VO}_x/(\text{Al,Zr-oxides}) > \text{VO}_x/\text{ZrO}_2$ . The different selectivity to ethylene at high conversion is due to the lower/higher initial ethylene formation and to the extent of the ethylene decomposition. Interestingly,  $\text{VO}_x/(\text{Al,Zr-oxides})$  with low Zr-loading present the lowest ethylene decomposition. The catalytic results obtained mainly depend on the nature of the supports whereas the role of the dispersion of vanadium species is unclear. In methanol oxidation, the catalysts tested present similar catalytic activity regardless of the support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  or mixed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ) but strong differences in the selectivity to the reaction products. Thus, dimethyl ether was mainly observed on alumina-supported vanadium oxide catalysts (which is associated to the presence of acidic sites on the surface of the catalyst, as determined by TPD- $\text{NH}_3$ ). Formaldehyde was the main reaction product on catalysts supported on Zr-containing oxides (which can be related to a low presence of acid sites). In this article, the importance of the presence of acid sites in ethane ODH, which can be estimated using the methanol transformation reaction, is also discussed.

**Keywords:** ODH of ethane; ethylene; methanol transformation; formaldehyde; dimethyl ether; vanadium; zirconia; alumina

## 1. Introduction

Ethylene is, probably, the most important raw material used in petrochemistry. In fact, the crisis of the last decade did not affect the ethane demand and the global capacity has been continuously increasing. Currently, more than 95% of the ethylene produced around the world proceeds from the steam cracking process, an easy, but inefficient, non-catalytic process. Steam cracking presents low energetic efficiency and low selectivity to the desired compounds. Therefore, new alternatives to

sort out these problems are under study. Probably, the most promising alternative is the oxidative dehydrogenation of ethane (ODH of ethane), an exothermic reaction in which ethane is fed together with oxygen. In this reaction, using standard catalytic systems the catalysts hardly deactivate as a continuous re-activation of the active sites by the oxygen fed takes place. Moreover, only a few by-products, which are easy to be separated, are formed. Unfortunately, the oxidative dehydrogenation of ethane has not been implemented yet in industry. Nevertheless, there are promising results at the laboratory scale that make this reaction very interesting to study.

Among the catalytic systems reported in the literature (including patents) in the oxidative dehydrogenation of ethane, there are four groups that are especially interesting: (i) supported vanadium oxide catalysts [1–27]; (ii) promoted and supported nickel oxide catalysts [4,11,28–32]; (iii) MoVTe(Sb) multicomponent oxides presenting an orthorhombic bronze structure (M1 phase) [1,2,11,33,34]; and (iv) catalysts based on non-reducible metal oxides [11,35]. In the present article we will focus on the first group.

Vanadium oxide based catalysts are well known and extensively employed in industry for the gas phase heterogeneous oxidation and ammoxidation of hydrocarbons [1–4] and for the oxidative dehydrogenation of short chain alkanes, including ethane [4–12]. Supported vanadium oxide catalysts have been considered for many years the most promising catalysts in the ODH of C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> alkanes [4–14], although the nature of the optimal support is different depending on the nature of the alkane fed [5–7,14,15]. The catalytic behavior of supported vanadia catalysts can be related to [5–7,13–27]: (i) the nature of V<sup>n+</sup>-O species, i.e., coordination, aggregation and oxidation state of V-species; (ii) the redox properties of the catalysts, i.e., the V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> ratio in reaction conditions, which are influenced by the presence of promoters and the nature of the metal oxide support; and (iii) the acid–base character of the catalysts (and support), which strongly influences the adsorption of reactants and the desorption of partial oxidation products and finally determines the selectivity to olefins. Depending on the support material and the VO<sub>x</sub> concentration, supported vanadium oxide can exist as isolated tetrahedral monovanadates, one or two-dimensional polyvanadate domains, or bulk V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystallites [5–7,12,23].

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seem to be one of the most effective support for vanadium in the ODH of ethane [5–24] as it presents relatively high acidity, which seems to be beneficial in this reaction in contrast with the ODH of propane and n-butane [5–7,12]. It seems that the acidity of the support could favor the ethylene desorption from the surface of the catalyst, thus, increasing the selectivity to ethylene [21].

ZrO<sub>2</sub> has received considerable attention in catalysis and material science, not only as a promising catalyst for a number of reactions, but also as a support. Thus, zirconia has bifunctional properties as an acid and as a base, and high thermal stability. More interestingly ZrO<sub>2</sub> [25] and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> [26,27] are appropriate supports for the synthesis of highly dispersed VO<sub>x</sub>-species. As highly-isolated vanadium species tend to overoxidize ethylene to a lower extent than more aggregated species [5–11] we have thought that by modifying the alumina support through the addition of zirconia, the ethylene decomposition could be mitigated. Moreover, the oxygen species bridging surface vanadium oxide species to the support may play a significant role in catalyst activity. Thus, a change in the support modifies the V-O-Support bond and consequently the catalytic performance. Thus, the reaction rate for ethane oxidation varies in the sequence TiO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub> >> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [13].

The selective transformation of methanol in the presence of oxygen is a very interesting reaction that can lead to the formation of highly valuable compounds such as formaldehyde (CH<sub>2</sub>O) and/or dimethylether (DME, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) depending on the characteristics of catalysts and/or the reaction conditions. However, in addition, this reaction can be also used for determining, in “in-situ” conditions, the acid and redox nature of catalytically active sites of catalysts [3,36–38]. One advantage of methanol compared to other molecules is its high sensitivity to the nature of the surface active sites. Thus, when working at low methanol conversion the formaldehyde formation is associated to the presence of redox sites (which seems to be also active in the oxidative dehydrogenation of alkanes), whereas the dimethylether is formed by methanol dehydration that takes place in presence of Lewis and

Brønsted acid sites. Since, in our case, the catalytic performance of supported vanadium oxide catalysts (in terms of selectivity) seems to be related to both redox and acid characteristics of catalysts, it could be interesting to study in parallel the catalytic performance of some of the most interesting catalysts in both ethane ODH and in the aerobic transformation of methanol. According to Tatibouet [36], the selectivity pattern in methanol transformation and the formation rates of the reaction products can be used to characterize both structural (dispersion), as well as chemical properties (acid-base and redox) of supported oxide catalysts. Thus, methanol transformation can be summarized into three principal reactions [36–39]: (i) oxidation reactions which need oxygen (molecular or supplied by the catalyst), involving the formation of formaldehyde, formic acid and carbon oxides; (ii) dehydration reactions, which do not need oxygen, carried out by acid catalysts which are involved in the formation of DME; and (iii) both redox and acid reactions, involved in the formation of dimethoxymethane and methyl formate. Several metal oxides, including supported vanadium oxides catalysts, have been studied for methanol oxidation [4,36–39]. In addition, a comparison between catalytic performance for oxidation of methanol [39–43] or ethanol [44] and propane ODH has been reported in the last years. More recently, it has been reported that the use of methanol adsorption/desorption followed by in situ DRIFTS could be of interest in order to determine the concentration of active sites in Nb-doped nickel oxide catalysts, which are very selective in the ethane ODH [29]. Accordingly, it could be also of interest to carry out a parallel study on both the methanol selective aerobic transformation and the ethane ODH over supported vanadium oxide catalysts.

Alumina-supported vanadia catalysts modified with other metal oxides, such as Cr, Mo, or W, have been studied for the oxidative transformation of methanol [45,46]. According to their results, modifiers can cover the support acidic surface sites, without modification of the surface vanadia redox product yield. So, the use of methanol aerobic transformation could be of interest to study (in reaction conditions) the characteristics of the surface of catalysts in term of activity, but also selectivity when considering the acid/redox ratio in catalysts, since the presence of acid sites (and the DME formation in these catalysts) seems to be in a parallel behavior [47].

As alumina is one of the preferred supports of vanadium oxide for the oxidative dehydrogenation of ethane, we have thought that a modification of VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by the partial replacement of alumina by zirconia, oxide with redox characteristics, could lead to a positive effect as this reaction proceeds by a redox Mars–Van Krevelen mechanism. Then, the objective of this work is to study the catalytic performance of vanadium oxides supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or ZrO<sub>2</sub> supports as catalysts for the ODH of ethane. In this way, several V-contents (from 1 to 12 wt%, depending on the surface area of support) and different metal oxides supports (i.e., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and mixed Al-Zr oxides) have been synthesized and characterized. Additionally, the selective aerobic transformation of methanol on these catalysts has also been studied in order to evaluate, in reaction conditions, the possible role of redox and acid sites in the ODH of ethane.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Characterization of Catalysts

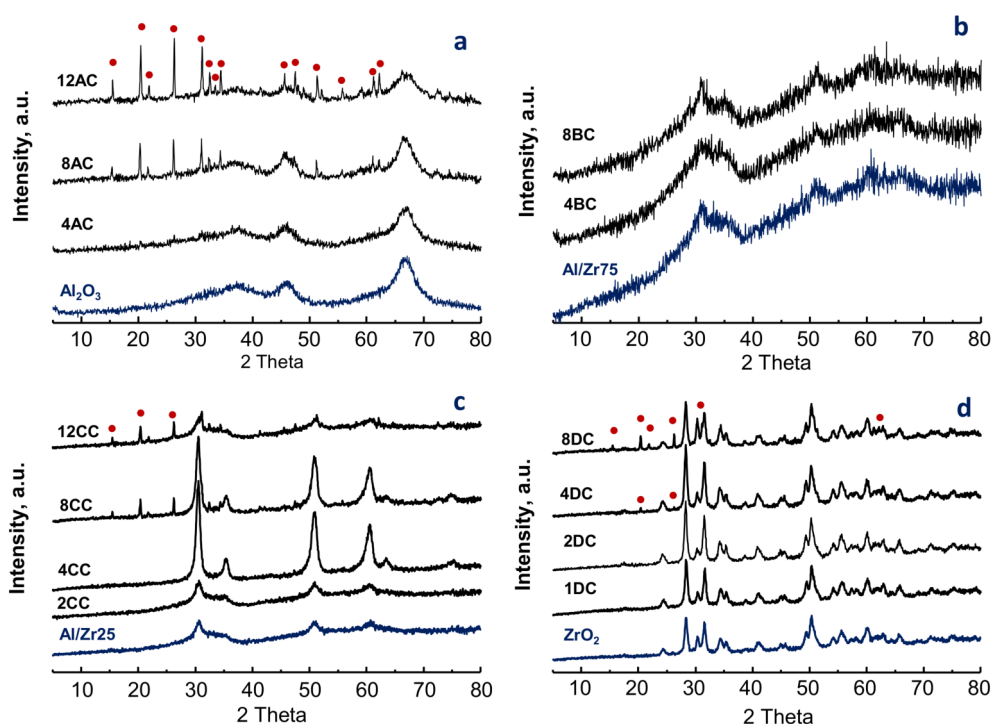
Table 1 summarizes the main physicochemical characteristics of the catalysts synthesized. The metal oxide supports correspond to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (named as AC), ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed metal oxides, with a Al/(Al + Zr) atomic ratio of 0.75 (named as BC) or 0.25 (named as CC), and ZrO<sub>2</sub> (named as DC).

