

UNIVERSITE DE BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Thèse de doctorat D-LMD

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Catalyseurs à base de Ni. Synthèse, caractérisation et performances
catalytiques dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane**

Par

Yousra ABDELBAKI

Devant le jury composé de :

M ^{me} Naima BOUCHENAF	Professeur, U. de Blida 1, Algérie	Présidente
Mr. Rachid ISSAADI	Professeur, U. de Blida 1, Algérie	Directeur de thèse
Mr. J.M. LOPEZ NIETO	Professeur, U. Polytechnique de Valence, Espagne	Co directeur de thèse
Mr. Hocine BOUTOUMI	Professeur, U. de Blida 1, Algérie	Examineur
M ^{me} Zoubida CHEMAT	Professeur, U. de Blida 1, Algérie	Examinatrice
Mr. Mourad MAKHLOUF	MCA, A.M de Cherchell	Examineur

Blida, 9 décembre 2021

ABSTRACT

Bulk NiO catalysts have been prepared using different concentrations of oxalic acid in the synthesis gel and different calcination temperatures. These catalysts have been tested in the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane. The joint use of the inclusion of oxalic acid in the synthesis gel and low calcination temperatures (350°C) leads to the achievement of the outstanding catalytic performance for the ODH of ethane, reaching a consistent selectivity to ethylene of ca. 75%. The catalytic performance has been explained in terms of the different physicochemical properties of the samples and the isolation of electrophilic oxygen species.

In the same way, Ni-Nb-O catalysts have been synthesized. The developed bulk mixed oxides exhibit very high selectivity in ethane ODH (~90% ethylene selectivity) at low reaction temperature. According to the catalytic results, the optimal catalyst in Ni-Nb-O series requires the presence of a certain amount of oxalic acid in the synthesis gel and a final calcination of 500°C. In addition, and in agreement to the characterization results of catalysts, the catalytic performance of Ni-Nb-O catalysts can be explained in terms of the different physicochemical properties of catalysts, including changes in the number of vacancies and in the concentration of electrophilic oxygen species.

Nickel oxides supported on γ -alumina (Ni-loading from 5 to 30 wt% NiO) have also been synthesized and tested in the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane in order to determine the importance of the NiO-support interaction. The presence of oxalic acid and/or niobium in the synthesis gel resulted in the formation of NiO particles with a similar size, but higher crystallinity and reducibility than the standard catalyst (15 wt% NiO/ γ -alumina). The obtained results have revealed that, in addition to NiO crystal size, the nickel oxide-support interaction determines the catalytic performance of these catalysts.

Keywords

Oxidative dehydrogenation of ethane; Nickel oxide; Calcination temperature; Electrophilic oxygen; NiO-support interaction.

RESUME

Des catalyseurs NiO massiques ont été préparés en utilisant différentes températures de calcination et différentes concentrations d'acide oxalique dans le gel de synthèse. Ces catalyseurs ont été testés dans la déshydrogénation oxydante (ODH) de l'éthane. L'ajout d'acide oxalique et l'utilisation de température de calcination relativement basse (350°C) ont conduit à des performances catalytiques remarquables dans l'ODH de l'éthane, atteignant une sélectivité constante en éthylène d'environ 75%. Les performances catalytiques ont été expliquées en termes de différentes propriétés physico-chimiques des échantillons en mettant l'accent sur l'isolement des espèces électrophiles de l'oxygène.

De la même manière, des catalyseurs Ni-Nb-O ont été synthétisés. Ces oxydes mixtes ont présenté une très haute sélectivité pour l'éthylène (~90% de sélectivité pour l'éthylène) à basse température de réaction (300-350°C). Selon les résultats catalytiques, le catalyseur optimal de la série Ni-Nb-O nécessite la présence d'une certaine quantité d'acide oxalique dans le gel de synthèse et une calcination finale à 500°C. De plus et en accord avec les résultats de la caractérisation des catalyseurs, les performances catalytiques de ces catalyseurs peuvent être expliquées en termes de différentes propriétés physico-chimiques des catalyseurs, y compris les changements dans le nombre de lacunes et dans la concentration d'espèces électrophiles de l'oxygène.

Des catalyseurs d'oxyde de nickel supporté sur γ -alumine (charge Ni de 5 à 30 % en poids NiO) ont également été synthétisés et testés dans la déshydrogénation oxydante (ODH) de l'éthane dans le but de déterminer l'importance de l'interaction NiO-support. La présence d'acide oxalique et/ou de niobium dans le gel de synthèse a entraîné la formation de particules de NiO de taille similaire, mais avec une cristallinité et une réductibilité plus élevées que le catalyseur standard (15 % en poids NiO/ γ -alumine). Les résultats obtenus ont révélé qu'en plus de la taille des cristaux de NiO, l'interaction oxyde de nickel-support détermine les performances catalytiques de ces catalyseurs.

Mots clés

Déshydrogénation oxydante de l'éthane; Oxyde de nickel; Température de calcination; Oxygène électrophile; Interaction NiO-support.

ملخص

تم تحضير محفزات أكسيد النيكل NiO باستخدام درجات حرارة مختلفة للتكليس وتركيزات مختلفة لحمض الأكساليك ضمن هلام التوليف. تم اختبار هذه المحفزات في نزع الهيدروجين التأكسدي (ODH) للإيثان. أدت إضافة حمض الأكساليك واستخدام درجة حرارة تكليس منخفضة نسبياً (350 درجة مئوية) إلى أداء تحفيزي ملحوظ في ODH للإيثان ، وتحقيق انتقائية ثابتة للإيثيلين بحوالي 75%. تم شرح هذه الفعالية التحفيزية من حيث الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للعينات مع التركيز على عزل الأشكال الغير مشبعة للأكسجين.

بنفس الطريقة ، تم تصنيع محفزات Ni-Nb-O. أظهرت هذه الأكاسيد المختلطة المطورة انتقائية عالية جداً للإيثيلين (انتقائية 90% للإيثيلين) عند درجة حرارة تفاعل منخفضة. وفقاً للنتائج المحصل عليها ، يتطلب المحفز الأمثل لسلسلة Ni-Nb-O وجود كمية معينة من حمض الأكساليك في هلام التوليف وتكلس نهائي عند درجة حرارة 500 درجة مئوية. بالإضافة إلى ذلك ، و وفقاً لنتائج توصيف المحفزات ، يمكن تفسير الأداء التحفيزي لهذه المحفزات من حيث الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للمحفزات ، بما في ذلك التغيرات في عدد الثغرات وفي تركيز الأشكال الغير مشبعة للأكسجين.

محفزات لأكسيد النيكل المحملة على γ -ألومينا (حمل نيكل من 5 إلى 30% من وزن NiO) تم تصنيعها واختبارها في نزع الهيدروجين التأكسدي (ODH) للإيثان من أجل تحديد أهمية تفاعل حامل-NiO. أدى وجود حمض الأكساليك و / أو النيوبيوم في هلام التوليف إلى تكوين جسيمات NiO ذات الحجم المماثل ، ولكن مع تبلور أعلى وإمكانية تقليص أعلى من المحفز الأساسي (15% بالوزن γ / NiO-ألومينا). كشفت النتائج التي تم الحصول عليها أنه بالإضافة إلى حجم بلورات NiO ، فإن التفاعل أكسيد النيكل-حامل يحدد الأداء التحفيزي لهذه المحفزات.

الكلمات الرئيسية

نزع الهيدروجين التأكسدي للإيثان؛ أكسيد النيكل؛ درجة حرارة التكليس، المحب للأكسجين ؛ تفاعل حامل-NiO.

ACKNOWLEDGMENTS/ REMERCIEMENTS

It took 5 years, a pandemic, obstacles, a lot of motivation and encouragement to get to this precise moment. Through these few lines, I would like to express my sincere thanks to all the people who accompanied me during these years and that have made this work possible.

First, I would like to thank my supervisors for their permanent support, constant optimism and encouragement throughout this long walk.

Professor Rachid Issaadi has been an ideal teacher and thesis supervisor, offering advice and encouragement with a perfect blend of insight and humor. I am proud of and thankful for my time working with you.

I am extremely grateful to Professor Jose Manuel Lopez Nieto for accepting me in their group in 2018 and offering me the opportunity to carry out this work. It was a great privilege and a pleasure to share these first years in the world of the investigation with you and the entire group. It was my best experience both intellectually and humanly. I want to extend this thanks to Professor Benjamín Solsona from the University of Valencia. I am very glad and thankful for meeting you and worked with you. Thank you for your help, your collaboration and advice that offering a valuable interdisciplinary view.

I would like to thank my committee members, Professor Naima Bouchenafa, Professor Mourad Makhlouf, Professor Hocine Boutouni and Professor Zoubida Chemat for their precious comments and suggestions and for letting my defense be an enjoyable moment.

To Agustin “Agust”, my translator, my friend and my co worker. I can never thank you enough for all the help and the support. Thanks for your patience, your kindness and your friendliness. Thanks to you and Dani for being always present and for your goodwill to always help. I am sure you will accomplish great things.

I would particularly like to thank all the teammates who have accompanied and helped me during these years at ITQ and University of Valencia: Abdessamad, Zaher, Rut , Adrian, Mario and Carlos.

A big thank you to my best friend Aicha Anour. Thanks for always being here, for supporting me. Thank you for being my sister and the best roommate ever. “Madame” without you Valencia would be no such thing. This adventure we shared and lived it together with its ups and downs (Covid 19 first wave) and for me it will remain the best.

I would like to thank all the professors and colleagues from the Chemical Department of Blida University. Also all my friends for the support I have received during these years. Thanks to Zineb, Souhila, Lamia and Adel.

I would like to express my deepest thanks to my family, especially my parents for giving me such a wonderful life, my siblings: Bisma, Iméne, Taha, my nephews: Anis and Neila and my brothers in law: Tewfik and Billel. Thank you for always trusting me, for taking care of me, and for your unconditional love.

Thanks to my aunt Aicha to have corrected this thesis in record time.

I also would like to thank my lovely cousins: Nanou, Hadjer, Amel, Fella, Meriem and my Mounir for their love and encouragement.

Special thanks to my besties Zahoua and Lydia and my friend Hani for their friendship. Big thanks to Fares for his unconditional support and for being the best adventure partner.

Finally, I would like to thank Professor Othmane and my English group without whom I wouldn't write a word in English.

Yousra Abdelbaki

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	
LISTE DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	16

CHAPITRE 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction.....	22
1.2. Procédés industriels de production d'oléfines légères: vapocraquage	23
1.3. Procédés d'oxydation sélective d'hydrocarbures.....	25
1.3.1. La Déshydrogénation oxydante des alcanes légers (ODH).....	26
1.4. Aspects cinétiques- mécanismes réactionnels de l'ODH de l'éthane.....	27
1.5. Les systèmes catalytiques dans l'ODH de l'éthane	30
1.5.1. Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium et oxydes mixtes pour l'ODH d'éthane	32
1.5.2. Les catalyseurs à base d'oxyde de nickel pour l'ODH d'éthane.....	36

CHAPITRE 2: PATIE EXPERIMENTALE

2.1. Synthèse des catalyseurs	55
2.1.1. Produits chimiques utilisés pour la synthèse des catalyseurs	55
2.1.2. Les catalyseurs d'oxyde de nickel supporté	55
2.1.3. Les catalyseurs NiO et Ni-Nb-O.....	57
2.2. Caractérisation des catalyseurs.....	57
2.2.1. Diffraction des rayons X	57
2.2.2. Microscopie électronique à transmission TEM	59
2.2.3. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	60
2.2.4. La spectrométrie de photoélectrons X.....	61
2.2.5. La spectroscopie Raman.....	62
2.2.6. Adsorption d'azote (N ₂)	63

2.2.7. La réduction en température programmée (TPR-H ₂).....	65
2.2.8. La spectroscopie de réflectance diffuse dans la région ultraviolet-visible (RD UV-vis).	65
2.3. Déshydrogénation oxydante de l'éthane (ODH)	66
2.3.1. Description du montage expérimental	66
2.3.2. Calcul de la conversion, sélectivité, rendement activité catalytique et vitesse de formation.....	68

CHAPITRE 3: LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS NiO EN MASSE DANS LA DESHYDROGENATION OXYDANTE DE L'ETHANE:INFLUENCE DE LA METHODE DE PREPARATION DU CATALYSEUR

3.1. Introduction	73
3.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs NiO.....	73
3.2.1. La diffraction des rayons X (XRD)	73
3.2.2. La spectroscopie Raman.....	76
3.2.3. La spectroscopie DR-UV-Vis.....	78
3.2.4. Microscopie électronique à transmission (TEM) et microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM)	79
3.2.5. La réduction en température programmée (TPR-H ₂).....	81
3.2.6. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	83
3.3. Résultats des tests catalytiques dans l'ODH de l'éthane des catalyseurs massiques NiO	86
3.4. Discussion	90
3.5. Conclusion.....	95

CHAPITRE 4: DESHYDROGENATION OXYDANTE DE L'ETHANE SUR DES CATALYSEURS NiO DOPE AU Nb: ROLE DE LA METHODE DE PREPARATION ET ETUDE COMPARATIVE AVEC LES CATALYSEURS NiO MASSIQUES

4.1. Considérations précédentes	102
4.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs Ni-Nb-O	103
4.2.1. La diffraction des rayons X (XRD)	103
4.2.2. La spectroscopie Raman.....	104
4.2.3. La spectroscopie DR-UV-Vis.....	106
4.2.4. La réduction en température programmée (TPR-H ₂).....	107
4.2.5. Caractérisation de surface par XPS.....	109
4.3. Propriétés catalytiques des catalyseurs Ni-Nb-O dans l'ODH de l'éthane.....	114
4.4. Discussion	118

4.5. Conclusion.....	124
----------------------	-----

CHAPITRE 5: ETUDE DE L'INTERCATION NiO-SUPPORT SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET CATALYTIQUES : INFLUENCE DE L'AJOUT D'UN OXYDE METALLIQUE (Nb, Ti, Sn) ET D'UN ADDITIF ORGANIQUE (ACIDE OXALIQUE)

5.1. Considérations précédentes	129
5.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs	129
5.2.1. Caractérisation des catalyseurs à base de NiO supporté	129
5.2.1.1. La diffraction des rayons X (XRD).....	130
5.2.1.2. Microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) et analyse EDX.....	132
5.2.1.3. La spectroscopie Raman.....	135
5.2.1.4. La spectroscopie DR-UV-Vis	137
5.2.1.5. La réduction en température programmée (TPR-H ₂).....	140
5.2.1.6. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	143
5.2.2. Caractérisation des catalyseurs Ni/M/AL et (Ni+M)/AL (M= Ti, Sn)	147
5.2.2.1. La diffraction des rayons X (XRD).....	147
5.2.2.2. Spectroscopie Raman	148
5.2.2.3. La spectroscopie DR-UV-Vis	150
5.2.2.4. La réduction en température programmée (TPR-H ₂).....	151
5.3. Résultats des tests catalytiques dans l'ODH de l'éthane des catalyseurs NiO supporté.....	152
5.4. Discussion	161
5.5. Conclusion.....	161

CONCLUSION GENERALE.....	169
--------------------------	-----

ANNEXE

PUBLICATIONS ET SEMINAIRES

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1. Etude bibliographique

Figure 1.1. Les voies potentielles pour la conversion d'éthane.	25
Figure 1.2. Réaction de l'ODH à l'éthane et thermodynamique des réactions impliquées dans le processus de l'ODH.	27
Figure 1.3. Schéma du mécanisme redox, de Mars-van Krevelen (MvK), pendant l'ODH des alcanes.	28
Figure 1.4. Chemin réactionnel pour l'ODH de l'éthane proposé par Klose et al.	29
Figure 1.5. Chemin réactionnel pour l'ODH de l'éthane	30
Figure 1.6. a) Oxyde de vanadium supporté; b) Oxyde mixte Mo-V avec une structure de type M1, vu le long de la direction [001]; c) Catalyseur NiO dopé Sn, vu le long de la direction.	31
Figure 1.7. Espèces de surface de vanadium: a) isolés; b) polymériques.	33
Figure 1.8. Projection de la structure cristalline de la phase M1 ($Te_2M_{20}O_{57}$; $M= Mo, V, Nb$) et M2 ($Te_{0.33}MO_{3.33}$; $M= Mo, V$) des oxydes mixtes MoVTeNbO le long de la direction [001].	35
Figure 1.9. Schéma du mécanisme réactionnel proposé pour l'ODH de l'éthane sur des catalyseurs à base de NiO (NiO, Nb-Ni-O).	37
Figure 1.10. Schéma de la réaction d'ODH de l'éthane sur des catalyseurs Ni –W –O. Ref.	40
Figure 1.11. Représentation schématique des catalyseurs NiO supporté sur Al_2O_3 (NiO/ Al_2O_3) pendant l'ODH de l'éthane.	42

Chapitre 2. Etude expérimentale

Figure 2.1. Schéma de préparation des catalyseurs NiO supporté sur alumine (série xNi/AL).	56
Figure 2.2 : Schéma graphique du phénomène de diffraction selon la loi de Bragg : ($n\lambda=2d_{hkl} \sin \theta$).	58
Figure 2.3 Schéma représentatif de la spectroscopie photoélectronique à rayons X.	61
Figure 2.4. Schéma du dispositif expérimental des tests catalytiques pour l'ODH de l'éthane.	67

Chapitre 3. Les performances catalytiques des catalyseurs NiO en masse dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane: influence de la méthode de préparation du catalyseur

Figure 3.1. Spectres XRD des catalyseurs NiO calcinés à 350°C (A) ou à 500°C (B) avec un rapport molaire acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse de : 0 (noir), 0,8 (rouge), 1 (bleu), 1,5 (rose) et 3 (vert).	74
--	----

Figure 3.2. Variation de la taille moyenne des cristallites déterminée par XRD avec le rapport acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse, dans des échantillons finalement calcinés à 350°C (▲) ou 500°C (■).....	75
Figure 3.3. Spectres Raman visible, 514 nm (A), et UV Raman, 325 nm (B), des catalyseurs NiO calcinés à 350°C (noir) et 500°C (bleu), avec un rapport molaire Oxalate/Ni dans le gel de synthèse de: 0, 1 ou 3.....	76
Figure 3.4. Relation entre l'intensité relative des bandes UV Raman LO/2LO et la taille moyenne des cristallites de NiO déterminée par XRD.....	78
Figure 3.5. Spectres DR-UV-VIS des catalyseurs NiO calcinés à 350°C (noir) et 500°C (bleu), avec un rapport molaire Oxalate/Ni dans le gel de synthèse de: 0, 1 ou 3.....	79
Figure 3.6. Les images TEM et HR-TEM des catalyseurs NiO calcinés à 350°C ou à 500°C: a) Ni-0-350; b) Ni-1-350; c) Ni-3-350; d) Ni-0-500; e) Ni-1-500; f) Ni-3-500.	80
Figure 3.7. Profils TPR-H2 des catalyseurs NiO préparés avec des rapports oxalate/Ni de 0, 1 ou 3 et calcinés à 350 (noir) ou 500°C (bleu).....	82
Figure 3.8. Spectres XPS des catalyseurs NiO sélectionnés calcinés à 350 (a et c) ou à 500°C (b et d). Spectre de niveau Ni 2p (a et b); Spectre de niveau O 1s (c et d).....	84
Figure 3.9. Variation de l'activité catalytique (a) et de la sélectivité en éthylène a 300°C dans des conditions d'isoconversion (b) avec différents rapports acide oxalique/Ni. Symboles : catalyseurs calcinés à 350°C (▲) ou 500°C (□) Notes : Unités et conditions de réaction comme dans le Tableau 3.3.	87
Figure 3.10. Variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane dans l'ODH de l'éthane dans l'intervalle de température 300-340 °C sur des catalyseurs NiO calcinés à 350 °C (●, ■) et à 500 °C (○, □). Catalyseurs: Ni-0-350 (●); Ni-0-500 (○); Ni-1-350 (■); Ni-1-500 (□).	89
Figure 3.11. Relation entre la taille moyenne des cristallites de NiO et la sélectivité en éthylène. Remarques : taille estimée par XRD (Tableau 4.1) et sélectivité à l'éthylène à 300 °C et conversion d'éthane à 10 % (Tableau 4.3). Symboles : Catalyseurs préparés en présence (rouge) ou en l'absence (noir) d'acide oxalique ; et calcinés à 350 (symboles pleins) ou 500°C (symboles vides).....	90
Figure 3.12. Etude de stabilité des catalyseurs NiO-1-350 (a) et NiO-1-500 (c) dans l'ODH de l'éthane. Les spectres DR-UV-Vis des catalyseurs correspondant (b et d) avant et après réaction sont également inclus. Remarques : Température de réaction = 300 °C, W/F = 15 g _{cat} h mol _{C2} ⁻¹ (NiO-1-350) ou 75 g _{cat} h mol _{C2} ⁻¹ (NiO-1-500). Conditions de réaction restantes dans le texte.	93
Figure 3.13. Relation entre l'aire du pic de réduction à environ 200 °C divisé par la surface spécifique et la sélectivité en éthylène. Remarque : aire de la bande de réduction en a.u. Sélectivité en l'éthylène à 10 % de conversion.	94