X-ray Diffraction (XRD) patterns of the supports (Figure 1) suggest that the AC material present  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the only crystalline phase (broad reflections at  $2\theta = 37.1^\circ$ ,  $46.0^\circ$  and  $66^\circ$ ) [48]. In the case of materials with Al/(Al + Zr) atomic ratios of 0.75 or 0.25 (i.e., BC and CC supports, respectively), new broad reflections are also observed at  $2\theta = 30.16^\circ$  and  $50.65^\circ$  (their intensities increasing when increasing the Zr-content), which indicate the appearance of ZrO<sub>2</sub> crystallites with tetragonal symmetry. However, zirconia support (DC) is a mixture of monoclinic m-ZrO<sub>2</sub> (JCPDS file: 37-1484) and tetragonal t-ZrO<sub>2</sub> (JCPDS file: 27-997) phases [49,50].

**Table 1.** Characteristics of the vanadium supported catalysts prepared by impregnation and activated at 550 °C/5 h in air <sup>a</sup>.

Catalyst	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Support	V-Loading (wt% V-Atoms) <sup>b</sup>	TPR-Experiments	
				TMC (°C) <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> -Uptake (mmol <sub>H2</sub> /g <sub>cat</sub> ) <sup>d</sup>
4AC	136	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 (0.53)	478	0.5
8AC	159	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 (0.83)	470	0.6
12AC	115	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 (1.61)	597	2.0
4BC	177	Al-Zr-O (Al/Zr = 75/25)	4 (0.41)	454	0.6
8BC	143	Al-Zr-O (Al/Zr = 75/25)	8 (0.93)	477	3.7
2CC	88	Al-Zr-O (Al/Zr = 25/75)	2 (0.43)	461	0.5
4CC	46	Al-Zr-O (Al/Zr = 25/75)	4 (1.57)	420	0.5
8CC	45	Al-Zr-O (Al/Zr = 25/75)	8 (1.95)	409/602	0.5
12CC	70	Al-Zr-O (Al/Zr = 25/75)	12 (2.66)	426/605	1.5
1DC	34	ZrO <sub>2</sub>	1 (0.57)	392	0.2
2DC	33	ZrO <sub>2</sub>	2 (1.13)	391	0.3
4DC	24	ZrO <sub>2</sub>	4 (2.85)	379	0.8
8DC	28	ZrO <sub>2</sub>	8 (4.73)	396/583	2.2
12DC	23	ZrO <sub>2</sub>	12 (8.11)	573	1.8

<sup>a</sup> The metal oxide supports correspond to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (named as AC), ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed metal oxides, with a Al/(Al + Zr) atomic ratio of 0.75 (named as BC) or 0.25 (named as CC), and ZrO<sub>2</sub> (named as DC). <sup>b</sup> V-loading: in wt% of V atoms and, in parenthesis, in 10<sup>2</sup> mmol m<sup>-2</sup>; <sup>c</sup> temperature of the main maximum in the temperature-programmed reduction (TPR) profiles; <sup>d</sup> for 1 wt% V, the reduction from V<sup>5+</sup> to V<sup>3+</sup> consumes 0.2 mmol<sub>H2</sub> (g<sub>cat</sub>)<sup>-1</sup>.



**Figure 1.** X-ray Diffraction (XRD) patterns of 4 sets of catalysts prepared by wet impregnation varying the amount of vanadium over different supports: (a) supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AC-series), with loadings of 4 (4AC), 8 (8AC), and 12 wt% of V-atoms (12AC); (b) supported on Al/Zr-mixed oxide, Al/Zr = 75/25 (BC-series), with loadings of 4 (4BC), and 8 wt% of V-atoms (8BC); (c) supported Al/Zr-mixed oxide, Al/Zr = 25/75 (CC-series), with loadings of 2 (2CC), 4 (4CC), 8 (8CC), and 12 wt% of V-atoms (12CC); and (d) supported on ZrO<sub>2</sub> (DC-series), with loading of 1 (1DC), 2 (2DC), 4 (4DC), 8 (8DC), and 12 wt% of V-atoms (12DC). Symbols: (●) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS: 41-1426). Name of catalysts as in Table 1.

Figure 1 shows also the XRD patterns of supported vanadium oxide catalysts with different V-loadings. In the case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported vanadium oxide catalysts, i.e., AC-series (Figure 1a), the characteristic peaks of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (broad reflections at  $2\theta = 37.1^\circ$ ,  $46.0^\circ$  and  $66.6^\circ$ ) can be seen for the V-free sample and the sample with low V-loadings (i.e., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 4AC). In addition to these, new peaks at  $2\theta = 15.3^\circ$ ,  $20.3^\circ$ ,  $26.2^\circ$ ,  $31.2^\circ$ ,  $34.3^\circ$ , and  $47.3^\circ$  are also observed for samples with high V-loading (Figure 1a, patterns 8AC and 12AC) which can be related to the presence of orthorhombic V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS: 41-1426) [51].

In the case of catalysts supported on Al,Zr-oxide with low Zr-loading (BC series) (Figure 1b), it can be observed the presence of broad diffraction peaks at  $2\theta = 30^\circ$ ,  $50.7^\circ$  and  $61.0^\circ$ , which is related to tetragonal t-ZrO<sub>2</sub> (JCPDS file: 79-1976). However no peaks related to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> have been detected for catalysts with V-loadings of 4 and 8 wt%, suggesting a better dispersion of vanadium atoms on this support that in the Zr-free alumina catalysts.

A different behavior is observed for the catalysts supported on Al,Zr-oxide with high Zr-loading (CC-series) (Figure 1c). Thus, diffraction peaks at  $2\theta = 30^\circ$ ,  $50.7^\circ$  and  $61.0^\circ$  (related to tetragonal t-ZrO<sub>2</sub> (JCPDS card No. 79-1976) [49]) are observed. Moreover, peaks related to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystallites have been also observed in catalysts with V-loading of 8 wt% and higher.

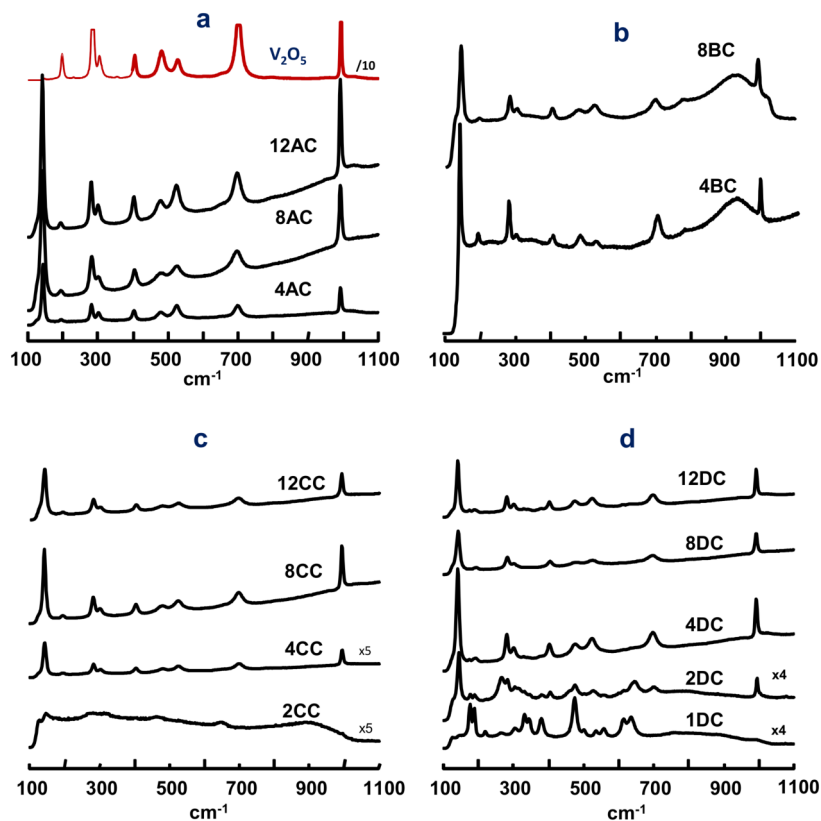
In ZrO<sub>2</sub>-supported vanadium oxide catalysts (DC-series), it can be seen the presence of both monoclinic and tetragonal ZrO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystallites in the sample with highest V-loading, i.e., 8DC sample (Figure 1d). Moreover, the presence of mixed Zr-V oxides, as ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (JCPDS file: 16-0422), cannot be ruled out in the case of sample 8DC [50,52].

Raman spectroscopy has been also used in order to study the presence of non-crystalline phases, as well as the presence/absence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystallites with low crystal sizes. Figure 2 presents the Raman spectra of supported vanadium oxide catalysts. In the case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported catalysts (Figure 2a), all spectra show the presence of characteristics bands related to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, i.e., 994, 702, 697, 527, 404, 284, and 146 cm<sup>-1</sup> [50,51]. However, a broad band is also observed at ca. 900 cm<sup>-1</sup> related to polymeric vanadium species. Different Raman spectra are observed in the case of samples supported on Al and Zr oxides with low Zr-content (BC-series) (Figure 2b). Thus, in addition to bands of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, relatively intense broad bands are also observed at ca. 900 cm<sup>-1</sup> and at 1020 cm<sup>-1</sup>, related to polymeric V<sup>5+</sup> species and isolated V<sup>5+</sup>=O species, respectively [52,53]. Therefore, the size of crystals of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> must be low (they are not observed by XRD), and most of V-species are dispersed as V<sup>5+</sup> species.

In the case of vanadium oxide supported on Al,Zr-oxide with high Zr-content (CC-series, Figure 2c), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is mainly observed for catalysts with V-loading higher than 2 wt%, whereas a broad band at ca. 860 cm<sup>-1</sup> is also observed in addition to those related to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for catalysts with V-loading of 2 wt% of V-atoms. However, only the band at 860 cm<sup>-1</sup> is observed in the catalysts prepared with a V-content of 1 wt% of V-atoms. The band at 860 cm<sup>-1</sup> was observed previously in supported VO<sub>x</sub> catalysts [54] and was assigned to V–O–V vibrations in polyvanadate structures for VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts.

The Raman spectra of catalysts supported on ZrO<sub>2</sub> (DC-series) (Figure 2d) presents several bands, some of them also observed in the support (V-free). Raman spectrum of pure ZrO<sub>2</sub> shows the presence of bands at 175, 190, and 477 cm<sup>-1</sup> (related to m-ZrO<sub>2</sub>) and bands at 263, 330, 472, 552, and 640 cm<sup>-1</sup> (related to t-ZrO<sub>2</sub>) [50]. These results are in good agreement to those previously reported for V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts [50,54] in which the Raman spectrum of the supported 4% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst (with 8.1 V at./nm<sup>2</sup>) contains bands from the dehydrated surface VO<sub>4</sub> species at 1035 and ~935 cm<sup>-1</sup> arising from the terminal V=O and bridging V–O–Zr bonds, respectively, as well as the presence of band at 860 cm<sup>-1</sup> assigned to V–O–V vibrations in polyvanadate structures [52]. The Raman features at ~630, ~552, ~528, ~470, ~375, and ~330 cm<sup>-1</sup> were related to crystalline monoclinic ZrO<sub>2</sub> support [50]. Similar surface VO<sub>4</sub> vibrational bands at ~1035 and 935/900 cm<sup>-1</sup> are also present in the Raman spectra of the samples supported on Al,Zr-oxide (with a Al/(Al + Zr) ratio of 0.75) revealing the presence of bridging V–O–V bonds, whereas the possible presence of broad band at ~580 and ~800 cm<sup>-1</sup> should be related to the polymeric surface vanadia species, and in which V–O–support bond stretches at 900 cm<sup>-1</sup> [50].





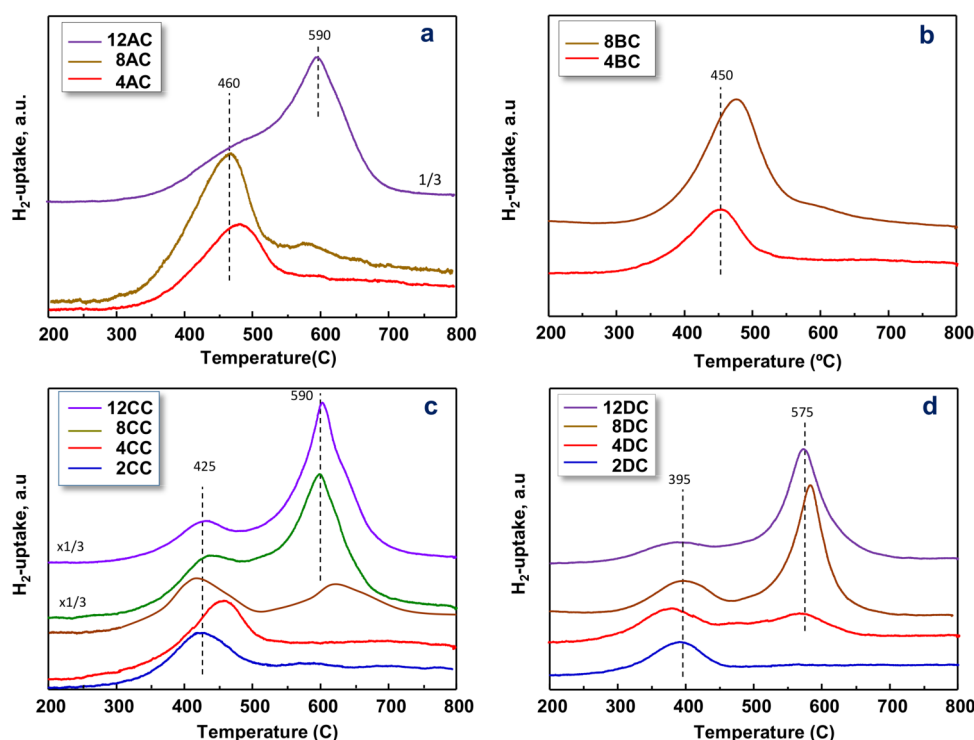
**Figure 2.** Raman spectra of four sets of catalysts prepared by wet impregnation varying the amount of vanadium over different supports: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (AC-series); (b) Al/Zr-mixed oxide, Al/Zr = 75/25 (BC-series); (c) Al/Zr-mixed oxide, Al/Zr = 25/75 (CC-series); and (d)  $\text{ZrO}_2$ , (DC-series). Catalysts as in Figure 1. For comparison, the Raman spectrum of pure  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystalline phase has been also included.

Temperature-programmed reduction (TPR) experiments were carried out on the supported catalysts as it gives us an indication of the reducibility of the catalysts. The  $\text{H}_2$ -TPR profiles are presented in Figure 3 and information about the hydrogen consumption is given in Table 1. For a comparative purpose, Figure S1 shows the TPR results of some catalysts and pure  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

In general, the total  $\text{H}_2$ -uptake increases when increasing the V-loading in good agreement with previous results reported by other authors [13–27]. This suggests that all V-atoms are involved in the TPR experiments. However, important differences are observed depending on the support. Thus, a single peak at ca. 450–460 °C is observed in the case of AC- and BC-series (Figure 3a,b, respectively) with V-loading lower than 8 wt%. However, a second reduction peak at ca. 600 °C is observed for samples with higher V-loadings (Figure 3a, sample 12AC). A similar effect was observed for  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts with high V-loadings, which could be related to an incipient  $\text{AlVO}_4$  phase [55], but also to the presence of small crystals of  $\text{V}_2\text{O}_5$ . We must remark that the intensity of the reduction peaks increases with the V-loading, but the temperature of the maximum reduction is similar in both AC- and BC-series.

On the other hand, in both CC- and DC-series (Figure 3c,d, respectively), it can be observed the presence of two reduction peaks: (i) one peak in the 425–395 °C range, in which the intensity increases initially with the V-loading up to a V-content of ca. 8 wt%; and (ii) a second reduction peak at ca. 600 °C, in which the intensity increases dramatically for samples with a V-loading higher than 4 wt%. The first reduction peak can be tentatively assigned to isolated or polymeric V-species [15,56], in which the reducibility of V-species in  $\text{ZrO}_2$ -supported catalysts are higher than those in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported catalysts [56]. The second peak can be related to  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystallites on the surface of the support (mainly observed in catalysts with high V-loading), although probably with relatively low crystal size [51],

and/or attributed to the formation of small  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  crystals [27]. In this way, the reduction of pure  $\text{V}_2\text{O}_5$  appears at temperatures higher than  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Figure S1).

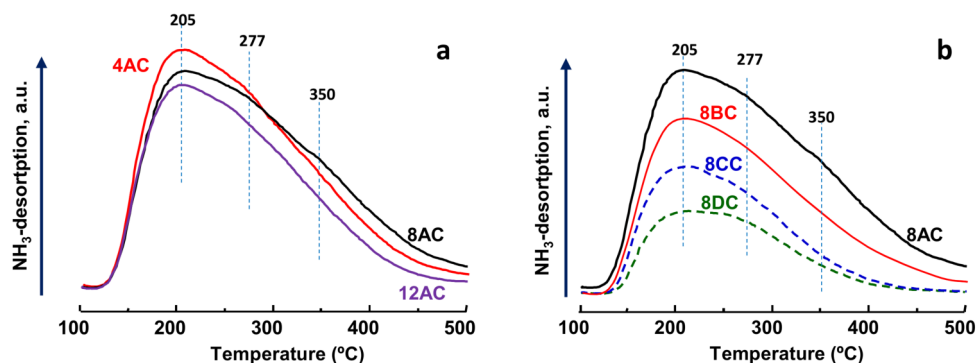


**Figure 3.** Temperature-programmed reduction (TPR- $\text{H}_2$ ) patterns of supported catalysts prepared by wet impregnation varying the amount of vanadium over different supports: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (AC-series); (b) Al/Zr-mixed oxide, Al/Zr = 75/25 (BC-series); (c) Al/Zr-mixed oxide, Al/Zr = 25/75 (CC-series); and (d)  $\text{ZrO}_2$ , (DC-series). Catalysts are as in Figure 1.

Some representative catalysts have been also studied by XPS. The results are summarized in Table S1 and Figure S2. In all cases,  $\text{V}^{5+}$  has been mainly observed, although presenting different environments. The XPS peaks at 517.5 eV, the main peak in all cases, is assigned to  $\text{V}^{5+}$ , whereas the peak at 516.4 eV (as minority in the case of samples 8CC and 8DC) can be related to  $\text{V}^{4+}$  species [57,58]. In the case of sample 4BC (Figure S2), it can be also observed a peak at ca. 518.9 eV which is characteristic for highly dispersed  $\text{V}^{5+}$  species in supported vanadium oxide catalysts, as proposed previously by Hess et al. [59], which is in agreement with the XRD (Figure 1) and Raman (Figure 2) results.

The acid characteristics of these catalysts have been estimated using temperature-programmed desorption of  $\text{NH}_3$ , TPD- $\text{NH}_3$  (Figure 4). A maximum at ca.  $205\text{ }^\circ\text{C}$  has been observed in all cases with two shoulders at ca.  $277$  and ca.  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . The most intense band at  $205\text{ }^\circ\text{C}$  has been assigned to weak Lewis acid sites of the  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, which mainly originate from the exposed alumina sites [53].

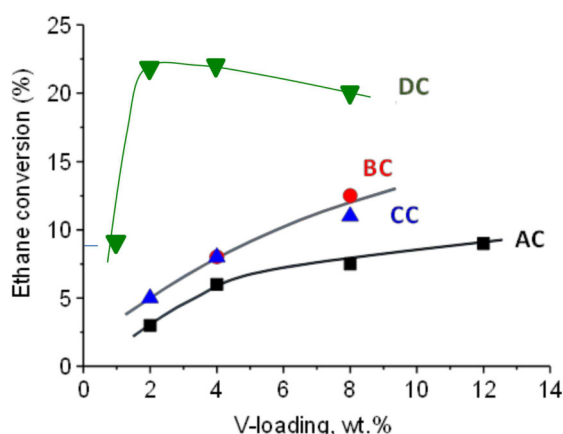
Accordingly, for a given support, the amount of acid sites (area inside the curve) decreases with the vanadium loading suggesting that vanadium sites covers the acidic sites of the supports (Figure 4a). For fixed vanadium loading it is observed that the number of acid sites decreases when increasing the amount of Zr in the support. Thus, the sample supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  shows the highest amount of acid sites, whereas the sample supported on  $\text{ZrO}_2$  presented the lower adsorption of ammonia, i.e., the lower amount of acid sites. It is also observed that the intensity of the band at ca.  $277\text{ }^\circ\text{C}$  increases in the Zr-rich Al,Zr-oxide support and that the peak at  $350\text{ }^\circ\text{C}$  is hardly appreciated if the support is zirconia.



**Figure 4.** Temperature-programmed desorption of  $\text{NH}_3$  (TPD- $\text{NH}_3$ ) patterns of catalysts: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Supported catalysts with V-loadings of 4 (4AC), 8 (8AC) and 12 wt% of V-atoms (12AC); and (b) supported catalysts with a V-loading of 8 wt% of V-atoms, using different supports:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sample 8AC); Al/Zr-mixed oxide, Al/Zr = 75/25 (sample 8BC); Al/Zr-mixed oxide, Al/Zr = 25/75 (sample 8CC); and  $\text{ZrO}_2$  with (sample 8DC).

## 2.2. Catalytic Results on ODH of Ethane

In the ODH of ethane over supported vanadium oxide catalysts, ethylene, CO and  $\text{CO}_2$  have been the main reaction products although the catalytic performance highly varies depending on the catalyst chosen. Figure 5 shows the variation of the ethane conversion with the V-loading for the different supports.



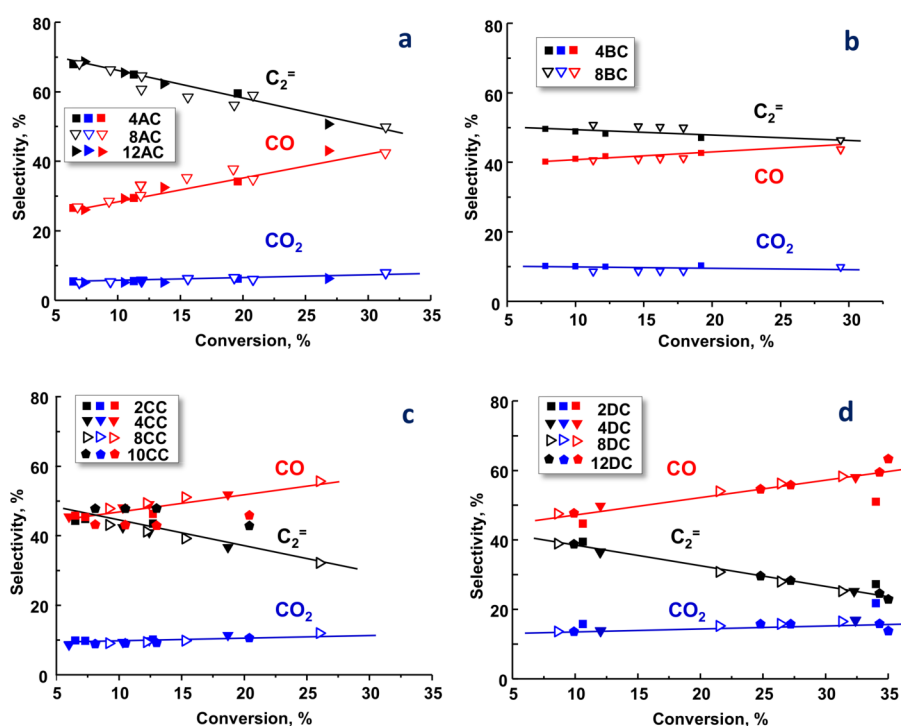
**Figure 5.** Variation of the ethane conversion with the V-loading for the different series. Notes:  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W/F = 50\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$  and molar ratio  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{He}$  of 4/8/88. Symbols: (■) AC-series; (●) BC-series; (▲) CC-series; (▼) DC-series.