Chapitre 4. Déshydrogénation oxydante de l'éthane sur des catalyseurs NiO dopé au Nb: Rôle de la méthode de préparation du catalyseur et étude comparative avec les catalyseurs NiO massiques

Figure 4.1. Diagrammes XRD des catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 350°C (A) ou à 500°C (B) avec un rapport molaire acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse de : 0 (noir), 1 (rouge), 3 (bleu).	103
Figure 4.2. Spectres Raman visible, 514 nm (A), et UV Raman, 325 nm (B), des catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 350°C (noir) et 500°C (rouge), avec un rapport molaire Oxalate/Ni dans le gel de synthèse de: 0, 1 ou 3.....	105

Figure 4.3. Spectres DR-UV-VIS des catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 350°C (noir) et 500°C (rouge), avec un rapport molaire Oxalate/Ni dans le gel de synthèse de: 0, 1 ou 3.	107
Figure 4.4. Profils TPR-H ₂ des catalyseurs Ni-Nb-O préparés avec des rapports oxalate/Ni de 0, 1 ou 3 et calcinés à 350 (noir) ou 500°C (rouge).	108
Figure 4.5. Spectres Ni 2p _{3/2} XPS des catalyseurs Ni-Nb-O sélectionnés calcinés à 350 (gauche) ou à 500°C (droite).Caractéristiques dans le Tableau 4.2.....	110
Figure 4.6. Spectres O 1s XPS des catalyseurs Ni-Nb-O traités thermiquement à 350 (gauche) ou à 500°C (droite). Caractéristiques dans le Tableau 4.2.....	112
Figure 4.7. Spectres XPS O Nb 3d des catalyseurs Ni-Nb-O traités thermiquement à 350 (gauche) ou à 500°C (droite). Caractéristiques dans le Tableau 4.2.....	113
Figure 4.8. Variation de l'activité catalytique (a) et de la sélectivité en éthylène à 300°C dans des conditions d'isoconversion (b) avec différents rapports acide oxalique/Ni. Symboles: catalyseurs calcinés à 350°C (▲) ou 500°C (□) Notes : Unités et conditions de réaction comme dans le Tableau 4.3	116
Figure 4.9. Variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane dans l'ODH de l'éthane dans l'intervalle de température 300-340 °C sur des catalyseurs NiO calcinés à 350 °C (●, ▲) et à 500 °C (○, ▲). Catalyseurs: NiNb-0-350 (●); NiNb-0-500 (○); NiNb-1-350 (▲); NiNb-1-500 (▲).	117
Figure 4.10. Sélectivité en l'éthylène sur des catalyseurs NiO (a) et Ni-Nb-O (b) préparés avec un rapport acide oxalique / Ni de 0, 1 ou 3 et calcinés à 350°C (Ni-350 et Ni-Nb-350) ou à 500°C (Ni-500 et NiNb-500). La sélectivité a été obtenue dans des conditions d'isoconversion de 10 %.	119
Figure 4.11. Variation de l'activité catalytique (en g _{C₂H₆} kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) avec le rapport acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse pour les catalyseurs NiO (■, □) et Ni-Nb-O (●,○), calcinés à 350 (■,●) ou à 500°C (□, ○). Résultats catalytiques dans le tableau 4.3. Remarque : l'utilisation de Nb-oxalate comme précurseur correspond à un rapport acide oxalique/Ni d'environ 0,2 dans les échantillons NiNb-0-350 et NiNb-0-500.	120
Figure 4.12. Variation de STY, vitesse de formation de l'éthylène (en g _{C₂H₄} kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) avec le rapport acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse pour les catalyseurs NiO (■, □) et Ni-Nb-O (●,○) calcinés à 350 (■,●) ou à 500°C (□, ○). Résultats catalytiques dans le tableau 4.3. Remarque : l'utilisation de Nb-oxalate comme précurseur correspond à un rapport acide oxalique/Ni d'environ 0,2 dans les échantillons NiNb-0-350 et NiNb-0-500.	121
Figure 4.13. Variation de la vitesse de réaction pour la formation d'éthylène et de CO ₂ avec le rapport acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse dans l'ODH de l'éthane sur des catalyseurs calcinés à 350 °C (Ni-x-350 et NiNb-x-350) (a) et à 500 °C (Ni-x-500 et NiNb-x-500) (b).	122

Chapitre 5. Etude de l'interaction NiO-support sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques: influence de l'ajout d'un oxyde métallique (Nb, Ti, Sn) et d'un additif organique (acide oxalique)

Figure 5.1. Spectres XRD des catalyseurs NiO supporté sur Al ₂ O ₃ : a) 5Ni/AL; b) 10Ni/AL; c) 15Ni/AL; d) 20Ni/AL; e) 30Ni/AL; f) (Ni+Nb)/AL; g) Ni/Nb/Al; h) 15Ni/AL-o1; i) 15Ni/AL-o3. Les lignes de diffraction de NiO (●) et γ-Al ₂ O ₃ (▲) ont été marquées.	131
--	-----

Figure 5.2. Micrographies électroniques à transmission à haute résolution correspondant aux cristallites de catalyseurs: 15Ni/AL (a et b), 20Ni/AL (c), 30Ni/AL (d), 15Ni/AL-o3 (e) et Ni/Nb /AL (f).	132
Figure 5.3. Cartographie EDX des catalyseurs NiO supporté sur Al ₂ O ₃ et activés au niobium : a) Ni/Nb/AL ; b) (Ni+Nb/Al). (Ni: rouge, Al: vert, Nb: Bleu).	134
Figure 5.4. Spectres UV Raman des catalyseurs NiO supporté sur Al ₂ O ₃ : a) 5Ni/AL; b) 10Ni/AL; c) 15Ni/AL; d) 20Ni/AL; e) 30Ni/AL; f) (Ni+Nb)/AL; g) Ni/Nb/Al; h) 15Ni/AL-o1; i) 15Ni/AL-o3.....	135
Figure 5.5. Spectres diffuse reflectance UV-VIS des catalyseurs NiO supporté sur Al ₂ O ₃ : a) 5Ni/AL; b) 10Ni/AL; c) 15Ni/AL; d) 20Ni/AL; e) 30Ni/AL; f) (Ni+Nb)/AL; g) Ni/Nb/Al; h) 15Ni/AL-o1; i) 15Ni/AL-o3.....	138
Figure 5.6. Profils TPR-H ₂ des catalyseurs NiO supporté sur Al ₂ O ₃ : a) 5Ni/AL; b) 10Ni/AL; c) 15Ni/AL; d) 20Ni/AL; e) 30Ni/AL; f) Ni/Nb/AL; g) (Ni+Nb)/AL; h) 15Ni/AL-o1; i) 15Ni/AL-o3.	141
Figure. 5.7. Spectres XPS Ni 2p _{3/2} des catalyseurs : A) xNi/AL ; B) NiO supporté par Al ₂ O ₃ avec 15% en poids de NiO activés et non activés par Nb.	143
Figure. 5.8. Spectres XPS O1s des catalyseurs : A) xNi/AL ; B) NiO supporté par Al ₂ O ₃ avec 15% en poids de NiO activés et non activés par Nb.	145
Figure. 5.9. Spectres Al 2p et Ni 3p XPS des catalyseurs : A) xNi/AL ; B) NiO supporté par Al ₂ O ₃ avec 15% en poids de NiO activés et non activés par Nb.	146
Figure. 5.10. Spectres Nb 3d XPS des catalyseurs activés par Nb: Ni/Nb/AL et (Ni+Nb/AL).	146
Figure 5.11. Spectres XRD des catalyseurs NiO supporté sur Al ₂ O ₃ : a) 15Ni/AL; b) (Ni+Nb)/AL; c) (Ni+Sn)/AL; d) (Ni+Ti)/AL; e) Ni/Nb/Al; f) Ni/Sn/Al; g) Ni/Ti/Al. Les lignes de diffraction de NiO (●), γ-Al ₂ O ₃ (▲), SnO ₂ (◆) et TiO ₂ (▼) ont été marquées.	148
Figure 5.12. Spectres UV Raman des catalyseurs NiO supportés sur Al ₂ O ₃ : a) 15Ni/AL; b) (Ni+Nb)/AL; c) (Ni+Sn)/AL; d) (Ni+Ti)/AL; e) Ni/Nb/Al; f) Ni/Sn/Al; g) Ni/Ti/Al.....	149
Figure 5.13. Spectres DR- UV-VIS des catalyseurs NiO supportés sur Al ₂ O ₃ : a) 15Ni/AL; b) (Ni+Nb)/AL; c) (Ni+Sn)/AL; d) (Ni+Ti)/AL; e) Ni/Nb/Al; f) Ni/Sn/Al; g) Ni/Ti/Al.	150
Figure 5.14. Profils TPR-H ₂ des catalyseurs des catalyseurs NiO supportés sur Al ₂ O ₃ : a) 15Ni/AL; b) (Ni+Nb)/AL; c) (Ni+Sn)/AL; d) (Ni+Ti)/AL; e) Ni/Nb/Al; f) Ni/Sn/Al; g) Ni/Ti/Al.	151
Figure 5.15. Variation de la conversion de l'éthane en fonction de la température de réaction des catalyseurs : a) xNi/AL, b) avec une charge fixe de NiO (15wt%Ni) activés et non activés par Nb. Les conditions de la réaction: rapport molaire C ₂ /O ₂ /He = 3/1/26 et W/F = 20.5 g _{cat} h mol _{C₂} ⁻¹	154
Figure 5.16. Influence de la charge de NiO (a) sur l'activité catalytique (en g _{C₂H₆} kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) et (b) la sélectivité en éthylène pendant l'ODH de l'éthane. Les conditions de la réaction T = 400°C, rapport molaire C ₂ /O ₂ /He = 3/1/26, W/F = 20,5 g _{cat} h mol _{C₂} ⁻¹	155
Figure 5.17. Variation de la sélectivité en éthylène en fonction de la conversion de l'éthane sur : a) les catalyseurs NiO/Al ₂ O ₃ avec différentes charges de nickel et b) sur les catalyseurs NiO/Al ₂ O ₃ dopés avec Nb ⁵⁺ et les catalyseurs NiO/Al ₂ O ₃ préparés par addition d'acide oxalique. Les conditions de la réaction T= 400°C, rapport molaire éthane/O ₂ /He= 3/1/26. Catalyseurs: 5Ni/AL (Δ); 15Ni/AL (■); 30Ni/AL (◆); 15Ni/AL-o1 (▼); 15Ni/AL-o3 (▲); (Ni+Nb)/AL (○). Les résultats correspondant au mélange mécano chimique, Ni+AL(PM) (□), ont été inclus à des fins de comparaison.	156
Figure 5.18. Variation de la vitesse de formation d'éthylène sur des catalyseurs NiO/Al ₂ O ₃ de la série xNi/AL et des catalyseurs avec 15% en poids de NiO synthétisés par différents modes opératoires. Les conditions de réaction: rapport molaire éthane/O ₂ /He= 3/1/26, T = 400 °C, différents temps de contact. Variation de la sélectivité en éthylène à iso conversion	

d'éthane de 10% (température de réaction 400°C) (●). Note : sélectivité de Ni+AL(PM) est de 39%.....	158
Figure 5.19. Evolution de la conversion de l'éthane et de la sélectivité en éthylène en fonction du temps pour le catalyseur 15Ni/AL . Conditions expérimentales : T= 400 °C, W/F= 41 g _{cat} h mol _{c2} ⁻¹	160
Figure 5.20. Relation entre la sélectivité d'éthylène pendant l'ODH de l'éthane et le degré de réduction (calculé à partir du pic TPR à environ 330 ° C). Conditions de réaction : à isoconversion d'éthane 10%, T= 400 ° C.....	162

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1. Etude bibliographique

Tableau 1.1. Les performances catalytiques des différents systèmes catalytiques dans l'ODH de l'éthane	31
---	----

Chapitre 3. Les performances catalytiques des catalyseurs NiO en masse dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane : influence de la méthode de préparation du catalyseur

Tableau 3.1. Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs NiO	73
Tableau 3.2. XPS résultats quantitatifs des catalyseurs NiO.....	83
Tableau 3.3. Les résultats catalytiques dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane sur	Error! Bookmark not defined.

Chapitre 4. Déshydrogénation oxydante de l'éthane sur des catalyseurs NiO dopé au Nb: Rôle de la méthode de préparation du catalyseur et étude comparative avec les catalyseurs NiO massiques

Tableau 4.1. Les caractéristiques physicochimiques des échantillons Ni-Nb-O.....	103
Table 4.2. Résultats quantitatifs XPS des catalyseurs Ni-Nb-O.....	111
Tableau 4.3. Les résultats catalytiques dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane sur des catalyseurs Ni-Nb-O.....	115

Chapitre 5. Etude de l'interaction NiO-support sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques : influence de l'ajout d'un oxyde métallique (Nb, Ti, Sn) et d'un additif organique (acide oxalique).

Tableau 5.1. Les caractéristiques des catalyseurs NiO supporté.....	130
Tableau.5.2. Les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs Ni/M/AL et (Ni+M)/AL.....	147
Tableau 5.3. Les résultats catalytiques dans l'ODH de l'éthane des catalyseurs NiO supporté.....	153
Tableau 5.4. Les résultats catalytiques des catalyseurs Ni/M/AL et (Ni+M)/AL activés par Nb, Sn et Ti.....	159

NOTATIONS ET ABREVIATIONS

ODH: déshydrogénation oxydative

MKV: Mars-van Krevelen

STY: rendement spatio-temporel

T: Température (°C)

W: Masse du catalyseur (g)

Débit: mol_{C₂H₆}/h

INTRODUCTION GENERALE

La présente thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre de la valorisation du gaz naturel. En effet, la découverte récente des réserves de gaz de schiste a provoqué une baisse du prix du gaz naturel, encourageant l'utilisation de ses composants et en particulier l'éthane comme matière première pour la production de produits chimiques de valeur, à savoir l'éthylène [1].

Contrairement à d'autres produits chimiques, la production d'éthylène n'a cessé d'augmenter même pendant la récession économique de 2008. Avant l'épidémie de la COVID-19, la consommation d'éthylène attendue dans le monde pour 2021 était supérieure à 190 millions de tonnes métriques [1,2], soit environ 25% de plus que la consommation en 2011. Actuellement, la majeure partie de l'éthylène est produite par vapocraquage d'éthane, de GPL et de naphta. Ce procédé présente plusieurs inconvénients [2-5] avec à leur tête la forte consommation d'énergie. Pour réduire ces désagréments liés à la consommation d'énergie, la déshydrogénation oxydante (ODH) de l'éthane constitue une alternative propre digne d'être étudiée en vertu de la faible formation de coke et de sous produit [1,6].

L'ODH des alcanes notamment celle de l'éthane en l'éthylène est l'une des réactions d'oxydation partielle qui a reçu le plus d'attention au cours de ces dix dernières années. Les deux systèmes catalytiques les plus prometteurs pour l'ODH de l'éthane sont les catalyseurs multi-composants Mo-V-Te-Nb-O [7-9] et les catalyseurs à base d'oxyde de nickel et de vanadium promu ou supporté [10-14].

Les oxydes métalliques massiques offrent des performances prometteuses dans une large gamme d'applications industrielles dont la catalyse, avec des variations d'oxygène non stœchiométrique. A titre d'exemple, on citera l'oxyde de nickel, un semi-conducteur de type p [15-17], qui en tant que catalyseur en présence d'éthane ou d'oléfines et d'oxygène tend principalement à la formation d'oxydes de carbone [16, 17]. Cependant, en incorporant respectivement un promoteur ou en le supportant sur un matériau approprié tel que Nb^{5+} [11, 18,19] et Al_2O_3 [10], la formation d'éthylène peut être considérablement améliorée. De plus, la méthode de préparation, la nature du support et/ou celle du promoteur doivent être soigneusement sélectionnées.

Dans le présent travail, une étude sur l'utilisation des oxydes métalliques à base de NiO comme matériaux catalytiques pour la transformation de l'éthane en éthylène par ODH a été menée.

L'objectif de cette recherche est de comprendre les fonctionnalités catalytiques présentes dans chaque matériau en mettant l'accent sur les caractéristiques physico-chimiques des différents systèmes catalytiques synthétisés.

Dans un premier temps, les caractéristiques et les performances catalytiques dans l'ODH de l'éthane des espèces NiO ont été étudiées. À cet effet, une série de catalyseurs NiO massiques présentant une sélectivité faible, intermédiaire et élevée en éthylène a été préparée et caractérisée par différentes techniques de caractérisation. Par la suite, l'effet de l'ajout de Nb comme dopant sur les performances catalytiques des catalyseurs NiO sera souligné.

Dans la troisième partie de ce travail, une étude sur l'incorporation des anions oxalate à partir d'acide oxalique et de promoteurs (Nb, Sn et Ti) dans le système Ni/Al₂O₃ suivant deux approches de synthèse différentes sera présentée. Un aperçu de l'effet de la charge de la phase active, de la composition et de la synthèse en termes de propriétés structurales et catalytiques des catalyseurs supportés sera également présenté.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur les procédés industriels de production d'oléfines légères, les différents systèmes catalytiques pour l'ODH de l'éthane et les aspects cinétiques-mécanismes réactionnels pour cette réaction.

Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes de préparation des matériaux, les principes essentiels des techniques de caractérisation utilisées pour la détermination des propriétés physico-chimiques et texturales des solides ainsi que le dispositif expérimental mis en place pour l'ODH de l'éthane.

Le chapitre 3 est dédié aux catalyseurs NiO massiques. Les observations et performances catalytiques de ces catalyseurs dans l'ODH de l'éthane ont été interprétées à l'aide de techniques de caractérisation spécifiques telles que : la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM), la spectroscopie DR-UV-Vis et la spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

Le chapitre 4, porte sur les oxydes mixtes Ni-Nb-O, qui permettra d'explorer le potentiel de ces catalyseurs et de mieux comprendre l'effet de l'ajout d'un dopant sur les caractéristiques physico-chimiques et catalytiques.