In general, the conversion of ethane increases when increasing the vanadium loading although this effect strongly depends on the nature of the support. Thus, in the case of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Al-Zr-O-supported catalysts the activity increases with the V-content, whereas if the support is pure zirconia, the catalytic activity increases up to 4 wt% and then slightly falls. This change in catalytic activity can be related in the last case to the formation of V-Zr-O compounds and the presence of V-species in the bulk of the catalyst for V-loading higher than 4 wt%. This effect can be also related not only to the higher reactivity of  $\text{ZrO}_2$  with respect to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , but also to the lower surface area of  $\text{ZrO}_2$ , which favors a lower number of dispersed V atoms on the surface of the support. Thus, the catalytic activity for ethane ODH decreases in the following trend [59]:  $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 > \text{VO}_x/(\text{Al,Zr-oxides}) > \text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

It has been previously suggested that the reactivity of the supported vanadia catalysts for alkane ODH is also a strong function of the specific oxide supports [53,54]. This is in good agreement

with the catalytic results presented here in which  $ZrO_2$ -supported catalysts are more active than  $Al_2O_3$ -supported catalysts (see Figure 5).

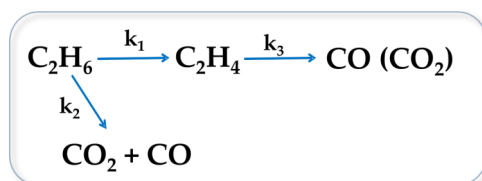
Figure 6 shows the variation of the selectivity to the main reaction products (ethane, CO, and  $CO_2$ ) with the ethane conversion for catalysts of AC-, BC-, CC-, and DC-series. In general, no influence of V-loading on selectivity to ethylene is observed for each specific series. In addition, the selectivity to ethylene decreases when increasing the ethane conversion, suggesting that ethylene is partially transformed (to carbon oxides, especially carbon monoxide) when working at higher ethane conversion levels (Figure 6). However, according to the results of Figure 6, it can be also concluded that the selectivity to ethylene strongly depend on the nature of metal oxide support. Thus, the catalysts supported on alumina (AC-series, with 4, 8, and 12 wt% of V atoms) are the most selective at low ethane conversion (selectivity to ethylene of ca. 70% is observed) (Figure 6a), whereas those supported on zirconia (DC-series, with 2, 4, 8, and 12 wt% of V atoms) present the lowest selectivity to ethylene (ca. 40%) (Figure 6d). In the case of vanadium catalysts supported on Al and Zr oxides (BC-series with 4 or 8 wt% of V-atoms; and CC-series with 2, 4, 8, 10 wt% of V-atoms) (Figure 6b,c, respectively), the selectivity to ethylene shows an intermediate behavior to those achieved over alumina- and zirconia-supported vanadium oxide catalysts. In a similar way, the selectivity to ethylene also changes at higher ethane conversion, depending on the type of support. In this way, at ethane conversion of 30%, catalysts of AC- and BC-series present the highest selectivity to ethylene (ca. 50%) and the lowest selectivity to CO (ca. 45%), whereas those of CC- and DC-series present the lowest selectivity to ethylene (ca. 27%) and the highest selectivity to CO (ca. 55%). Accordingly, at isoconversion conditions, the selectivity to ethylene decreases as follow:  $VO_x/Al_2O_3 > VO_x/(Al,Zr\text{-oxides}) > VO_x/ZrO_2$  (see also Figure S3, Supporting Information). This is an opposite trend to that observed for the catalytic activity in ethane ODH of these catalysts (Figure 5).



**Figure 6.** Variation of the selectivity to ethylene, CO and  $CO_2$  with ethane conversion during the ODH of ethane on supported vanadium oxide catalysts: (a) AC-series; (b) BC-series; (c) CC-series; and (d) DC-series. Reaction conditions:  $T = 500\text{--}530\text{ }^\circ\text{C}$  and molar ratio  $C_2H_6/O_2/He$  of 4/8/88. Several contact times ( $W/F$ ) were used in order to get different ethane conversions. See also Tables S2–S5.

We want to note that alumina-supported vanadium oxide catalysts prepared by this preparation method presents selectivity to ethylene similar to those of vanadium prepared on commercial  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (see Figure S4, Supporting Information), suggesting that in both cases we likely have similar dispersion of vanadium on the metal oxide support. On the other hand, the presence of V-free sites of support should have a relatively low influence on selectivity to ethylene. Thus, the surface area of catalysts seems to have little influence on the final selectivity to ethylene.

According to these catalytic results, a reaction network can be proposed (Figure 7), in which CO is formed from both ethane and ethylene deep oxidation, and  $\text{CO}_2$  is mainly formed by the deep oxidation of ethane.

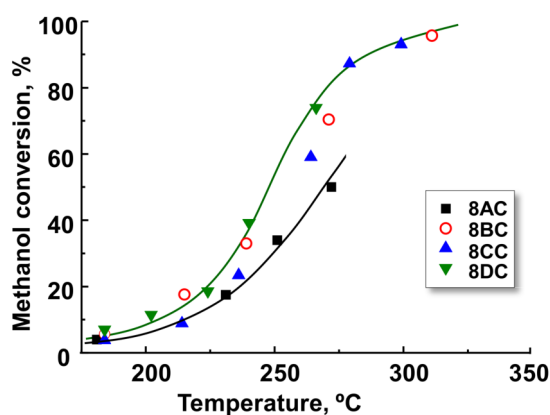


**Figure 7.** Reaction network for the oxidative dehydrogenation of ethane over supported vanadium oxide catalysts.

### 2.3. Selective Aerobic Transformation of Methanol

Selective transformation of methanol tests have been focused in the catalysts with 8 wt% V. Formaldehyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), dimethylether (DME) and carbon oxides ( $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$ ) are the main reaction products. In addition, dimethoxymethane (DMM), which is formed from the decomposition of formaldehyde and methyl formate were also observed as minorities.

Figure 8 shows the variation of the conversion of methanol with reaction temperature of all studied catalysts. The most active catalyst is that with zirconia as a support whereas the least active one corresponds to the catalyst supported on alumina. V-catalysts on mixed  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  supports present an intermediate catalytic activity between the pure supports. This trend is similar to that observed in the ethane ODH although the variation of activity is lower in methanol activation.

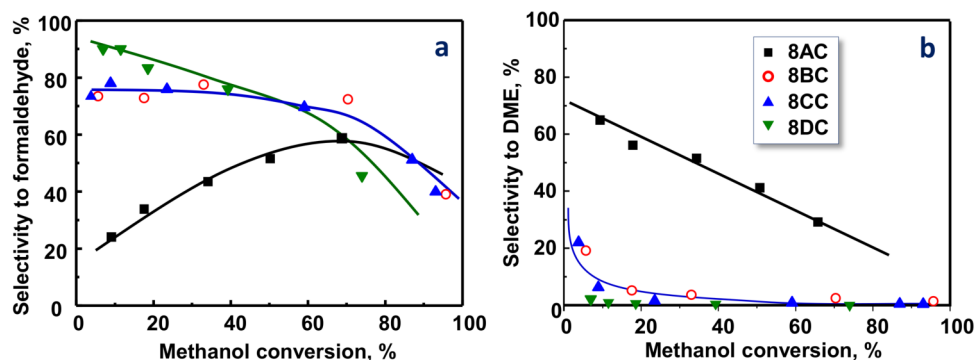


**Figure 8.** Variation of the methanol conversion with the reaction temperature during the aerobic methanol conversion over supported vanadium oxide catalysts. Notes: reaction conditions in text. Symbols: (■) 8AC; (○) 8BC; (▲) 8CC; (▼) 8DC catalyst.

However, as it will be discussed later, this behavior is explained by considering that both redox and acid sites are involved in the aerobic transformation of methanol. Accordingly, and considering that the reactivity of acid sites is different to the reactivity of redox sites, the total conversion of methanol should be explained by these two parameters. The different nature and relative reactivity of

the active sites between the ODH (where redox sites are the predominant) of ethane and methanol oxidation can account for this different performance.

Figure 9 presents the variation of the selectivity to formaldehyde (or to formaldehyde + DMM, at low reaction temperature) and the selectivity to DME with the methanol conversion. It can be observed that formaldehyde and DME are formed in all cases, although depending on the characteristics of catalysts the ratio of formaldehyde and DME ratio could change. This change is indicative of the ratio between acid and redox sites.



**Figure 9.** Variation of the selectivity to formaldehyde (or formaldehyde + dimetoxymethane, i.e., FA + DMM) (a) and the selectivity to dimethyl ether (DME) (b) with the methanol conversion achieved during the methanol transformation. Notes: Reaction conditions in text. Symbols: (■) 8AC; (○) 8BC; (▲) 8CC; (▼) 8DC catalyst.

In the same way, we compared the catalytic performance of alumina-supported vanadium oxide catalysts using commercial Alumina, i.e., V (4 wt%)/Al and V (8 wt%)/Al samples, and home-made alumina containing catalysts (i.e., 4AC and 8AC samples). The variation of the selectivity to formaldehyde (or to formaldehyde + dimetoxymethane at low reaction temperature) and the selectivity to dimethyl ether (DME) with the methanol conversion are shown in Figure S5 (Supporting Information). According to these results, the presence of more vanadium on the catalyst surface (decreasing the alumina concentration on the catalyst surface) could favor a higher formaldehyde formation as the redox reaction is favored and also a lower DME formation as the concentration of acid sites decreases.

Thus, according to these results, the sample with alumina support, 8AC, presents a high concentration of acid sites (the highest yield to DME and the lowest to formaldehyde). In an opposite trend, the catalysts with zirconia-alumina supports present a very low concentration of acid sites (high yield to formaldehyde and poor to DME). Finally, no DME was observed in the series with pure zirconia as a support, suggesting the absence of acid sites.

#### 2.4. General Remarks

According to the results observed in this work, alumina seems to be the preferred support for vanadium to obtain efficient catalysts for the ODH of ethane. However, this is true only at low and moderate ethane conversions, as vanadium supported on mixed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  with low amount of zirconia (i.e., 75Al-25Zr support) mitigates the decomposition of the olefin. Consequently, for a selected vanadium loading, the selectivity to ethylene achieved at conversions over 30% is the highest in the catalysts using the 75Al-25Zr support and higher than that achieved on the catalysts supported on pure alumina. These results are not straightforward to explain but are likely related to the dispersion of vanadium species and especially to the acid/redox characteristics of the supports/catalysts. Thus, the incorporation of low amounts of zirconia expands the support structure, thus increasing the surface area and then improving the dispersion of vanadium species (see characterization data). Moreover, in view of methanol transformation results, the proportion of acid/redox sites decreases when zirconia

is incorporated. Thus, in addition to redox sites, acid sites are also required as they favor a higher desorption of ethylene [5–7,16]. In fact, the presence of redox sites is required since they are responsible for the ethane to ethylene reaction. However, they are also directly involved in the combustion of ethane. Accordingly, the presence of acid sites can decrease the concentration of ethylene adsorbed on the catalyst surface favoring a lower degradation of ethylene.

As it has been reported in the past, acidic supports are preferred over basic ones [5–26] as supports of vanadium oxide for the ODH of ethane; however, acidic sites themselves could be active in the olefin decomposition and then this can be related to the fact that the replacement of a part of the alumina by zirconia decreases the drop of the ethylene selectivity when the conversion of ethane is increased. However, the low selectivity to ethylene and the high selectivity to carbon oxides in catalysts with high Zr-loading has been reported to be related to the presence of dispersed V-species (at low surface densities) and bulk  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . It appears to be associated with exposed unselective V–O–Zr and Zr–O–Zr sites [60] which are especially active in the alkane combustion. In catalysts with high Zr-loading (CC- and DC-series) the selectivity to ethylene is very low. In addition, it has also been proposed that the rates for alkane ODH increase initially as the size of polyvanadate domains increases (i.e., increasing VO<sub>x</sub> surface density). Thus, the rate of ODH decreases with the formation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> clusters (usually at high surface densities in which the fraction of VO<sub>x</sub> species exposed at cluster surfaces decreases). Our catalytic results indicate that the polymerization degree of the surface vanadia species does not significantly affect the reactivity of the catalysts for ethane oxidation but the increase in the crystallite size of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystallites leads to a decrease in the activity per V-site. In the DC-series the ethane conversion (Figure 5) reaches a maximum at 2 wt% V and for higher V-loadings, in which the vanadium pentoxide crystallite size increases, the activity per gram of catalyst slightly drops.

The formation of complex oxides with vanadium, zirconium and aluminum cannot be ruled out (V–Al–Zr–O species), although we do not have conclusive evidences. Vanadium in this ternary oxide can have different characteristics that those of vanadium supported on pure alumina or pure zirconia, then affecting the catalytic performance.

Another parameter that could have some influence on the catalytic performance in the ODH of ethane is the oxidation state of vanadium in the surface. Thus, in the present work, the least selective catalysts studied are those with some V<sup>4+</sup> (samples 8CC and 8DC) whereas in the most selective catalysts, samples 4AC and 4BC, no appreciable V<sup>4+</sup> has been observed. However, we cannot conclusively state that the presence of V<sup>4+</sup> in the catalysts is deleterious for the ODH of ethane since in all cases the amount of V<sup>4+</sup> has been low (<6%). The presence of dispersed V<sup>5+</sup> species in 4BC could be related to the lower ethylene decomposition (lower fall in the selectivity to ethylene when the ethane conversion increases) compared to other catalysts.

According to kinetic aspects of the ODH reactions [5–7,17,23,26,27,61,62] and the results obtained in the present work a simplified reaction network can be tentatively proposed. It must be mentioned that more catalytic data would be needed for a comprehensive kinetic analysis. A reaction network with parallel and consecutive reactions has been proposed, Figure 7, in which  $k_1$ ,  $k_2$ , and  $k_3$  are kinetic constants. In this reaction network, the initial selectivity to olefin (at low conversion of alkane) will be related to the  $k_1/k_2$  ratio while at high alkane conversion levels, the selectivity to olefins will be associated to the  $k_1/(k_2 + k_3)$  ratio. However, in our case, it is possible to propose a more adequate reaction network in which the main formation of both CO and CO<sub>2</sub> can be directly assigned to different reaction step. In fact, the selectivity to ethylene decreases and the selectivity to CO increases when increasing the ethane conversion. Apparently, ethylene is mainly transformed into CO when increasing the ethane conversion. However, the selectivity to CO<sub>2</sub> remains practically constant in the ethane conversion region studied (see Figure 6c for samples supported over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, i.e., AC-series). Thus, CO<sub>2</sub> is mainly formed by parallel reaction from ethane. However, the formation of CO occurs by both the deep oxidation of ethane and the deep oxidation of ethylene (the ratio of both reactions depending on the nature of catalysts). According to our results the incorporation of zirconia to alumina decreases the

$k_1/k_2$  ratio but also the  $k_3/(k_1 + k_2)$  ratio. Thus, at low zirconia loadings, a compromise between both factors takes place, thus obtaining the highest selectivity to ethylene at high ethane conversions.

### 3. Materials and Methods

#### 3.1. Preparation of Metal Oxide Support

Different metal support with Al/(Al + Zr) ratios of 1, 0.75, 0.25, and 0 have been synthesized. The synthesis of supports was carried by calcination at 500 °C, during 5 h under a stream of oxygen, from the corresponding hydroxides precursors. The aluminum and/or zirconium hydroxides, i.e., Al(OH)<sub>3</sub>, Zr(OH)<sub>4</sub> or Zr(OH)<sub>4</sub>-Al(OH)<sub>3</sub>, were prepared by precipitation at pH = 10, by adding a 30% NH<sub>4</sub>OH solution to aqueous solutions of AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and/or ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (with adequate Al/Zr molar ratio). The white gels were then washed with distilled water to remove the Cl<sup>-</sup> ions in excess, followed by filtration and drying at 110 °C. The final metal oxide supports correspond to: (i) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with a surface area of 168 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (named as AC); (ii) ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed metal oxides, with a Al/(Al + Zr) at ratio of 0.75, with a surface area of 180 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (named as BC); (iii) ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed metal oxides, with a Zr/(Al + Zr) at ratio of 0.75, with a surface area of 99 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (named as CC); and (iv) ZrO<sub>2</sub>, with a surface area of 38 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (named as DC).

#### 3.2. Preparation of Catalyst

Supported vanadium oxide catalysts were prepared by wet impregnation method, using aqueous solution of ammonium metavanadate, and rotaevaporated in vacuum at 60 °C. The paste obtained was dried in a furnace at 100 °C overnight and calcined in static air for 6 h at 500 °C. The catalysts will be named as nAC, nBC, nCC, nDC (in which n is the V-loading, in wt% of V-atoms), and AC, BC, CC, and CD correspond to the home made supports mentioned above. Some physicochemical properties of the supported vanadium oxide catalysts are shown in Table 1.

#### 3.3. Characterization Techniques

Catalyst surface areas were determined by multi-point N<sub>2</sub> adsorption at -196 °C. The data were treated in accordance with the BET method.

Powder X-ray diffraction (XRD) was used to identify the crystalline phases present in the catalysts. An Enraf Nonius FR590 sealed tube diffractometer (Bruker, Delft, The Netherlands), with a monochromatic CuKα1 source operating at 40 kV and 30 mA was used.

Raman spectra were obtained with an “in via” Renishaw spectrometer, equipped with an Olympus microscope Renishaw, Gloucestershire, UK), using an exciting wavelength of 514 nm (from a Renishaw HPNIR laser with a power of approximately 15 mW on the sample).

Temperature-programmed reduction (TPR) was carried out in a Micromeritics Autochem 2910 (Micromeritics, Norcross, GA, USA) equipped with a TCD detector, in which the reducing gas was 10% H<sub>2</sub> in Ar (total flow rate of 50 mL min<sup>-1</sup>). The temperature range explored was from room temperature to 800 °C. The heating rate was maintained at 10 °C min<sup>-1</sup>.

Experiments of temperature-programmed desorption of ammonia (TPD-NH<sub>3</sub>) were carried out on a TPD/2900 apparatus (Micromeritics, Norcross, GA, USA). Three-hundred milligrams of sample was pre-treated in a He stream at 450 °C for 1 h. Ammonia was then chemisorbed by pulses at 100 °C until equilibrium was reached. Finally, the sample was fluxed with a He stream for 15 min, prior to increasing the temperature up to 500 °C in a helium stream of 100 mL min<sup>-1</sup> and using a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. Desorption of NH<sub>3</sub> was monitored with a thermal conductivity detector (TCD).

The chemical characterization of the near surface of the catalysts was performed by XPS. A Physical Electronics spectrometer (PHI 5700) (PHI, Chanhassen, MN, USA) with X-ray Mg Kα radiation (300 W, 15 kV, 1253.6 eV) as the excitation source was used for high-resolution record. Measurements were conducted by a concentric hemispherical analyzer which operates in the constant pass energy mode at 29.35 eV, using a 720 μm diameter analysis area.



### 3.4. Catalytic Studies

The catalytic tests for both ethane ODH and the aerobic transformation of methanol were carried out at atmospheric pressure in a fixed-bed quartz tubular flow reactor [33]. The reaction temperature has been controlled by a thermocouple placed inside the catalytic reactor at the level of the catalyst bed.

In the case of ethane ODH, the catalyst weight was varied and the total flow of ethane/oxygen/helium with a molar ratio of 4/8/88 (maintaining a total flow of 100 mL min<sup>-1</sup>) was used. The protocol employed for the catalytic study in the oxidative dehydrogenation of ethane using these catalysts was as follows. Firstly we conducted a series of experiments at 500 °C and a contact time of 50 g<sub>cat</sub> h molC<sub>2</sub><sup>-1</sup> (this corresponds to 0.25 g of catalyst and a total flow of 50 mL min<sup>-1</sup>) with all catalysts. As the reactivity of the catalysts was different, several contact times have been employed in order to reach conversions until ca. 30%. With the least active catalysts, i.e., 2CC, contact times higher than 50 were used (until 250 g<sub>cat</sub> h molC<sub>2</sub><sup>-1</sup> which corresponds to 1.25 g of catalyst and a flow of 50 mL min<sup>-1</sup>). In the case of the most active catalysts, i.e., DC-series, contact times lower than 50 g<sub>cat</sub> h molC<sub>2</sub><sup>-1</sup> were used (until 10 g<sub>cat</sub> h molC<sub>2</sub><sup>-1</sup> which corresponds to 50 mg of catalyst and a flow of 50 mL min<sup>-1</sup>). As the amount of sample employed largely varies depending on the experiment, the catalysts have been diluted with silicon carbide in order to have a catalytic bed with a constant volume.

Analysis of the reaction products was carried out on-line using gas chromatography [31,32]. Two GC columns were employed in the analysis of the reactants and reaction products: Porapak Q and Molecular Sieve 5A. Porapak Q (3 m long) has been used to identify hydrocarbons, mainly ethane and ethylene, water, and carbon dioxide. As this column cannot split oxygen properly and carbon monoxide a second column (molecular sieve 5A, 3 m long) was used to quantify O<sub>2</sub> and CO. The temperature of the columns in the analysis was fixed in 80 °C and the total flow of the helium carrier gas maintained in 30 mL min<sup>-1</sup>.

The aerobic transformation of methanol was carried out in the 250–400 °C temperature range. 50 to 250 mg of catalyst (diluted with 0.5 g CSi) and a feed consisted of a methanol/oxygen/nitrogen mixture with a molar ratio of 6/13/81 (total flow of 100 mL min<sup>-1</sup>) were used. The analysis of reactants and products was carried out by means of gas-chromatography, using two different chromatographic columns [47]: (i) RTU-bond (30 m, 0.53 i.d.); and (ii) molecular sieve 5A (3 m length).