Dans le cinquième chapitre, les résultats des essais catalytiques et de la caractérisation des catalyseurs NiO supporté sur Al₂O₃ et/ou activés par Nb, Sn et Ti sont présentés et discutés.

Enfin, une conclusion générale sur les systèmes catalytiques étudiés résumant les principaux résultats auxquels nous avons abouti est présentée, elle comporte des suggestions par rapport à des travaux qui pourraient être menés pour approfondir et éclaircir davantage certains aspects de la présente étude.

Références

- [1] S. Najari, S. Saeidi, P. Concepcion, D.D. Dionysiou, S.K Bhargava, A.F Lee, K. Wilson, Oxidative dehydrogenation of ethane: catalytic and mechanistic aspects and future trend, *Chemical Society Reviews*, 50 (2021) 4564-4605.
- [2] Y. Gao, L. Neal, D. Ding, W. Wu, Ch. Baroi, A.M. Gaffney, F.Li, Recent Advances in Intensified Ethylene production- A review, *ACS Catalysis*, 9 (2019) 8592-8621.
- [3] O. James, S. Mandal, N. Alele, B. Chowdhury, S. Maity, Lower alkanes dehydrogenation: Strategies and reaction routes to corresponding alkenes, *Fuel Processing Technology*, 149 (2016) 239-255.
- [4] I. Amghizar, L.A. Vandewalle, K.M. Van Geem, G.B. Marin, New Trends in Olefin Production, *Engineering*, 2017, 171–178.
- [5] L.P. Lange, R.J. Schoonebeek, P.D.L. Mercera, F.W. van Breukelen, Oxycracking of hydrocarbons: chemistry, technology and economic potential, *Applied Catalysis A: General*, 283 (2005) 243–253.
- [6] J.T. Grant, J.M. Venegas, W.P. McDermott, I. Hermans, I. Aerobic Oxidations of Light Alkanes over Solid Metal Oxide Catalysts, *Chemical Reviews*, 118 (2018) 2769-2815.
- [7] P. Botella, E. Garcia-Gonzalez, A. Dejoz, J.M. Lopez Nieto, M.I Vazquez, Gonzalez-Calbet, J. Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTeNbO mixed metal oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, 225 (2004)428-438.
- [8] J.M. Lopez Nieto, P. Botella, P. Concepción, A. Dejoz, M.I. Vazquez,. Oxidative dehydrogenation of ethane on Te-containing MoVNbO catalysts, *Catalysis Today*, 91-92 (2004) 241–245.
- [9] T. Konya, T. Katou, T. Murayama, S. Ishikawa, M. Sadakane, D. Buttrey, W. Ueda, An orthorhombic Mo₃VO_x catalyst most active for oxidative dehydrogenation of ethane among related complex metal oxides, *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013), 380–387.
- [10] E. Heracleous, A.F Lee, K. Wilson, A.A Lemonidou, Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene:

- structural characterization and reactivity studies, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 159–171.
- [11] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 162–174.
- [12] S. Benomar, A. Chierigato, A. Masso, M.D. Soriano, J. A. Vidal-Moya, T. Blasco, R. Issaadi, J. M. López Nieto, Al₂O₃-Supported W–V–O bronze catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Science & Technology*, 10 (2020) 8064–8076.
- [13] S. Benomar, A. Massó, B. Solsona, R. Issaadi, J. M. López Nieto, Vanadium Supported on Alumina and/or Zirconia Catalysts for the Selective Transformation of Ethane and Methanol, *Catalysts*, 8 (2018) 126.
- [14] A. Ykrelef, L. L.Nadji, R. Issaadi, S. Agouram, E. Rodríguez-Castellón, B. Solsona, J.M. López Nieto, Mixed oxide Ti Si O prepared by non-hydrolytic Xerogel method as a diluter of nickel oxide for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Today*, 299 (2018) 93–101.
- [15] M.D Irwin, D.B. Buchholz, A.W. Hains, R.P.H. Chang, T.J. Marks, *p*-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105 (2008) 2783–2787;
- [16] F. Trifiró, I. Pasquon, Classification of oxidation catalysts according to the type of metal-oxygen bond, *Journal of Catalysis*, 12 (1968) 412–416.
- [17] I. Popescu, Z.Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, I.-C. Marcu, A study by electrical conductivity measurements of the semiconductive and redox properties of Nb-doped NiO catalysts in correlation with the oxidative dehydrogenation of ethane, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 8138–8147.
- [18] B. Savova, S. Loridant, D. Filkova, J. M. M Millet, Ni–Nb–O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 148–157.

- [19] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene - Effect of promoting metal Me, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 67–75.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1. Introduction

L'énergie est une exigence dans notre vie quotidienne comme un moyen d'améliorer le développement humain conduisant à la croissance économique et à la productivité. Avec l'augmentation de la population mondiale et l'industrialisation croissante dans les pays en développement, la carence en énergie de l'humanité a atteint des niveaux sans précédents. La consommation d'énergie augmentera de 50% dans le monde d'ici 2040 [1].

La demande mondiale croissante d'énergie et les problèmes de rareté et d'impact environnemental associés aux sources conventionnelles sont à l'origine d'une crise énergétique très probable au cours des deux ou trois prochaines décennies. Le pétrole deviendra de plus en plus cher et rare, tandis que les effets climatiques de l'utilisation massive de tous les combustibles fossiles se feront sentir clairement d'ici là [2]. De fait, et dans un avenir proche, l'un des principaux défis que notre espèce devra relever sera la recherche de formes d'énergie plus efficaces et durables.

A ce sujet, les recherches sur les sources alternatives d'énergie remontent à la fin des années 90, lorsque le monde a commencé à subir un choc des produits pétroliers en termes de hausse des prix [3], sachant que les industries du raffinage et de la pétrochimie étaient auparavant les principaux fournisseurs dans nos sociétés. En outre, la croissance exponentielle de la population et l'expansion de la consommation ont conduit à une surexploitation de ces ressources fossiles qui représentaient une part approximative de 80% de l'approvisionnement énergétique mondial [4]. Favorisées par les problèmes environnementaux associés aux émissions mondiales de gaz et au réchauffement climatique (c'est-à-dire l'effet de serre), les émissions de dioxyde de carbone semblent être la principale source conduisant à l'effet de serre et au réchauffement planétaire [5]. Le développement de nouvelles technologies est sans doute nécessaire afin de réduire l'empreinte du carbone et de freiner l'augmentation de la température. Ainsi, la tendance future apparaît être l'utilisation du gaz naturel et de la biomasse comme matières premières en plus du pétrole.

Dans le cas de l'utilisation du gaz naturel, plusieurs composants à savoir le méthane, l'éthane et le propane sont présents. Son utilisation comme matière première peut se faire selon deux voies différentes: i) être directement transformé en composés requis finaux; ou ii) être utilisé, comme matière première, dans la production des oléfines.

1.2. Procédés industriels de production d'oléfines légères: vapocraquage

Compte tenu des perspectives énergétiques récentes, il est prévu que l'utilisation des combustibles non brûlés à base de pétrole et de gaz naturel comme matière première pour les produits pétrochimiques augmentera d'ici 2040-2050 de 1.7% par an, ce qui représente environ 10% de la croissance globale de la demande d'énergie [1].

Parmi tous les produits chimiques fournis par l'industrie pétrochimique, les oléfines, et, en particulier, les oléfines légères (C_2-C_4), peuvent être considérées comme les plus importantes en raison de leurs nombreuses applications en tant que matière première. Ces oléfines légères sont les composés organiques les plus répandus dans le monde entier, avec des volumes de production très élevés. On estime que 400 millions de tonnes d'oléfines sont produits annuellement [6] avec une part pour l'éthylène de 150 millions de tonnes [7]. Ce taux de production devrait augmenter en raison de l'augmentation de la population mondiale combinée à l'augmentation du niveau de vie [8]. La principale voie industrielle de la production d'oléfines légères dépend principalement du traitement thermique du gaz naturel ou des fractions du pétrole brut, 72% des oléfines sont produits par vapocraquage (craquage à la vapeur) [9,10]. Cette technologie est appliquée depuis plus de 50 ans. Ce procédé consiste à soumettre une charge d'hydrocarbures mélangée avec de la vapeur d'eau à un craquage thermique dans une installation comprenant notamment un four à tubes dans lesquels la charge est portée à une température variant de 600-850°C en fonction de la matière première utilisée [9].

Les matières premières ont changé au fil des ans. Le naphta était auparavant la principale matière première pour la production d'oléfines légères selon ce processus, bien que la tendance actuelle soit à l'utilisation d'éthane comme matière première pour trois raisons principales: i) le coût de la matière première; ii) les grandes quantités disponibles provenant de l'extraction du gaz de schiste; iii) la formation de sous-produits moins importante que le naphta dans les unités de vapocraquage [4].

Même si cette technologie est bien établie, le vapocraquage est assurément le processus le plus consommateur d'énergie dans l'industrie chimique, environ 8% de la

consommation d'énergie primaire totale du secteur, à l'exclusion du contenu énergétique des produits finis exclus. Les coûts énergétiques représentent environ 70% des coûts de production dans des installations classiques à base d'éthane ou de naphta (utilisation de température de réaction très élevée). De plus, ce procédé génère environ 180 à 200 millions de tonnes d'émissions de CO₂ dans le monde [11].

Au cours des dernières décennies, plusieurs approches ont été proposées pour faire face à ce problème, afin de maximiser la sélectivité pour les oléfines dans les processus actuels. De plus, le choix de la matière première est un autre paramètre conséquent pour la production d'oléfines. Il est important d'avoir des matières premières abondantes et moins coûteuses. Le gaz naturel semble être la matière première idéale pour le développement de nouvelles voies de production, répondant aux exigences. Le gaz naturel est une source d'énergie majeure de la planète et représente 22% de l'énergie mondiale (en 2016) [12].

En effet, la forte demande pour les oléfines légères incite à la recherche de méthodes alternatives mettant l'accent sur les détails de la catalyse et de l'ingénierie. Le craquage catalytique et la déshydrogénation catalytique ont été proposés comme alternative. Ces procédés s'effectuent en présence de catalyseurs à base de métaux et à des températures relativement modérées (450-650°C) [13]. Ces derniers ont montré un certain nombre d'inconvénients relatifs à la limitation thermodynamique, l'utilisation des températures très élevées (forte consommation d'énergie) pour lesquelles la cokéfaction supplémentaire et la désactivation du catalyseur se produisent prématurément [14,15]. La limitation des méthodes actuelles de production d'oléfines est claire. Ces trois procédés sont endothermiques et nécessitent des températures élevées pour obtenir des rendements acceptables. Il est donc nécessaire de développer une nouvelle technologie plus efficace pour la production d'oléfines légères.

Ridha et al. [16] proposent une autre voie possible de l'éthane au carburant liquide et via le gaz de synthèse. L'éthane peut être partiellement oxydé en gaz de synthèse soit par oxygène soit par vapeur et suivi d'un réacteur Fischer–Tropsch pour la synthèse du combustible (**Fig. 1.1**).

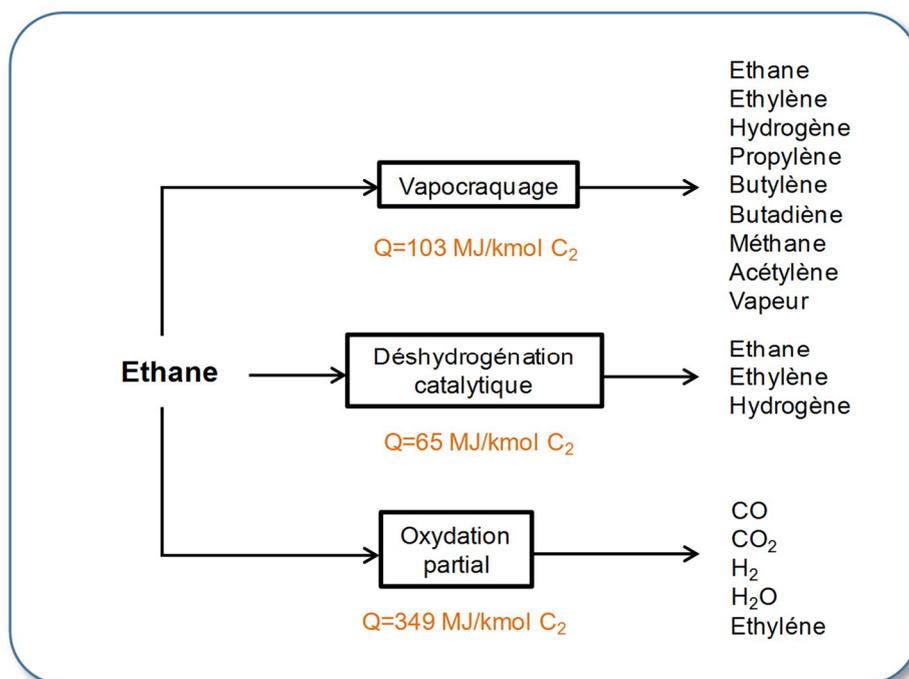


Figure 1.1. Les voies potentielles pour la conversion d'éthane [16].

1.3. Procédés d'oxydation sélective d'hydrocarbures

L'oxydation sélective d'hydrocarbures est un procédé industriel très important qui utilise des catalyseurs généralement à base d'oxydes de métaux de transition qui sont souvent des oxydes de vanadium, de molybdène et plus récemment des oxydes de nickel [17]. Actuellement, environ 25% des produits pétrochimiques sont obtenus à partir de ce procédé [18].

Les réactions d'oxydation sélective peuvent être classées en deux types: i) celles qui impliquent uniquement la déshydrogénation et ii) celles qui impliquent à la fois la déshydrogénation et l'insertion d'oxygène dans la molécule d'hydrocarbure. En raison de leur importance industrielle et du fait qu'elles posent des questions scientifiques difficiles, la catalyse par oxydation sélective a été largement étudiée. Une caractéristique commune à ces réactions est que les produits souhaités ne sont souvent pas les produits thermodynamiquement favorables. Par conséquent, un catalyseur adapté au procédé est nécessaire pour obtenir les produits recherchés avec un rendement économiquement acceptable [19]. C'est donc le pouvoir orienteur du catalyseur qui sera très important pour accélérer seulement la séquence d'étapes élémentaires conduisant aux produits désirés.

Les procédés d'oxydation sélective sont donc considérés comme un défi scientifique avec une pertinence industrielle directe. L'optimisation de la sélectivité doit être considérée comme l'objectif le plus important. La prévention de la formation de produits indésirables (secondaires) est en effet le premier objectif de la chimie durable [20]. Bien que des catalyseurs homogènes puissent être utilisés pour atteindre cet objectif, les catalyseurs solides sont généralement les plus favorisés en raison de leur facilité de manipulation (à savoir le recyclage). Malgré des décennies de recherche universitaire et industrielle, les procédés d'oxydation sélective restent des transformations chimiques complexes en raison de leur faible rendement.

1.3.1. La Déshydrogénation oxydante des alcanes légers (ODH)

Parmi toutes les voies alternatives proposées pour la synthèse des oléfines légères, la déshydrogénation oxydative (ODH) des alcanes reste la voie la plus prometteuse, en vue d'une mise en œuvre industrielle [21]. En effet, la production de produits chimiques à partir d'alcanes au moyen de processus oxydatifs a été l'un des plus importants sujets étudiés au cours de ces dernières années. Comme l'a souligné Brazdil [22]: «La conversion directe d'éthane et de propane en produits chimiques de base ou intermédiaires a le potentiel de transformer radicalement l'industrie chimique».

La déshydrogénation oxydante (ODH) d'alcanes en oléfines présente des avantages majeurs comparés aux méthodes conventionnelles mentionnées [21-25]: i) pas de limitation thermodynamique, ii) les réactions sont exothermiques et nécessitent donc une consommation d'énergie considérablement réduite, iii) le nombre de produits est limité et facile à suivre et à analyser, (iv) aucune formation de coke. En effet, la présence d'oxygène permet d'oxyder le carbone déposé sur le catalyseur (régénération in situ du catalyseur) en molécule d'eau et par conséquent d'améliorer la stabilité à long terme.

Les principales équations de réaction décrivant l'ODH de l'éthane sont présentées dans le **Figure 1.2**. Ainsi, toutes les réactions sont fortement exothermiques et principalement irréversibles. Par conséquent, la cinétique des réactions, qui dépend principalement des conditions de réaction et des catalyseurs, influence principalement la composition du produit [23, 25].

L'ODH consiste en la réaction d'alcanes en présence d'un solide catalytique et d'oxygène (**Figure 1.2**) à basses températures. Ainsi, les émissions de gaz à effet de serre,

tels que le NO_x et CO₂, sont minimales en raison de la faible température de fonctionnement (<500°C) [24].

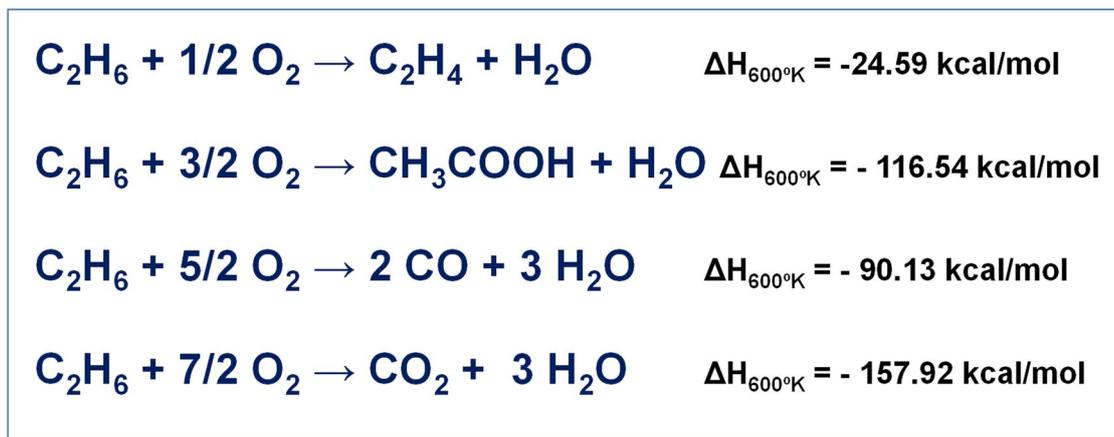


Figure 1.2. Réaction de l'ODH de l'éthane et thermodynamique des réactions impliquées dans le processus de l'ODH [23, 25].

Cependant, l'oxygène de la réaction oxyde également l'alcane et l'oléfine en oxyde de carbone, CO_x (CO et CO₂) et en d'autres produits oxygénés comme l'acide acétique. La réaction de déshydrogénation oxydante se trouve en compétition avec la réaction d'oxydation totale de l'oléfine en oxyde de carbone. Dans la plupart des cas, les réactions secondaires sont thermodynamiquement plus favorisées et plus rapides que la réaction de déshydrogénation oxydante [25]. Les réactions de combustion responsables de la formation de CO et de CO₂ sont environ 8 et 13 fois plus exothermiques que la réaction d'ODH [23].

La sélectivité en oléfine reste donc un problème inhérent en raison de la faible sélectivité que présentent les catalyseurs utilisés. L'aspect essentiel de la technologie est le développement des catalyseurs capables d'activer uniquement les liaisons C-H de la molécule d'alcane dans un flux d'oxygène [21, 26] et de minimiser la formation de CO_x.