Blank runs in the absence of catalysts have been carried out until 550 °C (50 °C higher than the highest temperature used in this study) maintaining the ethane/oxygen/helium molar ratio of 4/8/88. Ethane conversions lower than 0.2% were observed in all of the experiments conducted.

## 4. Conclusions

Alumina-supported vanadia catalysts are more selective to ethylene in the ODH of ethane than the corresponding catalysts supported on Zr-containing metal oxides. The selectivity to ethylene decreases and the selectivity to CO increases when increasing the Zr-content in the support. In a parallel way, it has been observed that the acid characteristics of supports also decreases when increasing Zr-content as concluded from both TPD-NH<sub>3</sub> and the aerobic transformation of methanol. Accordingly, the presence of acid sites could favor a rapid desorption of ethylene favoring a higher selectivity to olefin (and a lower ethylene degradation to CO). Overall, alumina has demonstrated to present the highest selectivity to ethylene. However, the partial replacement of alumina by zirconia (75%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/25%ZrO<sub>2</sub>), has led to an enhanced selectivity to ethylene at high ethane conversions in the ODH of ethane. This increase of the selectivity to ethylene is due to a lower ethylene decomposition which can be related to a better V-dispersion and a higher proportion of redox sites, as corroborated in the methanol oxidation tests. Thus, a compromise between acid and redox sites seems to be necessary to obtain high selectivity to ethylene at high ethane conversion. However, if supports with high Zr-loadings are used (i.e., high Zr/Al ratios or pure ZrO<sub>2</sub>) a drastic decrease in the ethylene formation, but also in the ethylene degradation (with CO formation) is observed due to their low acid character, the formation of

unselective V–O–Zr sites and the low V-dispersion capacity as a consequence of the low surface area of the supports.

**Supplementary Materials:** The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4344/8/4/126/s1>, Figure S1. TPR-H<sub>2</sub> results of supported catalysts. For comparison it has also been included in the results for pure V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Characteristics of catalysts are shown in Table 1. Table S1. XPS results of supported catalysts. Figure S2. V 2p<sub>3/2</sub> photoelectron spectra of catalysts with a V-loading of 4 or 8 wt% of V-atoms. Characteristics of catalysts in Table 1, Table S2. Catalytic results during the ethane ODH over catalysts of AC-series. Table S3. Catalytic results during the ethane ODH over catalysts of BC-series. Table S4. Catalytic results during the ethane ODH over catalysts of CC-series. Table S5. Catalytic results during the ethane ODH over catalysts of DC-series. Figure S3. Variation of the selectivity to ethylene with V-loading during the ODH of ethane over supported vanadium oxide catalysts (AC, BC, CC and DC series) at an ethane conversion of: (a) 5%; and (b) 35%. Reaction conditions: T = 500 °C; ethane/oxygen/helium with a molar ratio of 4/8/88. Figure S4. Variation of the selectivity ethylene, CO and CO<sub>2</sub> with ethane conversion during the ODH of ethane over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported vanadium oxide catalysts (V/Al series, prepared over commercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support). Reaction conditions: T = 500 °C; ethane/oxygen/helium with a molar ratio of 4/8/88. Figure S5. Variation of the selectivity to formaldehyde (or formaldehyde + DMM) left) and to DME (right) with methanol conversion during the aerobic transformation of methanol over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported vanadium oxide catalysts (V/Al series: V(4 wt%)/Al and V(8 wt%)/Al), prepared over commercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support). For comparison it has been also included the catalytic results for samples 4AC and 8AC.

**Acknowledgments:** The authors would like to acknowledge the DGICYT (CTQ2015-68951-C3-1-R and MAT2017-84118-C2-1-R projects), the Secretary of State for International Cooperation in Spain (Project AP/040992/11) and FEDER for financial support. B.S. also thanks the University of Valencia (UV-INV-AE16-484416).

**Author Contributions:** S.B. carried out the catalytic tests and participated in the discussion of the results; A.M. prepared some catalysts and participated in the discussion of the results; B.S. participated in the discussion of the results, in the writing of the paper and is the main responsible for the characterization part; R.I. actively participated in the discussion of the results; and J.M.L.N. conceived the experiments and is the coordinator of the work.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

- Chieragato, A.; López Nieto, J.M.; Cavani, F. Mixed oxides catalysts with vanadium as the key element for gas phase reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *301–302*, 3–23. [CrossRef]
- López Nieto, J.M. Selective oxidative activation of light alkanes. From supported vanadia to multicomponent bulk V-containing catalysts. *Top. Catal.* **2006**, *41*, 3–15. [CrossRef]
- Wachs, I.E. Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11762–11769. [CrossRef] [PubMed]
- James, O.O.; Mandal, S.; Alele, N.; Chowdhury, B.; Maity, S. Lower alkanes dehydrogenation: Strategies and reaction routes to corresponding alkenes. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *149*, 239–255. [CrossRef]
- Blasco, T.; López Nieto, J.M. Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *157*, 117–142. [CrossRef]
- Kung, H.H.; Kung, M.C. Oxidative dehydrogenation of alkanes over vanadium-magnesium-oxides. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *157*, 105–116. [CrossRef]
- Cavani, F.; Trifiró, F. Some aspects that affect the selective oxidation of paraffins. *Catal. Today* **1997**, *36*, 431–439. [CrossRef]
- Banares, M.A. Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: A review. *Catal. Today* **1999**, *51*, 319–348. [CrossRef]
- Bhasin, M.M.; McCain, J.H.; Vora, B.V.; Imai, T.; Pujado, P.R. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *221*, 397–419. [CrossRef]
- Cavani, F.; Ballarini, N.; Cericola, A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane. How far from commercial implementation? *Catal. Today* **2007**, *127*, 113–131. [CrossRef]
- Gartner, C.A.; Van Veen, A.C.; Lercher, J.A. Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3196–3217. [CrossRef]
- Galli, A.; Lopez Nieto, J.M.; Dejoz, A.; Vazquez, M.I. The effect of potassium on the selective oxidation of n-butane and ethane over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported vanadia catalysts. *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 51–58. [CrossRef]

13. Argyle, M.D.; Chen, K.; Bell, A.T.; Iglesia, E. Ethane oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5421–5427. [[CrossRef](#)]
14. Dinse, A.; Ozarowski, A.; Hess, Ch.; Schomacker, R.; Dinse, K.P. Potential of high frequency EPR for investigation of supported vanadium oxide. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17664–17671. [[CrossRef](#)]
15. Chen, K.D.; Bell, A.T.; Iglesia, E. The relationship between the electronic and redox properties of dispersed metal oxides and their turnover rates in oxidative dehydrogenation reactions. *J. Catal.* **2002**, *209*, 35–42. [[CrossRef](#)]
16. Lopez Nieto, J.M.; Soler, J.; Concepcion, P.; Herguido, J.; Menendez, M.; Santamaria, J. Oxidative dehydrogenation of alkanes over V-based catalysts: Influence of redox properties on catalytic performance. *J. Catal.* **1999**, *185*, 324–332. [[CrossRef](#)]
17. Argyle, M.D.; Chen, K.; Iglesia, E.; Bell, A.T. In situ UV-visible spectroscopic measurement of kinetic parameters and active sites for catalytic oxidation of alkanes on vanadium oxides. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2414–2420. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Chen, K.; Khodakov, A.; Yang, J.; Bell, A.T.; Iglesia, E. Isotopic tracer kinetic studies of oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts. *J. Catal.* **1999**, *186*, 325–333. [[CrossRef](#)]
19. Mul, G.; Banares, M.A.; Garcia Cortez, G.; Linden, B.; Khatib, S.J.; Moulijn, J.A. Multitrack and operando Raman G-C study of oxidative dehydrogenation of propane over alumina-supported vanadium oxide catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4378–4383. [[CrossRef](#)]
20. Olthof, B.; Khodakov, A.; Bell, A.T.; Iglesia, E. Effects of support composition and pretreatment conditions on the structure of vanadia dispersed on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1516–1528. [[CrossRef](#)]
21. Blasco, T.; Galli, A.; Lopez Nieto, J.M.; Trifiro, F. Oxidative dehydrogenation of ethane and n-butane on VOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Catal.* **1997**, *169*, 203–211. [[CrossRef](#)]
22. Lin, X.; Hoel, C.A.; Sachtler, W.M.H.; Poeppelmeier, K.R.; Weitz, E. Oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane with O<sub>2</sub> as oxidant on selected transition metal-loaded zeolites. *J. Catal.* **2009**, *265*, 54–62. [[CrossRef](#)]
23. Al-Ghamdi, S.A.; De Lasa, H. Propylene production via propane oxidative dehydrogenation over VOx/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Fuel* **2014**, *128*, 120–140. [[CrossRef](#)]
24. Solsona, B.; Dejoz, A.; Garcia, T.; Concepción, P.; Lopez Nieto, J.M.; Vázquez, M.I.; Navarro, M.T. Molybdenum-vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Today* **2006**, *117*, 228–233. [[CrossRef](#)]
25. Chen, S.; Ma, F.; Xu, A.; Wang, L.; Chen, F.; Lu, W. Study on the structure, acidic properties of V-Zr nanocrystal catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *289*, 316–325. [[CrossRef](#)]
26. Elbadawi, A.H.; Ba-Shammakh, M.S.; Al-Ghamdi, S.; Razzak, S.A.; Hossain, M.M. Reduction kinetics and catalytic activity of VOx/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> for gas phase oxygen free ODH of ethane. *Chem. Eng. J.* **2016**, *284*, 448–457. [[CrossRef](#)]
27. Rostom, S.; de Lasa, H. Propane Oxidative Dehydrogenation Using Consecutive Feed Injections and Fluidizable VOx/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VOx/ZrO<sub>2</sub>-γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 13109–13124. [[CrossRef](#)]
28. Heracleous, E.; Lemonidou, A.A. Ni–Nb–O Mixed Oxides as Highly Active and Selective Catalysts for Ethene Production via Ethane Oxidative Dehydrogenation. Part I: Characterization and Catalytic Performance. *J. Catal.* **2006**, *237*, 162–174. [[CrossRef](#)]
29. Skoufa, Z.; Heracleous, E.; Lemonidou, A.A. Mechanism and Nature of Active Sites over NiO-Based Catalysts via Isotopic Labeling and Methanol Sorption Studies. *J. Catal.* **2015**, *322*, 118–129. [[CrossRef](#)]
30. Ipsakis, D.; Heracleous, E.; Silvester, L.; Bukur, D.B.; Lemonidou, A.A. Reduction and Oxidation Kinetic Modeling of NiO-based Oxygen Transfer Materials. *Chem. Eng. J.* **2017**, *308*, 840–852. [[CrossRef](#)]
31. Delgado, D.; Solsona, B.; Ykrelef, A.; Rodriguez-Gomez, A.; Caballero, A.; Rodriguez-Aguado, E.; Rodriguez-Castellon, E.; Lopez Nieto, J.M. Redox and Catalytic Properties of Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25132–25142. [[CrossRef](#)]
32. Solsona, B.; Concepcion, P.; Lopez Nieto, J.M.; Dejoz, A.; Cecilia, J.A.; Agouram, S.; Soriano, M.D.; Torres, V.; Jimenez-Jimenez, J.; Rodriguez Castellon, E. Nickel Oxide Supported on Porous Clay Heterostructures as Selective Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3419–3429. [[CrossRef](#)]

33. Lopez Nieto, J.M.; Botella, P.; Vazquez, M.I.; Dejoz, A. The selective Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Hydrothermally Synthesized MoVTeNb Catalysts. *Chem. Commun.* **2002**, 1906–1907. [[CrossRef](#)]
34. Lopez Nieto, J.M.; Botella, P.; Vazquez, M.I.; Dejoz, A. Method for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. US Patent 7,319,179 B2, 15 January 2008.
35. Gartnet, C.; Van Veen, A.C.; Lercher, J.A. Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Dynamically Rearranging Supported Chloride Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12691–12701. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Tatibouet, J.M. Methanol oxidation as a catalytic surface probe. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *148*, 213–252. [[CrossRef](#)]
37. Forzatti, P.; Tronconi, E.; Elmi, A.S.; Busca, G. Methanol oxidation over vanadia-based catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *157*, 387–408. [[CrossRef](#)]
38. Wachs, I.E.; Chen, Y.; Jehng, J.M.; Briand, L.E.; Tanaka, T. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. *Catal. Today* **2003**, *78*, 13–24. [[CrossRef](#)]
39. Shah, P.R.; Baldychev, I.; Vohs, J.M.; Gorte, R.J. Comparison of redox isotherms for vanadia supported on zirconia and titania. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *361*, 13–17. [[CrossRef](#)]
40. Baldychev, I.; Gorte, R.J.; Vohs, J.M. The impact of redox properties on the reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Catal.* **2010**, *269*, 397–403. [[CrossRef](#)]
41. Hess, C. Nanostructured vanadium oxide model catalysts for selective oxidation reactions. *Chem. Phys. Chem.* **2009**, *10*, 319–326. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Smith, M.A.; Zoelle, A.; Yang, Y.; Rioux, R.M.; Hamilton, N.G.; Amakawa, K.; Nielsen, P.K.; Trunschke, A. Surface roughness effects in the catalytic behavior of vanadia supported on SBA-15. *J. Catal.* **2014**, *312*, 170–178. [[CrossRef](#)]
43. Wang, N.L.; Qiu, J.E.; Wu, J.; You, K.Y.; Luo, H.A. A comparison of the redox properties of bulk vanadium mixed oxide catalysts. *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 1792–1797. [[CrossRef](#)]
44. Beck, B.; Harth, M.; Hamilton, N.G.; Carrero, C.; Uhlrich, J.J.; Trunschke, A.; Shaikhutdinov, S.; Schubert, H.; Freund, H.J.; Schlögl, R.; et al. Partial oxidation of ethanol on vanadia catalysts on supporting oxides with different redox properties compare to propane. *J. Catal.* **2012**, *296*, 120–131. [[CrossRef](#)]
45. Kim, T.; Wachs, I.E. CH<sub>3</sub>OH oxidation over well-defined supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Influence of vanadium oxide loading and surface vanadium-oxygen functionalities. *J. Catal.* **2008**, *255*, 197–205. [[CrossRef](#)]
46. Baldychev, I.; Vohs, J.M.; Gorte, R.J. The effect of support on redox properties and methanol-oxidation activity of vanadia catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *391*, 86–91. [[CrossRef](#)]
47. Soriano, M.D.; Chierigato, A.; Zamora, S.; Basile, F.; Cavani, F.; López Nieto, J.M. Promoted hexagonal tungsten bronzes as selective catalysts in the aerobic transformation of alcohols: Glycerol and methanol. *Top. Catal.* **2016**, *59*, 178–185. [[CrossRef](#)]
48. Hu, F.; Wu, X.; Wang, Y.; Lai, X. Ultrathin  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers with large specific surface area and their enhanced thermal stability by Si-doping. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 54053–54058. [[CrossRef](#)]
49. Zang, F.; Chupas, P.J.; Lui, S.L.A.; Hanson, J.C.; Caliebe, W.A.; Lee, P.L.; Chan, S.W. In situ study in the crystallization from amorphous to cubic zirconium oxide: Rietveld and reverse Monte Carlo Analyses. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3118–3126. [[CrossRef](#)]
50. Pieck, C.L.; Del Val, S.; Lopez Granados, M.; Banares, M.A.; Fierro, J.L.G. Bulk and Surface structures of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> systems and their relevance for o-xylene oxidation. *Langmuir* **2002**, *18*, 2642–2648. [[CrossRef](#)]
51. Soriano, M.D.; Rodríguez-Castellón, E.; García-González, E.; López Nieto, J.M. Catalytic behavior of NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> bronze for partial oxidation of hydrogen sulfide. *Catal. Today* **2014**, *238*, 62–68. [[CrossRef](#)]
52. Zhao, C.; Wachs, I.E. Selective oxidation of propylene over model supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. Influence of surface coverage and oxide support. *J. Catal.* **2008**, *257*, 181–189. [[CrossRef](#)]
53. Martínez-Huerta, M.V.; Gao, X.; Tian, H.; Wachs, I.E.; Fierro, J.L.G.; Banares, M.A. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts. Relationship between molecular structure and chemical reactivity. *Catal. Today* **2006**, *118*, 279–287. [[CrossRef](#)]
54. Khodakov, A.; Yang, J.; Su, S.; Iglesia, E.; Bell, A.T. Structure and properties of vanadium oxide-zirconia catalysts for propane oxidative dehydrogenation. *J. Catal.* **1998**, *177*, 343–351. [[CrossRef](#)]
55. Kanervo, J.M.; Harlin, M.E.; Krause, A.O.I.; Bañares, M.A. Characterisation of alumina-supported vanadium oxide catalysts by kinetic analysis of H<sub>2</sub>-TPR data. *Catal. Today* **2003**, *78*, 171–180. [[CrossRef](#)]

56. Deo, G.; Wachs, I.E. Reactivity of supported vanadium oxide Catalysts: The partial oxidation of methanol. *J. Catal.* **1994**, *146*, 232–334. [[CrossRef](#)]
57. Gao, X.; Banares, M.A.; Wachs, I.E. Ethane and n-butane oxidation over supported vanadium oxide catalysts: An in situ UV-visible diffuse reflectance spectroscopic investigation. *J. Catal.* **1999**, *188*, 325–331. [[CrossRef](#)]
58. Silversmit, G.; Depla, D.; Poelman, H.; Marin, G.B.; De Gryse, R. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states ( $V^{5+}$  to  $V^{0+}$ ). *J. Electron. Spectrosc.* **2004**, *135*, 167–175. [[CrossRef](#)]
59. Hess, C.; Tzolova-Müller, G.; Herbert, R. The influence of water on the dispersion of vanadia supported on silica SBA-15, a combined XPS and Raman study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9471–9479. [[CrossRef](#)]
60. Chen, K.; Bell, A.T.; Iglesia, E. Kinetics and mechanism of oxidative dehydrogenation of propane on vanadium, molybdenum and tungsten oxides. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1292–1299. [[CrossRef](#)]
61. Elbadawi, A.H.; Ba-Shammakh, M.S.; Al-Ghamdi, S.; Razzak, S.A.; Hossain, M.M.; de Lasa, H.I. A fluidizable VOx/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for the ODH of ethane to ethylene operating in a gas phase oxygen free environment. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *145*, 59–70. [[CrossRef](#)]
62. Solsona, B.; Blasco, T.; Lopez Nieto, J.M.; Peña, M.L.; Rey, F.; Vidal Moya, A. Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes. *J. Catal.* **2001**, *203*, 443–452. [[CrossRef](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# The 16<sup>th</sup> International Congress on Catalysis

*Catalysis for the Sustainable Development of the World*

## Congress Program

July 3-8, 2016    Beijing, China

Updated congress program available at

[www.icc2016china.com](http://www.icc2016china.com)

**Abstract ID:** 589

**Abstract Title:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported W-V-O bronzes catalysts for oxydehydrogenation of ethane

**Presenting Author:** Jose M. Lopez Nieto

**Corresponding Author:** Jose M. Lopez Nieto (jmlopez@itq.upv.es)

Dear Prof. Lopez Nieto,

We are pleased to inform you that, after the evaluation based on peer review, your abstract mentioned above has been accepted for **ORAL** presentation at the 16<sup>th</sup> International Congress on Catalysis (ICC 16).

The total length of your oral presentation will be 20 minutes, which include 15 minutes for your presentation and 5 minutes for Q&A. Further information on the time schedule of your presentation will be sent in due time.

We would like to remind you to complete the online registration ([www.icc2016china.com](http://www.icc2016china.com)) at your early convenience, and a discount for early registration is effective before **April 30<sup>th</sup>, 2016**.

In order to make the scientific program of ICC 16 timely, you are kindly requested to confirm your attendance in **ONE WEEK** by returning this email to [icc16program@dicp.ac.cn](mailto:icc16program@dicp.ac.cn).

We are looking forward to seeing you in Beijing!

Sincerely yours,



Prof. Can Li  
Chairman of the ICC 16  
State Key Laboratory of Catalysis  
Dalian Institute of Chemical Physics  
Chinese Academy of Sciences  
Dalian 116023, CHINA  
Tel: 86-411-84379070  
Fax: 86-411-84694447  
Email: canli@dicp.ac.cn

<b>Session C</b>		<b>Ballroom C (1F)</b>
<b>Catalysis for Energy/Catalytic Mechanism</b>		
<b>Monday, July 4, 2016</b>		
<b>C1: Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions</b>		
<b>Chairs</b>	<b>José Manuel López Nieto</b> , <i>Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Spain</i> <b>Zhaotie Liu</b> , <i>Shaanxi Normal University, China</i>	
<b>10:30 IL02</b>	<b>From noble metal gold catalysts to non noble bimetallic catalysts: effective catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene</b> <u>Catherine Louis</u> <sup>1</sup> , Laurent Delannoy <sup>1</sup> , Zhao Wang <sup>1</sup> , Antonio Aguilar <sup>2</sup> , Rodolfo Zanella <sup>2</sup> <sup>1</sup> CNRS-Université Pierre et Marie Curie, France; <sup>2</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, México	
<b>11:00 IL07</b>	<b>Unexpected properties of supported copper catalysts</b> Nicoletta Ravasio <i>CNR Institute of Molecular Science and Technologies, Italy</i>	
<b>11:30 OC01</b>	<b>Copper based catalysts for industrial applications-state of the art hydrogenation catalysis at BASF</b> <u>Radu Craciun</u> <sup>1</sup> , Rob Ariaansz <sup>2</sup> , Yajie Liu <sup>3</sup> , B.-Bastian Schaak <sup>4</sup> <sup>1</sup> BASF Corporation, USA; <sup>2</sup> BASF Nederland B.V., the Netherlands; <sup>3</sup> BASF, China Company Ltd., China; <sup>4</sup> BASF SE, Germany	
<b>11:50 OC02</b>	<b>Controlled synthesis of Al-M (Ni, Co) intermetallic compounds as novel catalysts for selective hydrogenation of naphthalene to tetralin</b> Xiao Chen, <u>Changhai Liang</u> <i>Dalian University of Technology, China</i>	
<b>12:10 OC03</b>	<b>Supported metal oxide catalysts for natural gas upgrading: synergistic effects at sub-monolayer coverage to boost productivity toward olefins</b> <u>Carlos A. Carrero</u> , Fangying Huang, Ellen Kloesterman, Hao Zhuo, Jesse Panger, Joseph Grant, Juan Venegas, Ive Hermans <i>University of Wisconsin-Madison, USA</i>	
<b>12:30</b>	<b>Lunch</b>	
<b>C2: Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions</b>		
<b>Chairs</b>	<b>Nicoletta Ravasio</b> , <i>CNR Institute of Molecular Science and Technologies, Italy</i> <b>Yuhan Sun</b> , <i>Shanghai Advanced Research Institute, CAS, China</i>	
<b>14:00 IL12</b>	<b>Two successful examples of precursor and catalyst hybrids for oxidation reactions</b> <u>Eric M. Gaigneaux</u> , Benjamin Farin, Colas Swalus, Michel Devillers <i>Université catholique de Louvain, Belgium</i>	