1.4. Aspects cinétiques- mécanismes réactionnels de l'ODH de l'éthane

Plusieurs études ont été réalisées pour élucider les mécanismes de l'ODH afin de mieux concevoir le catalyseur qui donnera un rendement en alcène plus élevé.

Les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature pour l'ODH de l'éthane [17-19, 21,26-33] sont basés sur des réactions consécutives et parallèles. Ces mécanismes proposés ont été initialement appliqués aux catalyseurs à base de Mo et de V. En général,

la formation d'oléfines se produit par un mécanisme redox. Le mécanisme redox de Mars-van Krevelen (MvK) est largement suggéré pour la plupart des réactions d'oxydation partielle en phase gazeuse utilisant des oxydes de métaux réductibles comme catalyseurs à basse température. Le mécanisme de Mars-van Krevelen [28, 29] suggère que la rupture de la liaison C-H est généralement l'étape la plus lente au cours de l'ODH et que l'activation de la liaison C-H par un oxyde métallique conduit à la formation d'espèces alkyles.

La **Figure 1.3** montre le schéma de la réaction pour le mécanisme redox MvK. Selon ce mécanisme, les espèces d'oxygène nucléophiles O^{2-} à la surface du catalyseur sont responsables de l'oxydation partielle des alcanes, conduisant à la formation des produits d'oxydation (oléfines + eau) dans le cas d'ODH. Pendant l'oxydation, la surface du catalyseur est réduite, les atomes d'oxygène du réseau activent les molécules d'éthane formant ainsi que l'oléfine. L'éthane doit d'abord s'adsorber sur un atome d'oxygène de surface et une liaison C-H doit être rompue pour former un intermédiaire alkyle et un groupe hydroxyle sur la surface du catalyseur [34].

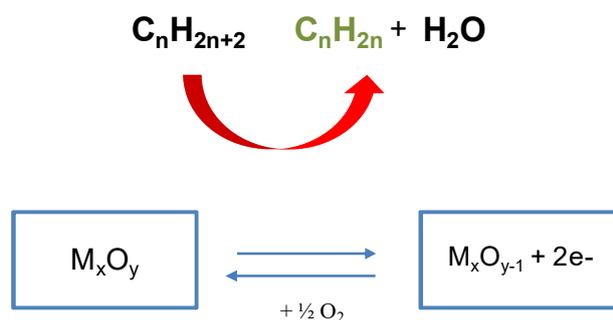


Figure 1.3. Schéma du mécanisme redox, de Mars-van Krevelen (MvK), pendant l'ODH des alcanes [34].

L'espèce alkyle adsorbée sur l'atome d'oxygène, perd alors un second atome d'hydrogène formant de l'éthylène et un autre groupe hydroxyle sur la surface du catalyseur. Les deux groupes hydroxyles se combinent pour former de l'eau et un vide dans le réseau du catalyseur qui contenait un atome d'oxygène. L'oxygène en phase gazeuse s'adsorbe ensuite à la surface et subit une série de processus de transfert d'électrons, ce qui permet de rétablir l'état d'oxydation initial du catalyseur.

Ce mécanisme est initialement rapporté dans la littérature pour l'oxydation partielle des oléfines légères et a été démontré en utilisant des marqueurs isotopiques $^{18}\text{O}_2$ dans

l'alimentation [35,36]. Les tests de la réactivité ont montré que seul l'oxygène du réseau participe à l'insertion d'oxygène lors de l'oxydation partielle.

Klose et al. [37] ont étudié l'oxydation de l'éthane sur un catalyseur $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (avec 1,4% vanadium) dans un réacteur à lit fixe. L'éthylène, le CO et le CO_2 étaient les principaux produits de la réaction. Afin de faire la lumière sur le chemin réactionnel, l'oxydation de l'éthylène et du CO a été étudiée. Sur la base des résultats obtenus, il a été proposé le chemin réactionnel présenté dans la **Figure 1.4** dans laquelle: i) l'éthane selon deux réactions parallèles peut conduire à l'éthylène (**R₁**) ou encore au CO_2 (**R₂**); ii) l'éthylène formé suroxyde selon deux voies parallèles en CO (**R₃**) et CO_2 (**R₄**) et au final; iii) une oxydation consécutive du CO en CO_2 (**R₅**).

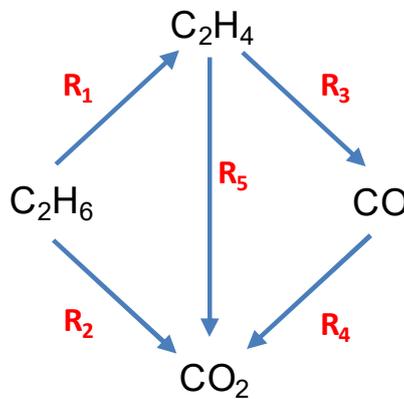


Figure 1.4. Chemin réactionnel pour l'ODH de l'éthane proposé par Klose et al [37].

Toutefois, il a été conclu [21, 23, 27] que pour la plupart des catalyseurs, ces réactions peuvent se résumer par le chemin réactionnel illustré sur la **Figure 1.5** dans laquelle: i) l'éthane réagit avec l'oxygène du réseau pour former l'éthylène avec une constante de vitesse k_1 ; ii) ou pour former le CO_x avec une constante de vitesse k_2 ; iii) l'éthylène formé peut réagir pour former CO_x avec une constante de vitesse k_3 .

En supposant le mécanisme d'oxydation partielle (MvK), deux autres importantes variables ayant un rôle central dans le comportement catalytique dans l'oxydation partielle et l'ODH peuvent intervenir: i) la résistance de la liaison métal-oxygène de surface; et ii) la stabilité des réactifs et des produits. Dans le premier cas, M-O devrait être assez faible pour libérer l'oxygène de surface, mais en même temps assez solide pour éviter l'oxydation totale [18]. La stabilité des réactifs de l'oxydation partielle et/ou des produits de l'ODH constitue un autre aspect clé de ces réactions.

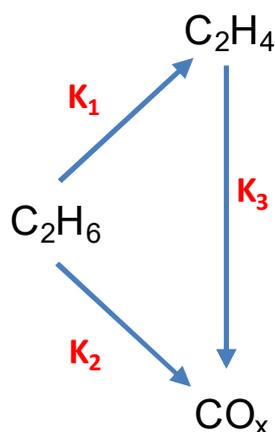


Figure 1.5. Chemin réactionnel pour l'ODH de l'éthane [27].

La stabilité peut être estimée à partir des enthalpies de dissociation des plus faibles liaisons C-H ou C-C dans les réactifs et les produits [30]. De cette façon, nous pouvons obtenir des rendements élevés dans l'oxydation partielle et de l'ODH si les sites actifs dans les oxydes sont capables d'activer sélectivement une liaison C-H dans le réactif plutôt qu'une liaison C-H similaire ou une liaison C-C dans le produit. Sinon, les produits sont sujets à des réactions consécutives et suroxydation en oxydes de carbone, en particulier à une conversion d'alcane élevée. Par conséquent, les rendements les plus élevés en oléfine dans l'ODH des alcanes à chaîne courte ont été trouvés dans la transformation de l'éthane en éthylène. L'éthane peut être oxydé avec une sélectivité élevée en éthylène car la liaison C-H la plus faible dans l'éthane peut être activée plus facilement que la liaison C-C la plus faible dans l'éthylène étant donné que l'énergie de dissociation des deux liaisons est de 419,5 et 444 kJ / mol, respectivement [30]. A noter que l'éthane et l'éthylène sont les seuls qui répondent à ces exigences.

1.5. Les systèmes catalytiques dans l'ODH de l'éthane

L'éthane étant le deuxième composant majeur du gaz naturel, sa transformation en éthylène à basse température présente un intérêt considérable. Les systèmes catalytiques utilisés pour l'ODH de l'éthane sont divisés en trois groupes, on distingue (**Fig. 1.6**): i) des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium [27, 33, 37, 40-42], avec rendement en éthylène inférieur à 30%; (ii) des systèmes basés sur MoV-oxydes mixtes [33, 43,44], en particulier les catalyseurs multifonctionnels, MoVTenBo [33, 45-46], avec des rendements en

éthylène allant jusqu'à 75% et des conversions en éthane de plus de 90%; ou iii) des catalyseurs à base de NiO, en masse ou supporté [24, 47-60], atteignant des rendements en éthylène de 40% et fonctionnant à des conversions d'éthane inférieures à 50% (**Tableau 1.1**). Tous ces systèmes catalytiques sont capables de transformer l'éthane en éthylène par ODH. Cependant, la variation de la conversion d'éthane et de la sélectivité en éthylène dépend fortement des caractéristiques de chaque catalyseur [33].

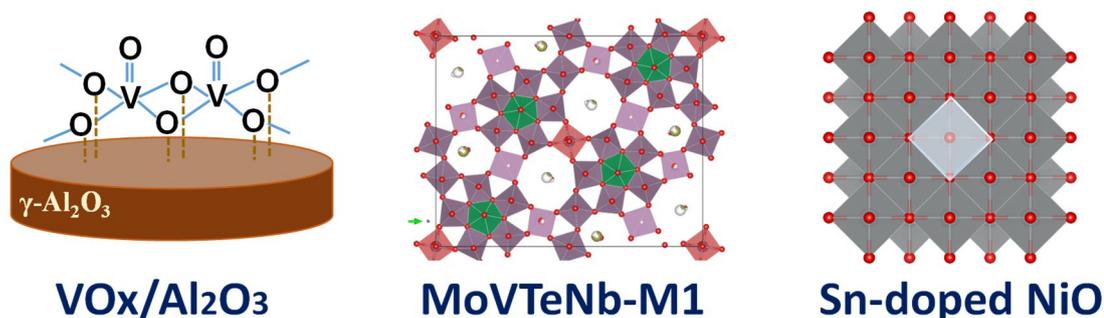


Figure 1.6. a) Oxyde de vanadium supporté; b) Oxyde mixte Mo-V avec une structure de type M1, vu le long de la direction [001]; c) Catalyseur NiO dopé Sn, vu le long de la direction [111].

Les catalyseurs promus sont idéaux pour ce type de réaction. Cependant, dans la plupart des cas, ils ne sont pas commercialisables en raison du coût d'utilisation (des grandes quantités de métaux coûteux) et du fait que ces matériaux présentent peu de sites actifs. Afin de faire évoluer ces catalyseurs, les espèces actives sont généralement supportées sur des oxydes métalliques de plus grandes surfaces où le matériau actif peut être facilement dispersé. Cela facilite une augmentation du nombre de sites actifs disponibles et permet une meilleure accessibilité.

Tableau 1.1. Les performances catalytiques des différents systèmes catalytiques dans l'ODH de l'éthane

Catalyseurs	Température (°C)	Conv. C ₂ H ₆ (%) ^a	Sel. C ₂ H ₄ (%) ^a	Références
VO_x/Support	400-500	5 (20)	80 (60)	[23, 33, 37-42]
Ni-Me-O	350-450	5 (30)	90 (80)	[48-54]
NiO/Support	350-450	5 (30)	93 (80)	[47,55-60]
Mo-V-oxydes mixtes	340-400	20 (90)	98 (80)	[33, 45, 46]

a) entre parenthèses la conversion maximale atteinte et la sélectivité correspondante en éthylène.

1.5.1. Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium et oxydes mixtes pour l'ODH d'éthane

Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté ont beaucoup attiré d'intention du fait de leur utilisation extrême dans le domaine de la catalyse hétérogène, notamment dans l'ODH de l'éthane. Cependant, ces systèmes catalytiques ont montré une faible sélectivité en oléfines à des conversions d'alcane supérieurs à 30% [27, 33]. Plusieurs études ont été menées afin d'améliorer les performances de ces derniers. Souvent ces oxydes métalliques sont déposés sur un autre oxyde métallique (le support) tel que l'alumine, la silice, le dioxyde de titane ou encore la zircone [27, 33, 38-42] dans le but de modifier les propriétés physico-chimiques des espèces de vanadium entraînant une amélioration de l'activité et de la sélectivité.

Les catalyseurs à base de vanadium supporté sur Al_2O_3 se sont révélés être l'un des systèmes catalytiques les plus actifs dans l'ODH des alcanes légers, en particulier l'éthane [38-40, 42, 61] tandis que le molybdène supporté sur des matériaux en alumine a été rapporté comme relativement actifs pour les réactions ODH [62-64]. Dans les deux cas, les catalyseurs les plus sélectifs présentent des espèces de vanadium ou de molybdène avec une faible agrégation et/ou coordination (telles que les espèces de vanadium tétraédriques isolées). D'un autre côté, il a été démontré que l'ODH des alcanes à chaîne courte sur des catalyseurs contenant du V dépend de la nature du support. En effet, la dispersion et la structure des espèces de vanadium dépend fortement du type de support utilisé. Les résultats rapportés dans la littérature indiquent que la dispersion et la structure des espèces de vanadium sont fortement liées au caractère acido-basique du support [26, 27, 33], Il a été observé que la tendance des espèces VO_x à se disperser sur la surface du support est liée à sa basicité [65]. En d'autres termes, l'agglomération d'espèces d'oxyde de vanadium pour former les cristallites V_2O_5 est favorisée par le caractère acide du support. Le caractère acide des espèces de vanadium V_2O_5 et des oxydes métalliques fréquemment utilisés comme supports diminue en fonction de la tendance suivante: $\text{V}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 \sim \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$ [66].

D'après des travaux menés par Blasco et López Nieto [33, 38, 67] sur des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium déposé sur alumine, il a été démontré que la nature d'espèces d'oxyde de vanadium dépend aussi de la teneur en V. A faible charge d'oxyde de vanadium (inférieure d'une monocouche) le vanadium se trouve principalement dans un environnement tétraédrique V^{5+} (isolé ou polymérique) (**Figure**

1.7). En augmentant la charge d'oxyde de vanadium (supérieure d'une monocouche) des espèces de vanadium octaédrique sont formées. Ainsi, des sélectivités élevées en éthylène ont été observées à faible charge de V ($\text{wt}\%V \leq 20\%$), les espèces polymériques tétraédriques V^{5+} semblent être les sites sélectifs pour l'ODH de l'éthane. Pour des charges de V plus importantes où les espèces octaédriques sont prédominantes, une oxydation importante de l'éthylène est observée conduisant à la formation de monoxyde de carbone et des faibles sélectivités des produits de l'ODH de l'éthane.

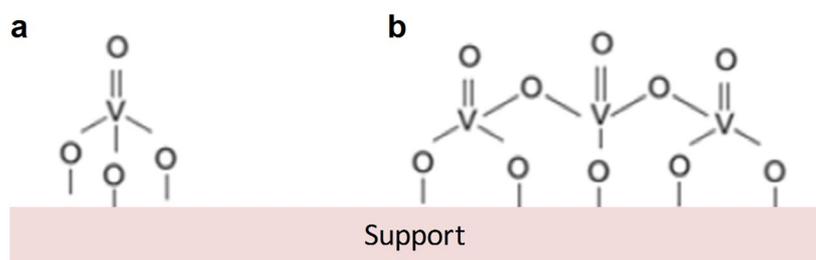


Figure 1.7. Espèces de surface de vanadium: a) isolés; b) polymériques [68].

D'autre part, Solsona et al. [69] ont observé que l'utilisation d'alumine mésoporeuse au lieu de l'alumine conventionnelle conduit à une augmentation à la fois de l'activité catalytique et de la sélectivité en éthylène. De plus, une amélioration systématique a été observée avec l'ajout du molybdène (Mo-V). Cette amélioration serait due principalement à deux facteurs : (i) la présence d'espèces de vanadium hautement sélectives (VO_4 isolée), (ii) la couverture des sites non sélectifs du support par l'oxyde de molybdène. Les spectres DR-UV-vis ont révélé la présence d'espèces de vanadium et de molybdène similaires (faiblement agrégées/ coordonnées) quelle que soit la composition chimique du catalyseur indiquant qu'il y a un effet synergique entre le Mo et le V.

De plus, les propriétés catalytiques des catalyseurs au vanadium sont fortement liées à la capacité des groupes $V = O$ et/ou $V-O-V$ à activer les liaisons d'alcanes C-H (hautement stable) [40]. En résumé, les facteurs clés qui déterminent les propriétés catalytiques des catalyseurs à base d'oxydes de vanadium supportés sont [37-42]:

- ❖ La nature des espèces de vanadium et le caractère acido-basique du support (puisque les deux aspects influencent sur la dispersion et la structure des espèces de vanadium à la surface du catalyseur). La dispersion des espèces VO_x augmente

avec la basicité du support, le caractère acide du support favorise l'agglomération d'espèces de vanadium pour former des cristaux de V_2O_5 conduisant la formation du CO_x et l'oxydation profonde.

- ❖ La force des liaisons V-O liées à la réductibilité des composés de vanadium est un autre facteur qui détermine la sélectivité. Ainsi, si le vanadium est facilement réductible, ses liaisons V-O seront relativement faibles et le réseau d'oxygène aura un caractère électrophile, facilitant le transfert d'oxygène aux produits de la réaction et aussi la formation de produits oxygénés ou de produits de combustion. Cependant, lorsque la liaison M-O de la surface du catalyseur est forte, l'insertion d'oxygène dans l'hydrocarbure sera plus difficile et par conséquent le catalyseur sera moins actif, favorisant la sélectivité en oléfines (c'est-à-dire les produits de l'ODH).
- ❖ L'indice de coordination des atomes de vanadium : plus l'indice de coordination est élevé, plus la capacité du catalyseur à insérer de l'oxygène est élevée, favorisant la formation des produits oxygénés. Cependant, les espèces de vanadium à faible taux de coordination sont les plus sélectives aux produits d'ODH. [26, 41,42].

Comme les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium, les oxydes mixtes sont également actifs pour l'ODH de l'éthane et semblent être plus adaptés que les oxydes simples, en particulier les systèmes basés sur Mo-V (le Mo semble être particulièrement actif avec le V).

Thorsteinson et al. [43] ont développé un système catalytique à base d'oxydes mixtes Mo-V-Nb-O avec un rapport molaire spécifique, $Mo_{0.73}V_{0.18}Nb_{0.09}O_x$ qui a présenté une sélectivité relativement élevée dans l'ODH de l'éthane à des températures de réaction relativement basses (300–400 °C). Avec ces systèmes catalytiques, des rendements en éthylène allant jusqu'à 45% ont été atteints. Le Mo^{5+} -O et V^{4+} -O sont potentiellement les sites actifs dans cette réaction. Les catalyseurs Mo-V-Nb-O modifiés à l'antimoine ont atteint des rendements en éthylène de 52% [44].

Les catalyseurs MoVTeNbO ont été proposés [33, 45, 46,70, 72] comme étant les plus actifs et sélectifs dans l'ODH de l'éthane, indiquant des rendements en éthylène d'environ 75%. L'aspect essentiel des performances catalytiques a été lié à la présence de la phase cristalline $Te_2M_{20}O_{57}$ ($M = Mo, V$ et Nb) (**Figure 1.8**) [45, 46,70-71], facilement obtenu à une température de calcination comprise entre 600 et 650°C. Cependant, il reste encore inconnu si la présence d'autres phases cristallines en tant que minorité tel que

$\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ pourrait améliorer leur performance catalytique comme il a été déjà démontré pour l'ammoxydation et l'oxydation sélective du propane [72].