<b>14:30</b> <b>IL15</b>	<b>Understanding the role of promoters for Pt-based catalysts for propane dehydrogenation</b> Jinlong Gong <i>Tianjin University, China</i>
<b>15:00</b> <b>OC04</b>	<b>On the nature of the active phase in In/Al oxide catalysts for the non-oxidative dehydrogenation of propane</b> Pedro Castro-Fernandez, <u>Alessandro Chieregato</u> , Carlos A. Carrero, Ive Hermans <i>University of Wisconsin-Madison, USA</i>
<b>15:20</b> <b>OC05</b>	<b>Stabilizing Pt-Sn clusters for propane dehydrogenation by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheet enriched with pentacoordinated Al<sup>3+</sup> ions</b> Lei Shi, Yang Wang, Wei Song, Qing-Nan Wang, <u>An-Hui Lu</u> <i>Dalian University of Technology, China</i>
<b>15:40</b> <b>OC06</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported W-V-O bronzes catalysts for oxydehydrogenation of ethane</b> S. Benomar <sup>1,2</sup> , A. Chieregato <sup>1,3</sup> , A. Masso <sup>1</sup> , M.D. Soriano <sup>1</sup> , T. Blasco <sup>1</sup> , <u>J. M. Lopez Nieto</u> <sup>1</sup> <i><sup>1</sup>Instituto de Tecnología Química, CSIC-UPV, Campus de la Universidad Politécnica, Spain; <sup>2</sup>University Saad Dahlab, Algeria; <sup>3</sup>University of Wisconsin-Madison, USA</i>
<b>16:00</b>	<b>Coffee Break</b>
<b>C3: Spectroscopic Characterization</b>	
<b>Chairs</b>	<b>Vasile I. Parvulescu</b> , <i>University of Bucharest, Romania</i> <b>Zhongqun Tian</b> , <i>Xiamen University, China</i>
<b>16:30</b> <b>IL21</b>	<b>Active centers in heterogeneous catalysts: formation and study with <i>in situ</i> methods</b> Valery I. Bukhtiyarov <i>Boreskov Institute of Catalysis, Russia</i>
<b>17:00</b> <b>IL24</b>	<b>Probing chemistry and kinetics of liquid phase reactions using heterogeneous catalysts</b> Christopher Hardacre <i>University of Manchester, UK</i>
<b>17:30</b> <b>OC07</b>	<b>Discrimination of active species in liquid-phase hydrogenation on supported noble metal catalyst by operando spectroscopy</b> <u>Laura Rodriguez Garcia</u> , Fabian Meemken, Konrad Hungerbühler, Alfons Baiker <i>Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich, Switzerland</i>
<b>17:50</b> <b>OC08</b>	<b>Resolving interparticle heterogeneities in composition and hydrogenation performance between individual supported silver on silica catalysts</b> Eva Plessers, Dirk De Vos, <u>Maarten Roeffaers</u> <i>Katholieke Universiteit Leuven, Belgium</i>
<b>18:10</b> <b>OC09</b>	<b>Mechanistic role of solvents in hydrogenation of furanic compounds: a combined experimental and DFT study</b> Zheng Zhao, Reda Bababrik, <u>Bin Wang</u> , Daniel Resasco <i>University of Oklahoma, USA</i>

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported W-V-O bronzes catalysts for oxydehydrogenation of ethane

S. Benomar,<sup>a,b</sup> A. Chieregato,<sup>a,c</sup> A. Masso,<sup>a</sup> M.D. Soriano,<sup>a</sup> T. Blasco,<sup>a</sup> J. M. Lopez Nieto<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Tecnología Química, CSIC-UPV, Campus de la Universidad Politécnica, 46022 Valencia (Spain)

<sup>b</sup> Department of Industrial Chemistry, University Saad Dahlab, Blida (Algeria)

<sup>c</sup> Current address: University of Wisconsin-Madison, Department of Chemistry, 53706, Madison, Wisconsin (USA).

\*Corresponding author: [jmlopez@itq.upv.es](mailto:jmlopez@itq.upv.es)

## 1. Introduction

Mixed metal oxides bronzes have attracted significant attention in the last years since they can be effective catalysts in acid and/or oxidation reactions.<sup>1</sup> In the case of oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane, V-containing catalysts are very effective, although their catalytic performance strongly depend on the environment of V-sites.<sup>2</sup> Multicomponent Mo/V oxide catalysts, especially MoVTenbO,<sup>3</sup> are the most effective ones (ethylene yields up to 75%), whereas supported vanadium oxides are selective only at relatively low ethane conversion, with yields lower than 30%.<sup>2,4</sup> So, one important factor to discriminate catalysts for ethane ODH is the variation of selectivity to ethylene as a function of ethane conversion.<sup>2</sup>

Here we present a study on synthesis and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported W-V-oxides catalysts with hexagonal tungsten bronze (HTB) structure. Besides, provided the preliminary catalytic results obtained, this is likely to be a new class of catalysts for ethane ODH.

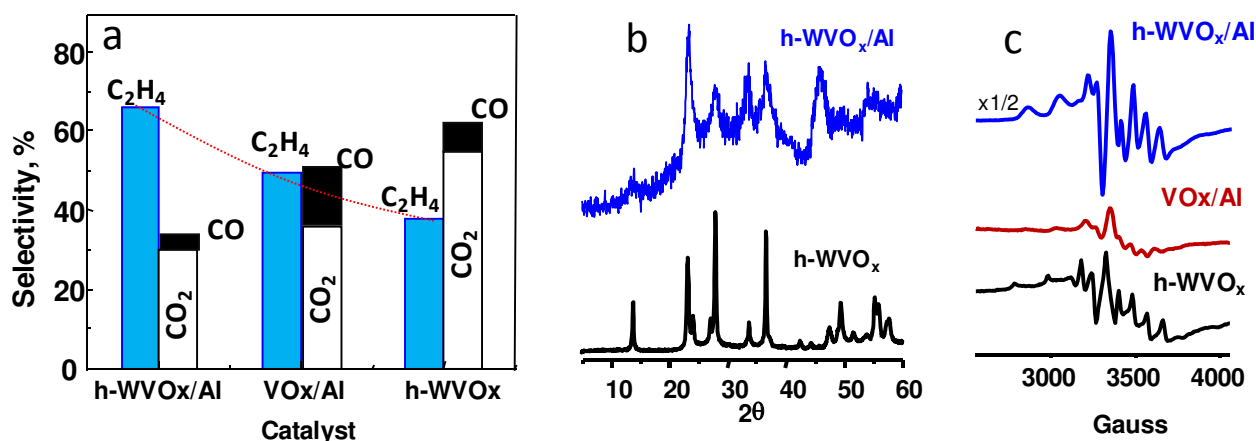
## 2. Experimental

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported WVO bronzes have been prepared by incorporating alumina to an aqueous gel (which was previously prepared by a reflux method) of the corresponding precursors. The samples were heat-treated in N<sub>2</sub> at 600°C for 2h. For comparison, unsupported WVO bronzes<sup>5</sup> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported vanadium oxides<sup>6</sup> catalysts were prepared according to previously reported methods.

The catalysts have been characterized by several techniques: XRD, FTIR, XPS, EPR, RAMAN and TEM/SEM. The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor, at atmospheric pressure, in the 300-500 °C temperature range, an ethane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> molar ratio of 4/8/88.<sup>6</sup>

## 3. Results and discussion

Figure 1a shows the catalytic results obtained at 20% ethane conversion on i) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported WVO<sub>x</sub> bronze (*h*-WVO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample, with a V/W ratio of 0.20); ii) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported vanadium oxide (with a 2wt% of V-atoms); and iii) unsupported WVO bronze with HTB structure (*h*-WVO<sub>x</sub> sample, with a V/W ratio of 0.20). The supported WVO<sub>x</sub> bronze presents the higher selectivity to ethylene, whereas the corresponding bulk material presents the lower selectivity to ethylene. When comparing the formation of carbon oxides, it can be concluded that the formation of CO decreases in the following trend: VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > *h*-WVO<sub>x</sub> > *h*-WVO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O. However, the formation of CO<sub>2</sub> decreases as follow: *h*-WVO<sub>x</sub> > VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > *h*-WVO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In order to explain this catalytic performance, the materials were characterized by several techniques. The XRD patterns of these catalysts suggest the formation of HTB structure in both unsupported and supported WVO catalysts (the last ones presenting lower crystals sizes) (Fig. 1b), whereas, the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported vanadium oxide (pattern not shown) indicates the presence of an amorphous materials (i.e. 2-D species). This is also confirmed by Raman analyses. Isolated octahedral vanadium species are mainly observed in *h*-WVO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O and *h*-WVO<sub>x</sub>.<sup>5</sup> However, tetrahedral vanadium species (isolated and polymeric) characterized the VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with low vanadium loading, in agreement with previous results.<sup>4</sup>



**Figure 1.** a) Variation of the selectivity to ethylene and CO<sub>x</sub> (at 20% ethane conversion and 500°C); b) XRD patterns of bulk and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported WVO bronzes; c) EPR spectra of the different catalyst reported.

Important differences are also observed by EPR spectroscopy (see **Fig.1c**), which point out the presence of isolated V<sup>4+</sup> species in different local environment, in a concentration which decreases according to: h-WVO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > h-WVO<sub>x</sub> > VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A similar trend was also observed by XPS, suggesting that V-atoms in the HTB framework (whether in the supported or unsupported catalysts) are stabilized as V<sup>4+</sup> in higher amounts than in the case of V-atoms incorporated by impregnation on the surface of the support as 2D-species.

According to these results, it is clear that catalytic results are a function of the nature of V-sites, i.e. their local environment and oxidation state. Finally, the crystal size of tungsten-vanadium-oxide bronzes could also play an important role in catalytic performance.

#### 4. Conclusions

We present for the first time a new type of catalysts for the oxydehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene based on W-V-oxides with hexagonal tungsten bronze structure. Compared to the conventional supported vanadium oxide catalysts, they show higher ethylene selectivity at the same ethane conversion. Indeed, the higher dispersion of vanadium sites (as V-O-W pairs) favors a lower combustion of ethylene. Both the catalyst preparation and the V-content strongly influence their catalytic performance in ethane ODH.

#### Acknowledgements

The Instituto de Tecnología Química thanks the financial support by the Spanish Government-MINECO (CTQ2012-37925-C03-1 and SEV-2012-0267).

#### References

1. A. Chierogato, J.M. Lopez Nieto, F. Cavani, *Coord. Chem. Rev.* 301-302 (2015) 3-23.
2. T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A.: Gen* 157 (1997) 117.
3. J.M. Lopez Nieto, P. Botella, M.I. Vazquez, A. Dejoz, *Chem. Commun.* (2002) 1906-1907.
4. T. Blasco, A. Galli, J.M. Lopez Nieto, F. Trifiró, *J. Catal.*, 169 (1997) 203-211.
5. M.D. Soriano, P. Concepción, J.M. Lopez Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chem.* 13 (2011) 2954-2962.
6. B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, M.I. Vazquez, M.T. Navarro, *Catal. Today* 117 (2206) 228-233