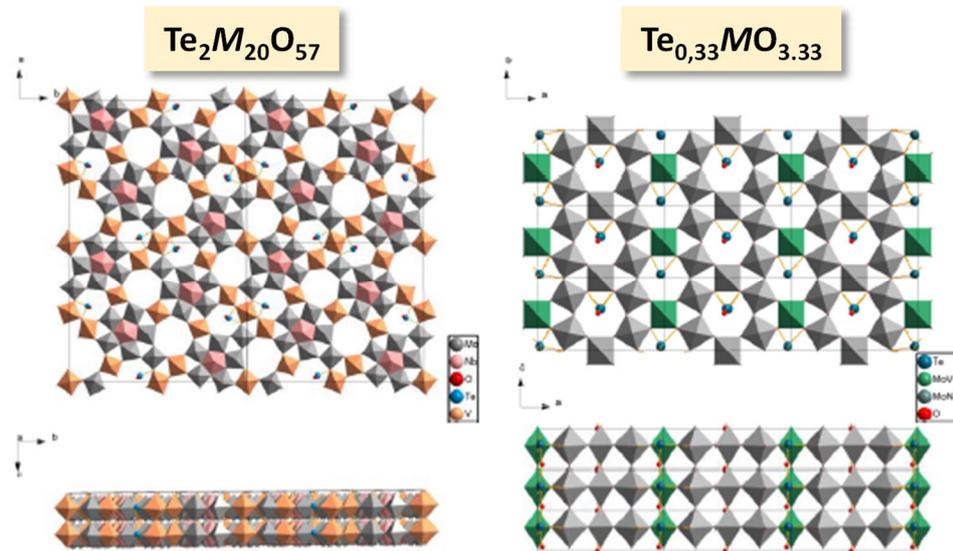


Figure 1.8. Projection de la structure cristalline de la phase M1 ($\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$; $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) et M2 ($\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$; $M = \text{Mo}, \text{V}$) des oxydes mixtes MoVTeNbO le long de la direction [001] [71].

Dans une étude plus approfondie du comportement catalytique, Botella et al. [70] ont étudié l'effet de la température de calcination sur les performances catalytiques des catalyseurs MoVSbO dans l'ODH de l'éthane et ont conclu que les performances catalytiques de ces catalyseurs dépendent principalement de la température de calcination. Les meilleurs résultats catalytiques ont été obtenus sur des échantillons traités thermiquement à 600°C sous flux d'azote avec des sélectivités en éthylène supérieures à 80% et des conversions d'éthane environ 65% (Température de réaction $340\text{-}400^\circ\text{C}$). La phase cristalline $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ ($M = \text{Mo}, \text{V}$) est complètement développée à cette température de calcination ce qui explique les résultats obtenus.

D'après les résultats catalytiques rapportés sur la déshydrogénation oxydative de l'éthane sur des oxydes métalliques mixtes, présentant une phase bronze orthorhombique [23, 32, 46, 47, 70, 71], il a été suggéré que la production sélective de l'oléfine est fortement liée au développement du $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ orthorhombique ou $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ ($M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) (la phase dite M1), qui est principalement formée à 600°C . Cette phase cristalline active et sélective est caractérisée pour montrer une réductibilité modérée et des centres actifs

suffisants pour l'activation oxydante sélective de l'éthane avec la quantité minimale possible de centres actifs pour l'activation de l'éthylène. La relation structure – activité observée ici est similaire à celle proposée pour les catalyseurs MoVTaNbO et affirme l'importance de l'isolement des sites actifs.

1.5.2. Les catalyseurs à base d'oxyde de nickel pour l'ODH d'éthane

Comme indiqué dans le paragraphe 1.5, les matériaux à base d'oxyde de nickel ont reçu beaucoup d'attention en tant que catalyseurs efficaces dans l'ODH des alcanes légers en particulier l'éthane, leur principal avantage étant leur forte activité à basses températures ($T < 400^{\circ}\text{C}$). Le nickel a un cycle redox à deux électrons simple et produit principalement du CO_2 plutôt que le CO comme produit secondaire (ce qui n'est pas le cas pour les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium). C'est pour cette raison que l'oxyde de nickel a été choisi comme espèce fondamentale pour le développement de nouveaux systèmes catalytiques. Bien que l'oxyde de nickel semble très favorable pour l'activation de l'éthane, il est en fait un peu trop actif et finit par suroxyder l'éthane conduisant à de grandes quantités de combustion. Les espèces d'oxygène électrophile de surface ont été identifiées comme la cause de la suroxydation en CO_2 [49-51].

Pour réduire la quantité de ces espèces d'oxygène électrophile, des oxydes de métaux tels que le Nb, Ti, Sn et d'autres peuvent être substitués dans le réseau de NiO pour garder le nickel dans son état de valence réduit (Ni^{2+}) et limiter le nombre des radicaux O^{\cdot} qui conduisent à la combustion. Ces systèmes catalytiques ont la capacité de maintenir la sélectivité en éthylène dans une large gamme de conversions d'éthane. Dans le cas des meilleurs catalyseurs à base de NiO, une sélectivité en éthylène de 90% à des conversions d'éthane d'environ 40% est observée, bien que les catalyseurs à base NiO non modifié affichent une faible sélectivité en éthylène (environ 30%), le CO_2 étant le principal produit de la réaction [49-53,56].

De plus, pour les catalyseurs NiO massiques, il a été démontré que la taille des cristallites de NiO joue un rôle important dans la formation d'oléfines dans l'ODH de l'éthane [51,73]. En modifiant la procédure de synthèse (par exemple, en ajoutant des additifs organiques [73] ou des métaux de transition comme promoteur [74], il est possible de diminuer la taille moyenne des cristallites de NiO, ce qui conduit généralement à une amélioration de la sélectivité en l'éthylène.

Lemonidou et al. [48] ont observé que l'incorporation de Nb dans l'oxyde de nickel a changé radicalement le comportement catalytique de NiO. Ainsi, une sélectivité très élevée en éthylène d'environ 90% est observée. L'incorporation de Nb dans la structure de NiO entraîne une diminution de la conductivité électrique. Le Nb en tant que donneur d'électrons permet de réduire la concentration des trous positive (h^+ trou de l'accepteur NiO). Les expériences de TPD- O_2 ont clairement montré que le Nb réduit et/ou élimine les espèces d'oxygène électrophiles incomplètement réduites (O^\cdot) supprimant de manière significative l'oxydation totale de l'éthane en dioxyde de carbone (**Fig. 1.9**). L'élimination de l'oxygène non stœchiométrique causée par le dopage au Nb est très probablement responsable de la sélectivité élevée en éthylène.

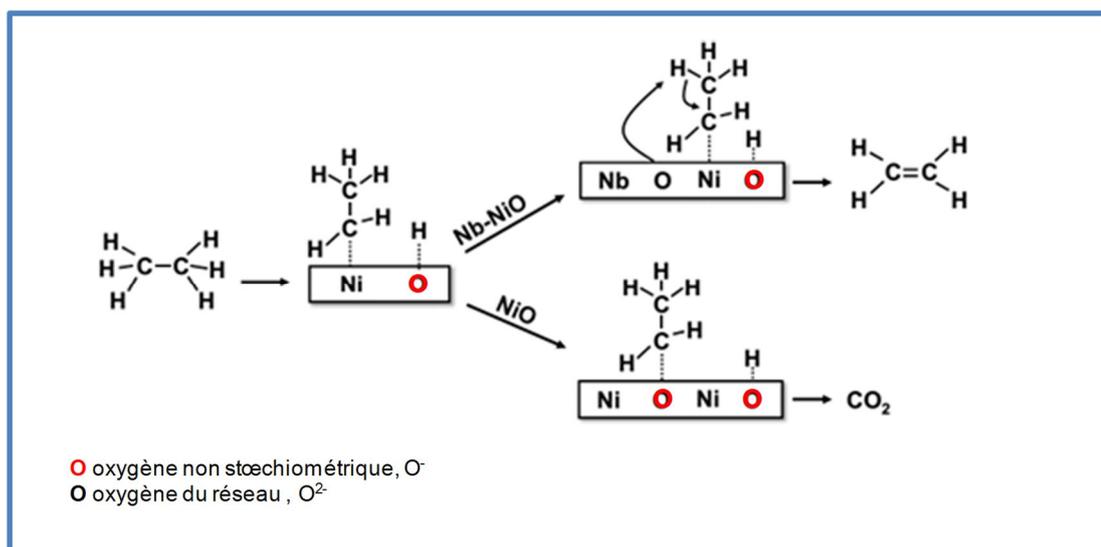


Figure 1.9. Schéma du mécanisme réactionnel proposé pour l'ODH de l'éthane sur des catalyseurs à base de NiO (NiO, Nb-Ni-O) [75].

De plus, ils ont démontré [76] que sur des oxydes dopés au Nb, deux phases structurales distinctes, formées par la réaction des cations de Nb avec les lacunes cationiques, ont été identifiées: i) une phase NiO ayant des cations Nb^{5+} incorporés dans le réseau hôte, provoquant une distorsion des plans cristallographiques et la rupture des plus gros cristallites de NiO, ce qui conduit par conséquent à une taille de cristal significativement plus faible et une surface spécifique plus élevée. La structure cubique initiale du réseau NiO est conservée (Ni-Nb solution solide) et ii) une phase riche en Nb ou la quantité de Nb insérée dans le NiO dépasse la capacité maximale d'espèces étrangères

que le réseau NiO est capable d'accueillir, cette phase se présente sous forme de plans fortement déformés correspondent à des phases mixtes telles que NiNb_2O_6 et $\text{Ni}_2\text{Nb}_4\text{O}_9$. La contribution de la deuxième caractéristique structurale (riche en Nb) aux performances catalytiques reste encore incertaine, car il est presque impossible d'isoler cette phase et d'évaluer indépendamment sa fonction catalytique.

D'autres études ont été entreprises pour explorer le potentiel et de mieux comprendre le rôle de la structure caractéristique de ces nouveaux catalyseurs (Ni-Nb-O). Savova et al. [77] ont montré que l'ajout de niobium a deux effets différents en fonction de la charge de Nb. A faible charge de Nb ($\text{Nb wt}\% \leq 15$), l'oxyde de niobium se propage à la surface de NiO où il réduit la quantité d'oxygène électrophile O^- accessible. Le reste des espèces O^- sont isolées et/ou transformés en site hautement sélectif pour l'ODH de l'éthane. Au-dessus de 15wt% Nb, la phase inactive NiNb_2O_6 est formée et les propriétés catalytiques ne sont plus optimales. Les résultats obtenus ont aussi montré que l'interaction de surface avec l'oxyde de niobium n'est pas le seul moyen de diminuer la concentration des espèces d'oxygène électrophiles à la surface de NiO mais une réduction partielle avec de l'acide oxalique thermiquement décomposé pendant la préparation, doit également être pris en compte.

La stabilité des catalyseurs Ni-Nb-O a également été étudiée [77,78], une légère diminution de l'activité sur différentes périodes de temps a été observée avec le catalyseur le plus productif (c'est-à-dire $\text{Ni}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}$). Cette désactivation au fil du temps a été expliquée par la formation de la phase NiNb_2O_6 inactive et la réduction de la sur-stœchiométrie d'oxygène de NiO. Un moyen d'éviter la désactivation reste donc à découvrir pour utiliser ces catalyseurs efficaces pour applications industrielles.

Dans une étude plus approfondie sur le mécanisme réactionnel, Skoufa et al. [75] ont proposé un mécanisme redox pour l'ODH de l'éthane en éthylène sur des catalyseurs NiO pur et Ni-Nb-O. Les résultats ont montré que ces deux catalyseurs hébergent principalement les mêmes sites actifs redox qui diffèrent en termes d'abondance (c'est-à-dire de concentration en surface) et d'activité, les sites actifs pour l'ODH de l'éthane sur les catalyseurs à base de NiO sont les espèces électrophiles O^- de surface. Ainsi, le mécanisme Mars-van Krevelen a été proposé pour cette réaction. L'activation de l'éthane sur la surface catalytique implique la soustraction d'un atome d'hydrogène par un atome d'oxygène électrophile monovalent. La concentration d'oxygène non stœchiométrique de surface détermine la réaction ultérieure du radical éthyle formé. En cas de faible concentration

d'O⁻, l'élimination de l'hydrogène conduit à la production d'éthylène, dans le cas contraire, les radicaux éthyles sont sujets à une oxydation totale et formation de CO₂.

Sur la base de ces résultats rapportés l'objectif pourrait être résumé comme suit : i) minimisation de l'oxydation primaire de l'éthane et/ou secondaire de l'éthylène au CO₂ en éliminant davantage l'excès des espèces d'oxygène monovalentes sur le catalyseur, une concentration en oxygène non stœchiométrique plus faible pourrait conduire à une augmentation de la sélectivité, cependant, une grande surface spécifique est essentielle pour obtenir la population nécessaire des sites actifs d'O⁻ pour des niveaux de conversion d'éthane satisfaisants, ii) un degré d'isolement élevé d'oxygène non stœchiométrique.

Récemment Lian Kong et al. [79] ont montré que l'activité catalytique dépend également de la méthode de préparation et de la morphologie des catalyseurs. Dans cette étude il a été démontré que les performances catalytiques élevées pourraient être associées à la présence des cristaux de NiO de petites tailles, structure irrégulière, réduction d'espèces oxygène électrophile et à la formation de Ni-Nb solution solide. Selon cette étude et bien qu'on considère généralement que les propriétés catalytiques dans l'ODH de l'éthane des catalyseurs Ni-Nb-O sont liées au type des espèces actives de l'oxygène, il existe d'autres facteurs et aspects qui affectent les performances catalytiques de ces catalyseurs.

Le cas des catalyseurs dopés au Nb observé par Lemonidou [48] n'est pas un cas isolé. Au cours des dernières décennies, plusieurs exemples de catalyseur à base de NiO dopé par d'autres métaux ont été rapportés [50]. Il a été démontré que l'incorporation de dopants acides (éléments à haute valence) comme le Sn⁴⁺ [50,51,53], Nb⁵⁺ [48-50,77,80,81], W⁶⁺ [52], Ti⁴⁺ [50,82] et Al³⁺ [50] permet d'augmenter de manière significative la sélectivité de l'éthylène. En revanche, l'incorporation de dopant basique (élément à faible valence: Na⁺, K⁺, Cs⁺) diminue la sélectivité de l'éthylène. Ceci peut être expliqué en terme d'oxygène spécifique et du type de nickel présent dans chaque catalyseur. Il a été suggéré que l'addition d'éléments à faible valence augmente la concentration de Ni³⁺, tandis que les espèces dans un état d'oxydation élevé tendent à maintenir le nickel à son état d'oxydation le plus faible (c'est-à-dire Ni²⁺) [56].

En analysant à la fois les propriétés physico-chimiques et les propriétés catalytiques des catalyseurs à base de NiO, on a pu conclure que les espèces Ni³⁺ non stœchiométriques semblent participer à des réactions non sélectives (formation de CO_x). Ces espèces non stœchiométriques engendrent des lacunes électroniques (trous positive h⁺) associés à la

présence d'espèces électrophiles ($O^{2-} + h^+ \rightarrow O^-$) responsable de l'oxydation profonde de l'alcane [50].

Dans une autre étude, Solsona et al [52] ont démontré que la présence de nano particules de WO_x dans les catalyseurs Ni-W-O conduit à une augmentation de la sélectivité en éthylène. Les performances catalytiques des oxydes mixtes Ni-W-O dépendent du rapport $W/(Ni+W)$ (**Fig. 1.10**). Les résultats des caractérisations suggèrent que l'interaction des particules de NiO avec les nanoparticules de WO_x semble être un facteur important dans l'amélioration de la sélectivité en éthylène bloquant probablement les sites actifs et non sélectifs de l'oxyde de nickel pur. En effet, d'après les spectres IR d'adsorption de CO, l'ajout de tungstène modifie la nature des espèces de Ni et augmente à la fois le nombre des sites acide de Lewis et le taux de diffusion des espèces d'oxygène dans la masse des catalyseurs (diminution des espèces d'oxygène hautement actives à la surface c'est-à-dire électrophiles).

Tous ces changements peuvent favoriser une plus grande sélectivité en éthylène.

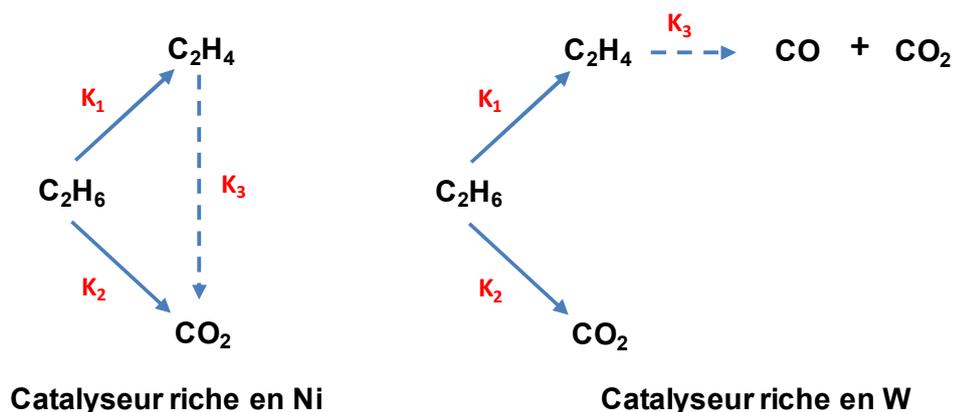


Figure 1.10. Schéma de la réaction d'ODH de l'éthane sur des catalyseurs Ni –W –O [52].

De son côté, Delgado et al. [51] ont étudié la relation entre les propriétés redox et les performances catalytiques des catalyseurs à base NiO dopé par (Nb, Sn ou La). Il a été rapporté que le Nb^{5+} et le Sn^{4+} semblent être les dopants les plus prometteurs et montrant des performances similaires en présence d'oxygène. Les deux catalyseurs sont caractérisés par la présence de particules de NiO de petite taille bien que la taille des cristaux dépende généralement de la nature chimique du promoteur. La réductibilité des espèces Ni^{2+} dans les catalyseurs semble jouer l'un des rôles les plus importants dans les performances catalytiques. De cette façon, les matériaux les plus sélectifs sont ceux qui présentent la

cinétique de réduction la plus lente. De plus, il a été observé qu'un taux de réoxydation rapide semble augmenter la sélectivité en éthylène. Cependant, la cinétique de réoxydation est très dépendante de la morphologie, de la distribution et de la granulométrie des catalyseurs.

D'autre part, les performances catalytiques des catalyseurs NiO dopé par Nb et Sn ont été étudiées en absence d'oxygène dans l'alimentation. Ces deux systèmes ont montré un comportement complètement opposé lorsque l'oxygène est éliminé. Selon les résultats de la caractérisation les espèces Ni^{2+} dans le système NiO-Nb sont instantanément réduits en Ni^0 donnant lieu à la formation de méthane, de coke et l'hydrogène comme produits principaux contrairement aux sites Ni^{2+} sites dans l'échantillon NiO-Sn qui restent non réduits, présentant un comportement catalytique similaire à celui observé en présence d'oxygène (mais avec une activité catalytique plus faible). NiO est extrêmement recouvert par SnO_2 ce qui explique la faible réductibilité.

A noter qu'il est possible d'obtenir une interaction NiO-promoteur similaire par deux mécanismes de promotion différents: i) par une distribution homogène de l'élément promoteur sur la surface ou une substitution isomorphe dans le cadre NiO (comme dans le cas NiO-Nb); ou ii) par contact intime entre deux phases oxydes différentes (SnO_2 et NiO dans le cas de NiO-Sn).

Récemment, Zhao et al. [83] ont étudié le NiO pur (non modifié) montrant qu'il est possible d'ajuster ou de modifier la concentration d'oxygène non stœchiométrique avec de faibles changements de morphologie. Dans cette étude, il a été observé que la sélectivité à l'éthylène augmente à mesure que la quantité de cet excès d'oxygène augmente, contrairement à ce qui a été proposé dans le cas des catalyseurs NiO promus. Egalement, la taille des particules a été proposée comme un paramètre important dans les performances catalytiques de l'ODH de l'éthane, le NiO mésostructuré a présenté une plus grande sélectivité en éthylène (dans des conditions d'isoconversion) que le NiO nanostructuré [84].

De plus, il a été prouvé que le choix de la méthode de préparation est un autre facteur qui contribue également aux performances structurelles et catalytiques, ayant pour conséquence une amélioration des performances catalytiques [83] (**Fig. 1.11**).

Dans cette optique, une autre possibilité d'améliorer les performances catalytiques consiste à disperser NiO sur un support. L'utilisation de supports spécifiques modifie radicalement les propriétés catalytiques du NiO dans l'ODH de l'éthane. Des changements dans la sélectivité similaire aux catalyseurs NiO promus sont observés. La principale différence entre les deux types de matériaux (supportés et promus) réside dans la quantité

optimale de la phase active (la concentration spécifique de la phase active des catalyseurs supportés dépend fortement de la surface spécifique du support). Parmi les supports les plus rapportés dans la littérature pour NiO dans l'ODH d'éthane, nous pouvons citer: Al_2O_3 [69, 85,86], argile poreuse hétérostructurée (PCH) [57], TiO_2 [47, 55,56] et les Zéolithes [88]. L'utilisation de ces supports augmente la sélectivité en éthylène à des niveaux comparables aux meilleurs catalyseurs promus (sélectivité de l'éthylène dans la gamme de 80 à 90%).

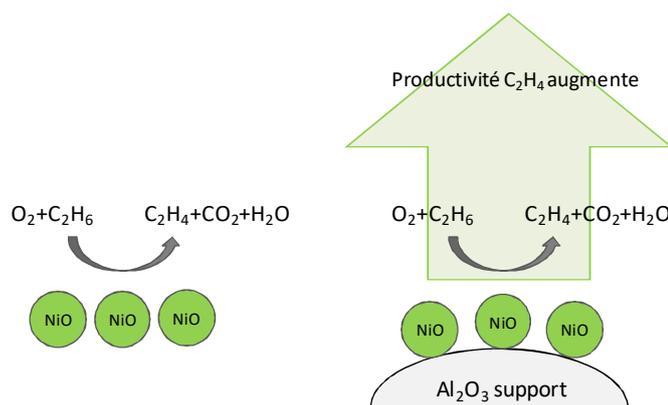


Figure 1.11. Représentation schématique des catalyseurs NiO supportés sur Al_2O_3 ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) pendant l'ODH de l'éthane [83].

Dans le cas des catalyseurs à base de NiO supportés, un point clé à prendre en compte est la quantité de la charge de NiO à sélectionner pour obtenir la meilleure répartition de la phase active sur le support. Ceci conduira à l'interaction optimale (NiO-support) afin de maximiser la sélectivité de l'éthylène (**Fig. 1.11**). Sanchis et al [56] ont prouvé qu'en utilisant des supports à grande surface spécifique (TiO_2 modifié), il est possible d'obtenir des performances catalytiques similaires à celles des catalyseurs NiO promus. Cependant, la quantité des promoteurs (par exemple Nb_2O_5 , SnO_2) ou de support (TiO_2) est très différente. Le comportement catalytique des catalyseurs NiO promus dépend principalement de la capacité des dopants/promoteurs (à valence élevée) à être incorporés dans le réseau vierge de NiO. Ainsi, seules de faibles quantités de promoteurs sont nécessaires pour éliminer les sites actifs non sélectifs. En revanche, dans le cas des catalyseurs NiO supportés, la modification du NiO dépend de la capacité du support à interagir avec les particules NiO. Dans ce cas, une quantité élevée du support (bien que le support permette une bonne interaction NiO-support) est nécessaire pour obtenir une performance catalytique optimale [55].

Delgado et al. [36] ont étudié l'effet du support (en particulier l'interaction NiO-support) sur la réductibilité, la cinétique de la réduction et la nature des espèces de Ni. En général, une corrélation entre la réductibilité du catalyseur (mesurée à l'aide d'expériences de réduction en température programmée TPR) et la sélectivité en l'éthylène est observée à la fois pour les catalyseurs dopés et supportés [53, 57,88]. En effet, plus la réductibilité des espèces de Ni est faible, plus la sélectivité de l'éthylène est élevée. Une corrélation similaire a été observée entre la taille des particules de NiO et la sélectivité en éthylène. Cette dernière augmente lorsque la taille des particules de NiO diminue [57]. A partir ces résultats on peut conclure que l'état d'oxydation, la taille des cristaux de NiO ainsi que la dispersion des particules influencent fortement le comportement catalytique des ces catalyseurs. Les résultats ont montré que l'activité catalytique des catalyseurs augmente lorsque la taille des cristallites de NiO diminue, étant directement liée au nombre de sites actifs exposés à la surface. Il est important d'indiquer que la sélectivité en éthylène dépend fortement de l'interaction NiO-support. De plus, le support modifié également la nature chimique du NiO affectant ainsi les performances catalytiques. L'étude par TPR-H₂ et XAS a dévoilé qu'une faible réductibilité et une cinétique de réduction lente peuvent assurer un apport en oxygène plus contrôlé pendant la réaction d'ODH de l'éthane favorisant ainsi la formation d'éthylène. En outre, la nature des sites de Ni à la surface et l'environnement chimique du Ni ont été étudiés au moyen de l'XPS et l'analyse EXAFS. Les deux techniques de caractérisation suggèrent que la présence des défauts (vide de Ni et O dans le réseau NiO) et l'élimination des sites Ni³⁺ non stœchiométrique, conduisent aux meilleures performances catalytiques. En fait, il semble exister une corrélation entre la sélectivité en éthylène dans l'ODH de l'éthane et le nombre de coordination de Ni-O et Ni-Ni. De cette façon, la sélectivité pour l'éthylène augmente à mesure que le nombre de voisins diminue (la corrélation entre la sélectivité et le nombre de coordination n'est pas très claire dans le cas de Ni-O contrairement à Ni-Ni).

De son côté, Ipsakis et al [89] ont signalé que la nature du support pourrait également influencer la cinétique redox des matériaux à base de NiO.

Plus récemment, les supports modifiés se sont révélés être efficaces pour l'ODH de l'éthane. Il a été démontré par Rodríguez-Castellón et al. [58] qu'en dispersant du niobium sur des matériaux hétérostructures d'argile poreuse (PCH) de surface spécifique élevée, un support approprié pour NiO peut être synthétisé. Les catalyseurs NiO supportés sur PCH contenant du Nb ont affiché une performance catalytique améliorée dans l'ODH de l'éthane, une sélectivité d'environ 90% est observée. Par ailleurs, les catalyseurs d'oxyde de

nickel supporté par PCH et par Nb_2O_5 ont montré une sélectivité en l'éthylène d'environ 30 et 60%, respectivement. L'ajout du Nb au PCH a permis de: i) diminuer la taille des particules de NiO; ii) induire des changements sur les sites de surface $\text{Ni}^{\text{n+}}$; et iii) diminuer la réductibilité des espèces $\text{Ni}^{\text{n+}}$. Selon les résultats catalytiques, le facteur clé pour atteindre une sélectivité élevée en éthylène dans l'ODH de l'éthane est le contrôle de l'interaction NiO-support. Ceci peut être réalisé en contrôlant la charge de Nb sur le support (PCH) ce qui permet de minimiser les zones de silice non sélectives exposées en surface.

En résumé, une corrélation inverse entre la réductibilité et la sélectivité en l'éthylène est observée à la fois pour les matériaux promus et supportés [53, 56, 74,86]. Autrement dit, plus la réductibilité des espèces de Ni est faible dans les catalyseurs, plus la sélectivité en éthylène est élevée. Néanmoins, dans certains cas, ce n'est pas si direct, comme dans le cas des catalyseurs NiO massique et les catalyseurs promus qui présentent certaines divergences à cet égard [48]. Une corrélation similaire a été trouvée avec la taille des particules de NiO montrant une augmentation de la sélectivité de l'éthylène lorsque la taille des particules de NiO diminue [73,74]. Cela suggère que la dispersion des particules de NiO ainsi que la taille des cristaux influencent fortement le comportement catalytique. L'interaction NiO-support est un autre facteur dont il faut tenir compte également. En effet, une bonne interaction favorise une meilleure sélectivité pour l'éthylène [36].

De plus, l'élimination des espèces électrophiles associées avec Ni^{3+} et l'augmentation de la concentration de défauts dans le réseau de NiO donnent lieu à une augmentation de la sélectivité en éthylène. A noter que, l'hypothèse selon laquelle une diminution des espèces non-stœchiométriques (dépend fondamentalement de la quantité de Ni^{3+} et des lacunes cationiques) des catalyseurs est le seul facteur affectant le comportement catalytique du catalyseur reste encore discutable.

Cependant, dans la plupart de ces études portant sur les catalyseurs NiO promus, les résultats catalytiques ont été expliqués en termes de caractéristiques de NiO et de la manière dont le cation utilisé influence les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de nickel (taille des cristallites, quantité d'oxygène non stœchiométrique, morphologie et paramètres de maille...). Cependant, il semble que la plupart du temps le rôle direct possible du promoteur ait été sous-estimé. Afin d'attribuer correctement les propriétés catalytiques des espèces de nickel, il serait plus correct d'étudier des catalyseurs NiO purs plutôt que des catalyseurs NiO supportés ou promus.

References

- [1] D. Elliot, *Energy, Society and Environment (2nd ed.)*, Routledge, London and New York, (1997).
- [2] C. López, *Current Challenges in Energy* (2009).
- [3] T. Abbasi, M. Premalatha, S. Abbasi, The return to renewables: Will it help in global warming control?, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 891-894;
- [4] Y. Gao, L. Neal, D. Ding, W. Wu, Ch. Baroi, A.M. Gaffney, F. Li, Recent Advances in Intensified Ethylene Production-A Review, *ACS Catalysis*, 9 (2019) 8592-8621.
- [5] E.G. Rightor, C.L. Tway, Global energy & emissions reduction potential of chemical process improvements, *Catalysis Today*, 258 (2015) 226–229.
- [6] V. Zacharopoulou, A. A. Lemonidou, Olefins from Biomass Intermediates: A Review, *Catalysts*, 8 (2018) 2.
- [7] D. Lippe, Planned maintenance to slow first-half 2016 ethylene production, *Oil & Gas Journal*, 114 (2016) 62-70
- [8] I. Amghizar, L. A. Vandewalle, K.M. Van Geem, G.B. Marin, New Trends in Olefin Production, *Engineering*, 3 (2017) 171-178.
- [9] S.M. Sadrameli, Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review. I: Thermal cracking review, *Fuel*, 140 (2015) 102-115.
- [10] R.W. Heinz Zimmermann, Ethylene, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2009.
- [11] T. Ren, M. Patel, K. Blok, Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes, *Energy*, 31 (2006) 425-451.
- [12] World Energy Perspectives; natural Gas perspective (2017). World Energy Council. <https://www.worldenergy.org/assets/downloads/WEC-PERSPECTIVES-Word-Gas-Report-WEB.pdf>

- [13] J.G. Speight, *The Refinery of the Future*, Chapter 3-Refining Chemistry, Elsevier (2011) pp. 81-116.
- [14] P. Thirumalbai, V.Manokaran, P.S.Saiprasad, S.Srinatha. Studies on Heat and Mass Transfer Limitations in Oxidative Dehydrogenation of Ethane over $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst, *Procedia Engineering* 127 (2015) 1338–1345.
- [15] M.A. den Hollander, M.I Makkee, J.A. Moulijn , Prediction of the Performance of Coked and Regenerated FCC Catalyst Mixtures, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 111 (1997) 153-158.
- [16] T. Ridha, Y. Li, E Gençer, J. J. Sirola, J.T. Miller, F.H. Ribeiro, R. Agrawal, Valorization of Shale Gas Condensate to Liquid Hydrocarbons through Catalytic Dehydrogenation and Oligomerization, *Processes*, 6 (2018) 139.
- [17] a) H.H. Kung; *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*; Elsevier, 1989; b) H.H. Kung, Oxidative dehydrogenation of light (C_2 to C_4) alkanes, *Advances in Catalysis*, 40 (1994) 1-38.
- [18] a) R.K. Grasselli, Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis, *Topics in Catalysis*, 21 (2002) 1-3; b) R.K. Grasselli, Site isolation and phase cooperation: Two important concepts in selective oxidation catalysis: A retrospective, *Catalysis Today*, 238 (2014) 10-27.
- [19] a) I. Hermans, E.S. Spier, U. Neuenschwander, Natascia Turrà, A. Baiker, selective oxidation catalysis: opportunities and challenges, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 1162–1174; b) T. Grant, J.M. Venegas, W.P. McDermott, I. Hermans, Aerobic Oxidations of Light Alkanes over Solid Metal Oxide Catalysts, *Chem. Rev.* 118 (2018) 2769-2815.
- [20]. F. Cavani, J.H. Teles, Sustainability in Catalytic Oxidation: An alternative approach or a structural evolution?, *ChemSusChem*, 2 (2009) 508-534.
- [21] a) A.M. Gaffney, J.W. Sims, V. Martin, N.V. Duprez, K.J. Louthan, K. L. Roberts, Evaluation and analysis of ethylene production using oxidative Dehydrogenation, *Catalysis Today*, 369 (2020) 203-209; b) F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today*, 127 (2007) 113-131; c) C.A. Gärtner, A.C. van

- Veen, J.A. Lercher, Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3196-3217; d) J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides, *Chemical Review*, 114 (2014) 10613–10653.
- [22] J.F. Brazdil, Strategies for the selective catalytic oxidation of alkanes, *Topics in Catalysis*, 38 (2006) 289–294.
- [23] J.S. Valente, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano, P. del Ángel, N. Nava, A. Massó, J.M. López Nieto, Chemical, Structural and Morphological Changes of MoVTeNbO Catalyst during Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *ACS Catalysis*, 4(2014) 1292-1301.
- [24] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni–Me–O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 67-75.
- [25] Y.S. Al-Zegbayer, S.I. Al-Mayman, T.A. Al-Smare, Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene Over Mo-V-Nb Catalysts: Effect of Calcination Temperature and Type of Support, *Journal of King Saudi University*, 22 (2010) 21-28.
- [26] E.A. Mamedov, V. Cortés Corberán, Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks, *Applied Catalysis A: General*, 127 (1995) 1-40.
- [27] T. Blasco, J.M. López Nieto, Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 157 (1997) 117-142.
- [28] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Kluwer academic/Plenum Publishers, New York (20015).
- [29] P. Arpentier, F.Cavani, F. Trifiró, The Technology of Catalytic Oxidations, Editions Technip, Paris (2001).
- [30] C. Batiot, B.K. Hodnett, The role of reactant and product bond energies in determining limitations to selective catalytic oxidations, *Applied Catalysis A: General*, 137 (1996) 179-191.

- [31] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?, *Catalysis Today*, 127 (2007) 113-131.
- [32] F. Cavani, N. Ballarini, S. Luciani, Catalysis for Society: Towards Improved Process Efficiency in Catalytic Selective Oxidations, *Topics in Catalysis*, 52 (2009) 935-947.
- [33] J.M. López Nieto, The selective oxidative activation of light alkanes. From supported vanadia to multicomponent bulk V-containing catalysts, *Topics in Catalysis*, 41 (2006) 3-15.
- [34] D. Delgado Muñoz, Catalytic valorization of natural gas and biomass-derived feedstocks by metal oxides, PhD thesis (2019). Universidad Politécnica de Valencia.
- [35] L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A. Hazle, M. Mehicic, R.K. Grasselli, Identification of active oxide ions in a bismuth molybdate selective oxidation catalyst, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 81 (1985) 2903-2912.
- [36] Y. Moro-oka, D.-H. He, W. Ueda, Catalyst oxide support oxide interaction to prepare multifunctional oxidation catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 67 (1991) 57-66.
- [37] F. Klose, M. Joshi, C. 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, *Applied Catalysis A: General*, 260 (2004) 101–110.
- [38] T. Blasco, A. Galli, J. M. López Nieto, F. Trifiro, Oxidative Dehydrogenation of Ethane and n-Butane on $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts, *Journal of Catalysis*, 169 (1997) 203-211.
- [39] 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, *Journal of Catalysis*, 208 (2002) 139–149.

- [40] A. Dinse, R. Schomäcker, A. T. Bell, The role of lattice oxygen in the oxidative dehydrogenation of ethane on alumina-supported vanadium oxide, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 6119–6124.
- [41] S. Benomar, A. Chiericato, A. Masso, M.D. Soriano, J. A. Vidal-Moya, T. Blasco, R. Issaadi, J. M. López Nieto, Al₂O₃-Supported W-V-O bronzes catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Science and Technology*, 10 (2020) 8064-8076.
- [42] S. Benomar, A. Massó, B. Solsona, R. Issaadi, J.M. López Nieto, Vanadium Supported on Alumina and/or Zirconia Catalysts for the Selective Transformation of Ethane and Methanol, *Catalysts*, 8 (2018) 126.
- [43] E.M. Thorsteinson, T. P. Vilson, F. G. Young, P. H. Kasai, The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium, *Journal of Catalysis*, 52 (1978) 11.
- [44] P. Botella, J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez, A. Martínez-Arias, Mo–V–Nb mixed oxides as catalysts in the selective oxidation of ethane, *Catalysis Today*, 78 (2003) 507–512.
- [45] a) J.M. Lopez Nieto, P. Botella, M.I. Vazquez, A. Dejoz, The selective oxidative dehydrogenation of ethane over hydrothermally synthesised MoVTeNb catalysts, *Chemical Communications*, 17 (2002) 1906–1907; b) J.M. López Nieto, P. Botella, P. Concepción, A. Dejoz, M.I. Vázquez, Oxidative dehydrogenation of ethane on Te-containing MoVNbO catalysts, *Catalysis Today*, 91–92 (2004) 241–245.
- [46] P. Botella, E. García-González, A. Dejoz, J.M. López Nieto, M.I. Vázquez, J. González-Calbet, Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTeNbO mixed metal oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 428-438.
- [47] D. Delgado, R. Sanchis, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellon, A. Caballero, B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, Support effects on NiO-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane, *Catalysis Today*, 333(2019) 10-16.
- [48] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 162-174.

- [49] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part II: Mechanistic aspects and kinetic modeling, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 175–189.
- [50] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni–Me–O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 67–75.
- [51] D. Delgado, B. Solsona, A. Ykrelef, A. Rodríguez-Gómez, A. Caballero, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto, Redox and Catalytic Properties of Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 25132–25142.
- [52] B. Solsona, J.M. López Nieto, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars, M.I. Vázquez, Oxidative dehydrogenation of ethane over Ni–W–O mixed metal oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, 280 (2011) 28–39.
- [53] B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J.J. Delgado, J.J. Calvino, J.M. López Nieto, Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO₂-promoted NiO catalysts, *Journal of Catalysis*, 295 (2012) 104–114.
- [54] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M. López Nieto, Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO–CeO₂ mixed oxides catalysts, *Catalysis Today*, 180 (2012) 51–58.
- [55] D. Delgado, B. Solsona, R. Sanchis, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto, Oxidative dehydrogenation of ethane on diluted or promoted nickel oxide catalysts: Influence of the promoter/diluter, *Catalysis Today*, 363 (2021) 27–35.
- [56] R. Sanchis, D. Delgado, S. Agouram, M.D. Soriano, M.I. Vazquez, E. Rodriguez-Castellon, B. Solsona, J.M. López Nieto, NiO diluted in high surface area TiO₂ as efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Applied Catalysis A: General*, 536 (2017) 18–26.
- [57] B. Solsona, P. Concepcion, J.M. López Nieto, A. Dejoz, J.A. Cecilia, S. Agouram, M.D. Soriano, V. Torres, J. Jimenez-Jimenez, E. Rodriguez-Castellon, Nickel oxide

- supported on porous clay heterostructures as selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 3419-3429.
- [58] E. Rodriguez-Castellon, D. Delgado, A. Dejoz, I. Vázquez, S. Agouram, J.A. Cecilia, B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, Enhanced NiO dispersion on a high surface pillaredheterostructure covered by niobium leads to an optimal behavior in the ODH of ethane, *Chemistry European Journal*, 26 (2020) 9371-9381.
- [59] E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 159-171.
- [60] A. Ykrelef, L. L.Nadji, R. Issaadi, S. Agouram, E. Rodríguez-Castellón, B. Solsona, J.M. López Nieto, Mixed oxide Ti Si O prepared by non-hydrolytic Xerogel method as a diluter of nickel oxide for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Today*, 299 (2018) 93-101.
- [61] M.V. Martinez-Huerta , X. Gao, H. Tian, I.E. Wachs , J.L.G. Fierro , M.A. Banares, Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity, *Catalysis Today* ,118 (2006) 279–287.
- [62] M.C. Abello, M.F. Gomez, O. Ferretti, Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane.: Effect of Mo loading, *Applied Catalysis A: General*, 207 (2001) 421-431.
- [63] E. Heracleous, M. Machli, A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos, Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 232 (2005) 29-39.
- [64] E. Heracleous, J. Vakros ,A.A Lemonidou, Ch. Kordulis, Role of preparation parameters on the structure–selectivity properties of MoO₃/Al₂O₃ catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Today*, 15 (2004) 289-292.
- [65] A. Corma, J.M. López Nieto, N. Paredes, M. Perez, Y. Shen, H. Cao, S.L. Suib, Oxidative dehydrogenation of propane over supported vanadium oxide catalysts, *Studies in Surface Science arid Catalysis*, 72 (1992) 213-220 .

- [66] C. Perego, P. Villa, in: D. Sanfilippo (Ed.), *The Catalytic Process from laboratory to the industrial Plant*, chap. 2, Italian Chemical Society (1994), p. 25.
- [67] P. Concepcion, M.T. Navarro, T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, B. Panzacchi, F. Rey, Vanadium oxide supported on mesoporous Al_2O_3 Preparation, characterization and reactivity, *Catalysis Today*, 96 (2004) 179–186.
- [68] J.A. Lercher, F. N. Naraschewski, C-H Activation of Alkanes in Selective Oxidation Reactions on Solid Oxide Catalysts, in: C. Hess, R. Schlögl (Eds.), *Nanostructured Catalysts - Selective Oxidations*, RSC Nanoscience & Nanotechnology, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2011) pp. 5–32.
- [69] B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepción, J.M. Lopez Nieto, M.I. Vázquez, M.T. Navarro, Molybdenum–vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Today*, 30 (2006) 228–233.
- [70] a) P. Botella, A. Dejoz, M.C. Abello, M.I. Vazquez, L. Arrua, J.M. Lopez Nieto, Selective oxidation of ethane: Developing an orthorhombic phase in Mo–V–X (X = Nb, Sb, Te) mixed oxides, *Catalysis Today*, 142 (2009) 272–277; b) P. Botella, A. Dejoz, J.M. Lopez Nieto, P. Concepcion, M.I. Vazquez, Selective oxidative dehydrogenation of ethane over MoVSbO mixed oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 298 (2006) 16–23.
- [71] A. Massó Ramírez, Oxidación selectiva de propano y etano empleando catalizadores basados en óxidos multicomponentes, PhD Thesis (2017), Universidad Politécnica de Valencia.
- [72] 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, *Applied Catalysis A: General*, 232 (2002) 77–92.
- [73] B. Solsona, J.M. López Nieto, S. Agouram, M.D. Soriano, A. Dejoz, M.I. Vázquez, P. Concepción, Optimizing both catalyst preparation and catalytic behaviour for the oxidative dehydrogenation of ethane of Ni–Sn–O catalysts, *Topics in Catalysis*, 59 (2016) 1564–1572.

- [74] J.M. López Nieto, B. Solsona, R.K. Grasselli, P. Concepción, Promoted NiO catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Topics in Catalysis*, 57 (2014) 1248–1255 .
- [75] Z. Skoufa , E. Heracleous, A.A. Lemonidou, On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts via isotopic labeling and methanol sorption studies, *Journal of Catalysis*, 322 (2015) 118–129.
- [76] E. Heracleous, A. Delimitis, L. Nalbandian, AA. Lemonidou, HRTEM characterization of the nanostructural features formed in highly active Ni–Nb–O catalysts for ethane ODH, *Applied Catalysis A: General*, 325(2007) 220–226.
- [77] B. Savova, S. Loridant, D. Filkova, J.M.M. Millet, Ni–Nb–O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 148–157.
- [78] H. Zhu, D. C. Rosenfeld, D. H. Anjum, V. Caps, J.-M. Basset, Green Synthesis of Ni–Nb oxide Catalysts for Low Temperature Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *ChemSusChem*, 8 (2015) 1254–126.
- [79] L. Kong, D. Li, Z. Zhao, J. Li, L. Zhao, X. Fan, X. Xiao, Z. Xie, Preparation, characterization and catalytic performance of rod-like Ni–Nb–O catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane at low temperature, *Catalysis Science & Technology*, 9 (2019) 3416–3425.
- [80] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou. Unraveling the contribution of structural phases in Ni–Nb–O mixed oxides in ethane oxidative dehydrogenation, *Catalysis Today*, 192 (2012) 169– 176.
- [81] H. Zhu, S. Ould-Chikh, D.H. Anjum, M. Sun, G. Biauxque, J.-M.Basset, V. Caps, Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane, *Journal of Catalysis*, .285 (2012) 292.
- [82] Y. Wu, T. Wu, Y. He, W. Weng, H. Wan, Low-temperature catalytic performance of nanostructured Ti–Ni–O prepared by modified sol gel method, *Surface Review and Letters*, 14 (2007) 611-615.

- [83] X. Zhao, M.D. Susman, J.D. Rimer, P. Bollini, P. Tuning selectivity in nickel oxide-catalyzed oxidative dehydrogenation of ethane through control over non-stoichiometric oxygen density, *Catalysis Science & Technology*, 11 (2021) 531-541.
- [84] Li, J.; Li, R.; Wang, C.; Huang, C.; Weng, W.; Wan, H. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Mesoporous Ni-Based Catalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 30 (2009) 714–716.
- [85] J.L. Park, K.A. Canizales, M.D. Argyle, B. F. Woodfield, K.J. Stowers, The effects of doping alumina with silica in alumina-supported NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane, *Microporous and Mesoporous Materials*, 293 (2020) 109799.
- [86] M. Hurtado Cotillo, D. Unsihuay, C.E. Santolalla-Vargas, A. Paredes Doig, R. Sun Kou, G. Picasso, Catalysts based on Ni-Fe oxides supported on γ -Al₂O₃ for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Today*, 356 (2019) 312-321.
- [87] X. Lin, C.A. Hoel, W.M.H. Sachtler, K.R. Poepelmeier, E. Weitz, Oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane with O₂ as oxidant on selected transition metal-loaded zeolites, *Journal of Catalysis*, 265 (2009) 54-62.
- [88] Z. Skoufa, G. Xantri, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, A study of Ni–Al–O mixed oxides as catalysts for the oxidative conversion of ethane to ethylene, *Applied Catalysis A: General*, 471 (2014) 107-117.
- [89] D. Ipsakis, E. Heracleous, L. Silvester, D.B. Bukur, A.A. Lemonidou, Reduction and oxidation kinetic modeling of NiO-based oxygen transfer materials, *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 840-85.

Chapitre 2

Etude expérimentale

2.1. Synthèse des catalyseurs

La préparation des catalyseurs rapportés dans cette thèse a été réalisée par plusieurs techniques. Dans le cas des catalyseurs d'oxyde de nickel supporté, la méthode d'imprégnation humide suivant différentes approches a été choisie. D'autre part, les catalyseurs d'oxyde de nickel en masse (NiO pur et Ni-Nb-O) ont été préparés par la méthode d'évaporation. Les différentes techniques sont présentées plus en détail ci-dessous.

2.1.1. Produits chimiques utilisés pour la synthèse des catalyseurs

Nitrate de nickel hexahydraté, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%).

γ -alumine, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ABCR).

Acide oxalique, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (Sigma Aldrich, 98%).

Oxalate d'étain (II), SnC_2O_4 (Sigma-Aldrich, 98%).

Oxalate de niobium et d'ammonium hydraté, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.99%).

Butoxide de titane, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (Sigma Aldrich, 99%).

2.1.2. Les catalyseurs d'oxyde de nickel supporté

a) Série $x\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les catalyseurs NiO supporté sur gamma alumine ont été préparés par imprégnation humide de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{BET}} = 210 \text{ m}^2/\text{g}$) avec des solutions aqueuses de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (**Fig. 2.1**). Les catalyseurs sont nommés $x\text{Ni}/\text{AL}$, où x est le % en poids de NiO et AL est $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De plus, les échantillons notés **15Ni/AL-01** et **15Ni/AL-03** contenant 15% en poids de NiO sont les échantillons préparés de la même manière mais en ajoutant de l'acide oxalique à la solution de nitrate de nickel, avec des rapports molaires Ni/acide oxalique de 1/1 et 1/3, respectivement. A titre comparatif, le catalyseur **15Ni/AL-PM** (15wt%NiO) a été préparé par une procédure mécano-chimique, en mélangeant et broyant des quantités

correspondantes d'oxyde de nickel et d'alumine dans un mortier d'agate. Tous les catalyseurs ont été séchés pendant une nuit à 100°C et finalement calcinés à 500 °C pendant 2 h. (Figure S1, voir annexe).

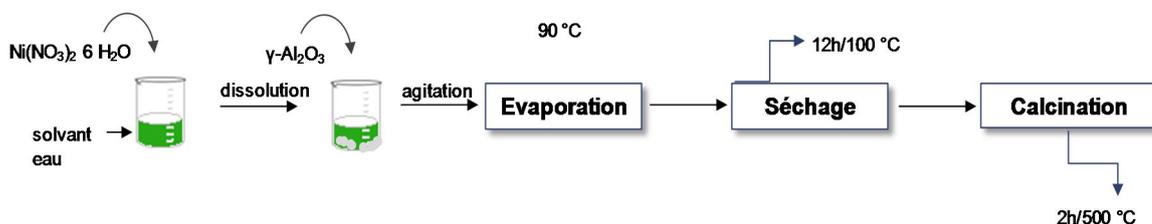


Figure 2.1. Schéma de préparation des catalyseurs NiO supporté sur alumine (série xNi/AL).

b) Les catalyseurs NiO/ MO_x / Al_2O_3 et $(\text{NiO}+\text{MO}_x)/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les catalyseurs d'oxyde de nickel sur support d'alumine activé par Nb_2O_5 , SnO_2 et TiO_2 ont été préparés selon deux approches en utilisant une solution aqueuse de composés promoteurs (Oxalate de niobium et d'ammonium hydraté, oxalate, oxalate d'étain et butoxide de titane).

1^{ère} Approche:

Première imprégnation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par une solution aqueuse du composé promoteur suivi d'un séchage et d'une calcination sous air à 500°C pendant 2 h.

i) Deuxième imprégnation avec une solution aqueuse de nitrate de nickel (15% en poids de NiO), suivi d'un séchage et d'une calcination sous air à 500°C pendant 2 h.

Dans ce cas, les catalyseurs sont nommés **Ni/M/AL** ($M = \text{Sn}, \text{Nb}, \text{Ti}$), contenant 15% en poids de l'oxyde de métal.

2^{ème} approche:

Imprégnation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par le mélange des deux solutions aqueuses de nitrate de nickel et du composé métallique correspondant suivi d'un séchage et d'une calcination à 500°C pendant 2 h. Dans ce cas les catalyseurs sont nommés **(Ni+M)/AL** avec un rapport atomique $M/(\text{Ni}+\text{M})$ de 0.1.

2.1.3. Les catalyseurs NiO et Ni-Nb-O

Les catalyseurs d'oxydes de nickel pur ont été préparés par évaporation à 90 °C à partir de solutions aqueuses de nitrate de nickel avec différentes quantités d'acide oxalique dans le gel de synthèse. Les solides ont été séchés pendant 12h dans un four à 120 °C puis calcinés à l'air statique pendant 2 h à 350 ou 500 °C. Les catalyseurs ont été nommés **Ni-xY**, où x est le rapport acide oxalique/nickel dans le gel de synthèse (c'est-à-dire le rapport molaire acide oxalique/Ni de 0; 0,8; 1,0; 1,5 ou 3), et Y est la température de calcination (350 ou 500°C) (Figure S2, voir annexe).

De la même manière, les oxydes mixtes Ni-Nb-O ont été préparés en évaporant un mélange aqueux de nitrate de nickel, Oxalate de niobium et d'ammonium hydraté, et acide oxalique. La quantité de promoteur ajoutée au mélange était d'environ 8%, c'est-à-dire un rapport molaire Nb/(Ni+Nb) = 0,08. Les solides ont été séchés pendant une nuit à 100 °C puis traités thermiquement pendant 2 h à 350 ou 500 °C sous air statique. Les catalyseurs ont été nommés **NiNb-xY**, où x est le rapport molaire acide oxalique/Ni (0, 1 ou 3), et Y est la température de calcination (350 ou 500°C) (Figure S3, voir annexe).

2.2. Caractérisation des catalyseurs

Les matériaux rapportés tout au long de ce travail ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques. Dans cette section, nous allons brièvement décrire les principes essentiels de chacune de ces méthodes.

2.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un outil de base pour déterminer la structure atomique des phases solides dans les catalyseurs hétérogènes. Des analyses de diffraction des rayons X sur poudre (XRD) ont été effectuées pour identifier les phases cristallines présentes dans les catalyseurs et estimer la taille moyenne des particules. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été collectés dans un diffractomètre Enraf-Nonius FR590 avec une source monochromatique CuK α 1 fonctionnant à 40 keV et 30 mA.

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive basée sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin à analyser [1,2]. Lorsque le faisceau frappe la surface du verre formant un angle, une partie du faisceau est diffusée par la première couche d'atomes. La partie non dispersée pénètre jusqu'à la deuxième couche d'atomes où à nouveau une fraction est dispersée et le reste va à la

troisième couche, et ainsi de suite (**Fig. 2.2**). La diffraction résulte de l'effet cumulatif de ces dispersions dues à la disposition régulière des atomes dans le cristal.

L'interaction des rayons X incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (ou un rayon diffracté) lorsque la loi de Bragg est satisfaite (**équation 2.1**) [3].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.1)$$

n représente l'ordre de diffraction des raies, λ est la longueur d'onde du rayonnement (Å) (faisceau incident), d_{hkl} est la distance interplanaire des plans avec h, k et l indices de Miller et θ est l'angle de diffraction.

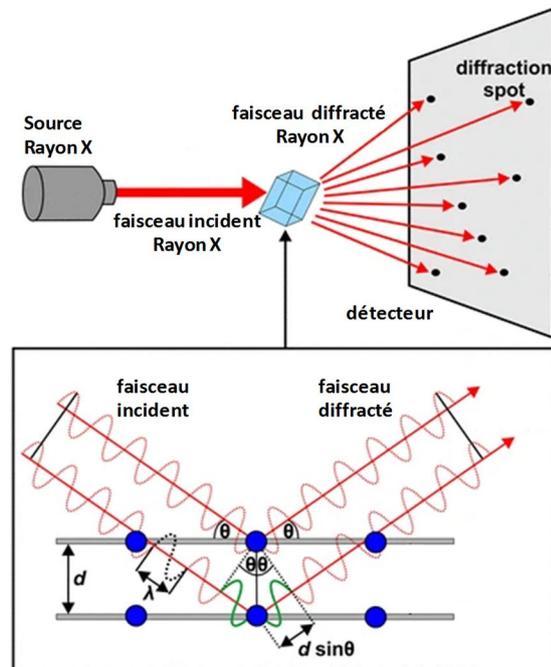


Figure 2.2 : Schéma graphique du phénomène de diffraction selon la loi de Bragg :
 $(n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta)$ [4].

Il est important que les échantillons mesurés soient à l'état solide sous forme de poudre, de ce fait les phénomènes de diffraction se produisent. Chaque matériau présente son propre motif de diffraction qui peut être utilisé pour analyser la structure cristalline et la distribution des atomes tout le long du réseau cristallin mais aussi pour la morphologie et la microstructure.

Le résultat d'une mesure XRD recueilli à l'aide du logiciel X'Pert High Score Plus est un diffractogramme montrant [5]: (i) les phases présentes (la position des pics), (ii) les concentrations de phase (la hauteur des pics) et (iii) la taille moyenne des particules (la largeur des pics) en utilisant l'équation de Scherrer.

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$

D représente la taille moyenne des cristallites, λ est la longueur d'onde du rayonnement, θ est l'angle de diffraction d'une raie de diffraction spécifique et β est l'élargissement de la ligne à la moitié de l'intensité maximale.

2.2.2. Microscopie électronique à transmission TEM

Les images de la microscopie électronique (TEM) ont été réalisées sur différents microscopes électroniques à haute résolution. Les images présentées dans ce qui suit ont été réalisées sur un microscope électronique de type JEOL JEM 3000F travaillant à 300 kV avec une résolution ponctuelle de 0,17nm. Le microscope est équipé d'un système de microanalyse à rayons X ISIS 300 (Oxford Instruments) avec un modèle de détecteur LINK «Pentafet» (résolution 135 eV) pour effectuer l'analyse compositionnelle cristal par cristal par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (XEDS). Les analyses par diffraction électronique à zone sélectionnée (SAED) ont également été réalisées avec ce microscope. Les échantillons pour TEM ont été dispersés par ultrasons dans du n-butanol et transférés sur des grilles de cuivre revêtues de carbone.

Cette technique, particulièrement plus précise que les autres (en imagerie) pour la caractérisation des matériaux solide permet d'obtenir une image agrandie d'échantillons très minces et d'en analyser la composition. Le TEM utilise les électrons transmis et diffractés, dans un sens similaire à celui d'un microscope optique, si l'on remplace les lentilles optiques par les électromagnétiques. En effet, le TEM fonctionne sur les mêmes principes de base que le microscope optique mais utilise des électrons au lieu de la lumière, ce qui implique une résolution plus élevée en raison de la longueur d'onde des électrons (beaucoup plus petite que celle de la lumière). Ainsi, le TEM peut révéler les détails les plus fins de la structure interne dans certains cas aussi petits que des atomes individuels.

Lorsqu'un faisceau d'électrons de haute énergie passe à travers un échantillon mince, une grande partie de ces électrons est transmise et dispersée par la matière [6,7]. Le TEM utilise ces électrons diffractés et transmis pour former une image qui peut être focalisée sur un dispositif à couplage de charge (CCD) ou un film fluorescence [6].

Il est également possible d'effectuer des expériences de diffraction électronique à zones sélectionnées (SAED). Quand un échantillon cristallin mince est soumis à un faisceau parallèle d'électrons de haute énergie, ces électrons interagissent avec le matériau cristallin et générant une diffraction motif. Le motif est composé de taches qui représentent une famille de plans dans la structure cristalline.

Le mode de transmission par balayage (STEM) combine les principes de la microscopie électronique à transmission et de la microscopie électronique à balayage et permet l'éclairage de plus hautes zones de l'échantillon en balayant un faisceau d'électrons le long de l'échantillon. Cette technique est liée aux méthodes de contraste Z développées par Crewe, Wall, Langmore et Isaacson [8].

2.2.3. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (XEDS ou EDX) est une technique de microanalyse appliquée pour déterminer les compositions élémentaires des catalyseurs, soit la composition moyenne en effectuant une analyse à faible grossissement ou la composition spécifique sur un point déterminé en effectuant des analyses point par point sur des cristaux sélectionnés à grossissement élevé. Cette technique permet dans certains cas d'élucider la distribution spécifique de phases des catalyseurs.

L'EDX détecte les rayons X émis par l'échantillon lorsque ce dernier est excité par un faisceau d'électrons. Ces rayons générés suivent un processus en deux étapes. Tout d'abord, l'énergie transférée à l'électron atomique le fait tomber, laissant derrière lui un trou. Par la suite, sa position est remplie par un autre électron d'une couche énergétique supérieure. Au fur et à mesure que l'électron se déplace, une différence d'énergie peut être libérée sous forme de rayons X. L'énergie de ces rayons X émis est caractéristique de chaque élément, permettant ainsi de détecter et de quantifier la concentration des espèces métalliques dans les catalyseurs.

2.2.4. La spectrométrie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est généralement considérée comme une technique clé pour la caractérisation et l'analyse de surface des matériaux solides. Cette technique fournit une analyse élémentaire totale à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium [9]. Des informations sur les liaisons chimiques sont également fournies.

Des mesures de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été effectuées pour étudier la nature chimique de la surface des catalyseurs. Les analyses XPS ont été réalisées dans un spectromètre SPECS équipé d'un détecteur Phoibos 150 MCD-9. En général, les mesures sont effectuées en utilisant une source de rayons X Al K α non chromatique (1486,6 eV). Les spectres ont été enregistrés en utilisant une énergie de passe de catalyseur de 50 eV, une radiographie puissance de 100W et une pression de 10⁻⁹ mbar. Le traitement des spectres a été réalisé à l'aide du logiciel CASA. Les énergies de liaison (BE) ont été référencées à C 1s à 284,5 eV.

XPS connue sous le nom de spectroscopie d'électron a suscité un grand intérêt pour la science de la catalyse. Cette technique est basée sur l'effet photoélectrique (c.-à-d. un échantillon irradié aux rayons X émet des photoélectrons). L'analyse de surface est accomplie en irradiant l'échantillon avec des rayons X monoénergétique (généralement Al K α 1486,6 eV; ou Mg K α 1253,6 eV). Ces photons ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de 1-10 nm. Lorsqu'un atome absorbe un photon d'énergie $h\nu$, il émet un électron de cœur ou de valence d'énergie de liaison (BE) (**Figure 2.3**).

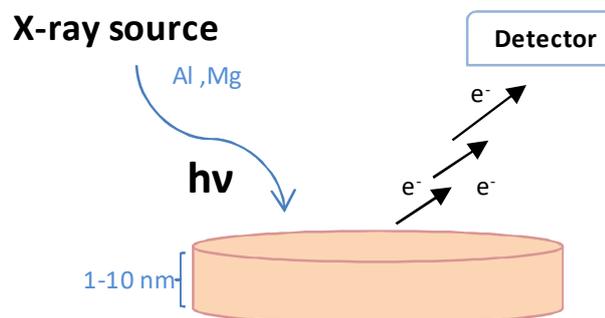


Figure 2.3 : Schéma représentatif de la spectroscopie photoélectronique à rayons X [10].

Cette énergie est caractéristique de chaque élément dans le tableau périodique. Cependant, il est possible de calculer BE par contrôle de l'énergie cinétique des photoélectrons émis selon l'équation 2.3 [11].

$$BE = h\nu - E_k - \phi \quad (2.3)$$

BE est l'énergie de liaison des électrons émis, $h\nu$ est l'énergie des photons incidents (rayons X), E_k est l'énergie cinétique des photoélectrons émis et ϕ est la fonction de travail de l'appareil.

L'énergie de liaison des électrons peut être considérée comme la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final après que le photoélectron quitte l'atome, ces énergies de liaisons électronique peuvent varier considérablement en raison de: i) l'état d'oxydation de l'élément, ou ii) l'environnement chimique. Ainsi, une espèce métallique dans un environnement chimique différent donnera lieu à différents déplacements chimiques. L'étude de ces déplacements permet de déterminer le degré d'oxydation de l'élément et par conséquent sa nature chimique.

En général, l'énergie de liaison augmente avec l'état d'oxydation (les électrons sont plus attirés par le noyau). Les électrons attracteurs favoriseront des énergies de liaisons élevées, tandis que les électrons donneurs suivent une tendance opposée (déplacement des signaux vers une énergie de liaison plus faible). L'étude de ces déplacements permet de déterminer le degré d'oxydation de l'élément et par conséquent sa nature chimique.

2.2.5. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est, dans de nombreux cas, complémentaire à la spectroscopie infrarouge. La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier les modes de vibrations caractéristiques des espèces, présents dans nos catalyseurs. Les spectres ont été enregistrés dans un spectromètre inVia de Renishaw équipé avec un microscope Olympus et un laser Renishaw HPNIR. Les longueurs d'ondes utilisées étaient de 514 et 325 nm.

La spectroscopie Raman est basée sur l'analyse du rayonnement inélastique dispersée par les molécules ou les solides (contrairement à la spectroscopie FTIR, où les échantillons absorbent des photons avec une énergie spécifique à un mode vibratoire) lorsqu'ils sont irradiés par un faisceau de rayonnement électromagnétique

monochromatique dans le domaine de la lumière UV-visible. La plupart des photons subissent une dispersion élastique c'est-à-dire que lorsque le photon incident interagit avec une molécule dans un état fondamental. La molécule absorbe l'énergie et passe à un niveau momentané d'énergie supérieure, mais instable. La molécule excitée se détend immédiatement. Ceci peut se produire de deux façons : i) retour à l'état fondamental ou un état d'énergie différent, si la molécule retourne à son état fondamental, le photon dispersé aura la même énergie que le photon incident (dispersion Rayleigh); ii) si la molécule passe à un niveau d'énergie supérieur, l'énergie libérée sera inférieure à l'énergie absorbée, on observe par conséquent une augmentation de la longueur d'onde et une diminution de la fréquence de rayonnement (dispersion Stokes). Si au contraire la molécule finit à un niveau énergétique inférieur, on libère plus d'énergie. Dans ce cas on aura une diminution de la longueur d'onde et une augmentation de la fréquence de rayonnement (dispersion anti - Stokes).

La spectroscopie Raman permet d'observer les modes vibratoires dans lesquels un changement de polarisabilité existe, c.-à-d les vibrations dans lesquelles les molécules changent de forme et c'est ce qui rend cette technique complémentaire à la spectroscopie IR (spécialement pour les molécules hautement symétriques qui ne montrent aucun signal dans l'infrarouge). Cependant, le Raman est une technique beaucoup moins sensible que le FTIR en raison de la présence du phénomène de fluorescence, ce qui rend la distinction des faibles signaux très difficile. Néanmoins, cette technique montre habituellement un nombre de bandes inférieur à celui de FTIR ce qui rend leur interprétation plus facile [12].

La spectroscopie Raman est une technique très importante pour la caractérisation des matériaux spécialement les oxydes de métaux de transition. La gamme de spectre est comprise entre 200 et 1500 cm^{-1} pour l'oxyde de nickel.

2.2.6. Adsorption d'azote (N_2)

Les propriétés texturales des catalyseurs synthétisés ont été déterminées par physisorption d'azote. Les isothermes d'adsorption N_2 ont été collectées au moyen d'un instrument Micromeritics ASAP 2000. Environ 200-250 mg de l'échantillon ont été dégazés sous vide à 300°C avant l'adsorption. Il est important d'éliminer les gaz et les vapeurs qui peuvent être adsorbés sur la surface avant le traitement. Si le dégazage n'est pas atteint, les valeurs mesurées peuvent être faibles et/ou erronées car une zone

indéterminée de la surface peut être recouverte de molécules des gaz ou vapeurs préalablement adsorbés. Les expériences ont été effectuées dans une plage de pression relative (p/p_0) allant de 0.03 à 0.5 et à 77 K.

Les surfaces spécifiques des échantillons ont été calculées à partir de la méthode Brunauer Emmet et Teller (BET) et l'équation 2.4 [13]. Cette technique est basée sur l'adsorption des molécules d'azote à une température bien déterminée à la surface d'un solide [13]. La surface est mieux décrite comme la surface externe d'un objet solide y compris la surface attribuable aux pores. L'adsorption de gaz fournit un grand avantage car de nombreux modèles classiques de mesure et de caractérisation des particules ne prennent pas en compte la porosité [14].

Brunauer a classé les isothermes d'adsorption des gaz sur les solides en cinq types, chacune d'elles correspond à un comportement d'adsorption bien défini.

$$\boxed{\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)}} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (2.4)$$

V représente le volume de gaz adsorbé, V_m est le volume de gaz correspondant à une monocouche, P/P_0 est la pression relative (P_0 : pression de saturation, P : pression à l'équilibre) et C est la constante BET.

Une fois que le volume de gaz nécessaire pour obtenir la monocouche (V_m) est déterminé (par une simple régression linéaire de l'équation 2.4), la surface spécifique des catalyseurs a été calculée à l'aide de l'équation 2.5.

$$S_{BET} = \eta_m N_A \sigma \quad (2.5)$$

η_m est le nombre de moles de N_2 correspondant à la monocouche, N_A est le nombre d'Avogadro et σ est la section transversale de l'adsorbat (0,162 nm² pour la molécule d'azote).

D'autre part, le volume poreux et la distribution de la taille des pores ont été estimés par la méthode de Barrett Joyner-Halenda (BJH) basée sur l'équation de Kelvin [15]. De manière brève, la méthode BJH est la première dérivée du volume adsorbé cumulé. La procédure consiste en le calcul du rayon des pores (r) dérivée de l'équation de

Kelvin et la représentation de dV/dr en fonction de r (ou diamètre des pores). Cela donne une estimation de la distribution de la taille et des volumes cumulés dans une taille de pore sélectionnée.

2.2.7. La réduction en température programmée (TPR-H₂)

La TPR est une technique utilisée principalement pour caractériser chimiquement les catalyseurs métalliques. Au cours de la TPR, un mélange gazeux contenant de l'hydrogène en continu perfuse le lit du catalyseur tandis que la température du lit est augmentée linéairement avec le temps. Le profil TPR est obtenu en mesurant la consommation d'hydrogène en fonction de la température [16]. L'utilisation de tels profils fournit des informations sur la nature chimique et de l'environnement du catalyseur. De plus, la zone sous le pic TPR reflète la concentration des composants réduits présents.

Les expériences H₂-TPR ont été effectuées dans un Micromeritics Autochem 2910 équipé d'un détecteur de conductivité (TCD). Environ 100 mg d'échantillon ont été exposés à un flux gazeux réducteur constitué d'un mélange de 10 % H₂ dans de l'Argon (débit de 50 ml min⁻¹). L'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à 800 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C min⁻¹.

Les expériences TPR peuvent être très utiles pour traiter l'oxydation partielle des catalyseurs. En ce sens, il est possible de sonder les espèces cationiques détectées, car ils présentent des prises d'hydrogène (H₂ uptakes) à des températures spécifiques. On note que les espèces cationiques faiblement réductibles présentent des consommations d'hydrogène plus élevées à des températures plus élevées que les espèces cationiques fortement réductibles. Par exemple, le tungstène W⁶⁺ présente une consommation d'hydrogène à des températures supérieures au vanadium V^{4+/5+} ou nickel Ni²⁺, puisque ces derniers présentent une activité redox considérable (c'est-à-dire une réductibilité élevée).

2.2.8. La spectroscopie de réflectance diffuse dans la région ultraviolet-visible (RD UV-vis)

La spectroscopie de réflectance diffuse (DR-UV-vis) a été utilisée pour caractériser l'environnement chimique des catalyseurs. Les spectres DR-UV-vis ont été obtenus sur un équipement Cary 5000 de Varian équipé d'une cellule "Praying Mantis" de Harrick.

Le rayonnement ultraviolet-visible comprend la zone du spectre électromagnétique de longueurs d'onde de 200 à 800 nm, approximativement. Les phénomènes dans lesquels l'absorption du rayonnement UV-vis se produit sont généralement liés à l'excitation des électrons de liaison [17]. L'électron excité passe donc d'un niveau énergétique à un autre niveau d'énergie supérieure.

La spectroscopie DR est liée à la spectroscopie UV- vis, dans la mesure où ces deux techniques utilisent la lumière visible pour exciter les électrons de valence vers des orbitaux vides d'énergie supérieure. La différence entre ces techniques est qu'en spectroscopie UV -vis, on mesure le changement relatif de la transmission de la lumière lorsqu'elle passe à travers une solution, alors qu'en réflectance diffuse, on mesure le changement relatif de la quantité de lumière réfléchi sur une surface.

Comme la lumière ne peut pas pénétrer dans les échantillons opaques (solides), elle est réfléchi sur la surface dans différentes directions et est appelée "réflexion diffuse". Les rayonnements électromagnétiques réfléchis par la surface sont recueillis et analysés. Un spectre de réflectance est généralement obtenu en fonction de la fréquence (en nombre d'ondes, cm^{-1} ou de longueur d'onde, nm) [18]. Cette technique nous permet d'identifier la présence d'espèces de nickel avec différents états d'oxydation. Le NiO non supporté présente deux bandes à 715 et 377 nm, [18-22]. De plus, une légère bande est observée à 510 nm, liée au transfert de charge dans NiO [23,24].

D'autre part, les valeurs de la bande interdite E_g ont été obtenues en extrapolant la région ajustée linéaire à $[F(R(\infty))h\nu]^2 = 0$ dans le graphique de $[F(R(\infty))h\nu]^2$ par rapport à $h\nu$ (les informations complémentaires sont dans l'annexe).

2.3. Déshydrogénation oxydante de l'éthane (ODH)

2.3.1. Description du montage expérimental

Les essais catalytiques de la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène ont été effectués en régime permanent dans un réacteur en quartz à lit fixe (d.i. 20 mm, longueur 400 mm) à des températures comprises entre 300-500°C. Le mélange réactionnel est constitué d'éthane/O₂/He avec un rapport molaire de 3/1/26. Le débit total et la masse du catalyseur utilisé ont été modifiés afin d'obtenir plusieurs temps de contact.

- ✚ Masse du catalyseur allant de 0.1 à 1g (la granulométrie des particules de catalyseur utilisée est de 0,3–0,5 nm).
- ✚ Débit total de 25 à 100 ml/min.

Les réactifs et les produits de la réaction ont été analysés au moyen de chromatographie en phase gazeuse (CPG) en ligne avec un système de deux colonnes garnies: i) tamis moléculaire (3m de longueur), ii) Porapak Q (3m de longueur) (**Fig. 2.4**). Les principaux produits obtenus de la réaction sont l'éthylène et le CO₂.

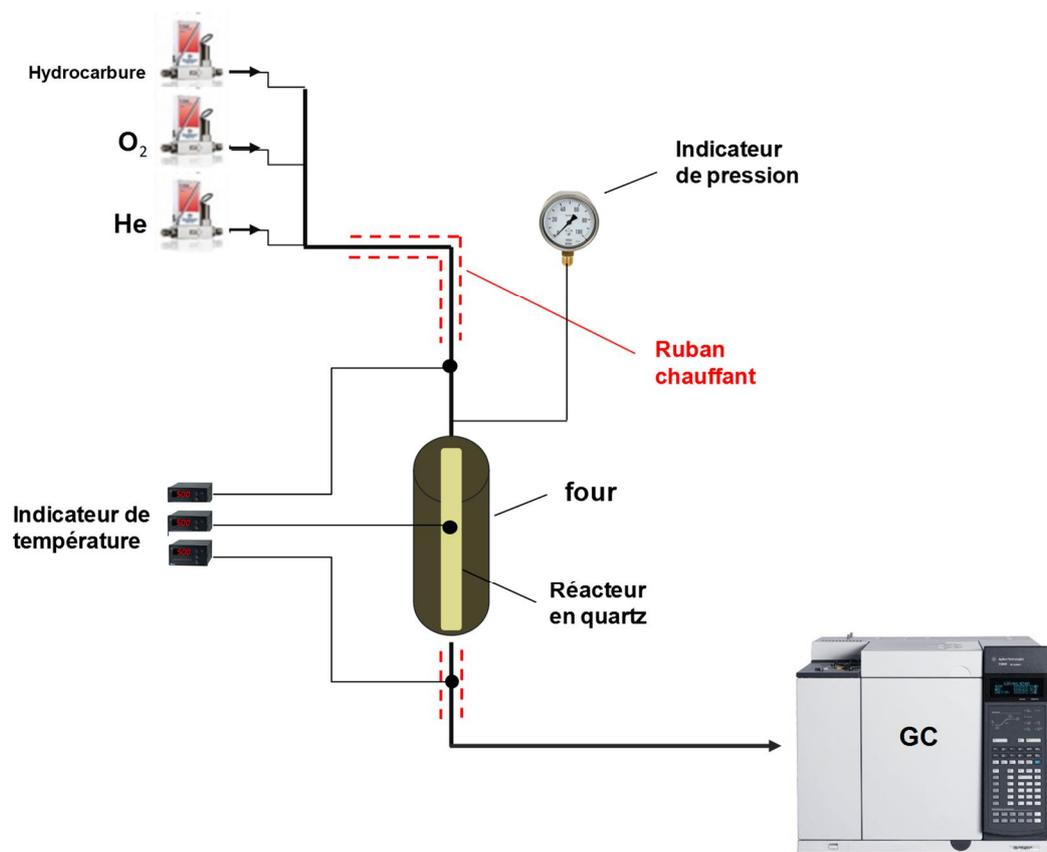


Figure 2.4. Schéma du dispositif expérimental des tests catalytiques pour l'ODH de l'éthane.

Le système réactionnel que nous avons utilisé pour nos tests catalytiques possède trois parties différentes (**Fig. 2.4**). La première partie est l'alimentation, qui se comporte de trois contrôleurs de flux, pour l'oxygène, l'azote et l'éthane. La seconde partie est la

section de réaction ou le réacteur est mis dans un four en céramique avec un régulateur de température et la troisième partie du système est la section d'analyse dans laquelle le flux gazeux à la sortie est connecté à un chromatographe en phase gazeuse où les différents produits et réactifs sont analysés toutes les 30 minutes.

Les étapes de réaction sont décrites comme suit :

1. Une quantité désirée de catalyseur est chargée dans le réacteur (le catalyseur est précédemment 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).
2. Les débits des gaz à alimenter sont ajustés et passent par le système.
3. Le four est allumé et est réglé à environ 180°C. Une fois le régime permanent atteint, la température du four est augmentée lentement pour atteindre différentes températures de réaction. Il est nécessaire qu'elle soit stable avant l'analyse.
4. Le courant gazeux est analysé en ligne avec la chromatographie en phase gazeuse.

2.3.2. Calcul de la conversion, sélectivité, rendement activité catalytique et vitesse de formation

La conversion X_j d'un composé j, est définie comme le nombre de moles de composé i ayant réagi par mole de chaque composé présent initialement :

$$X_i = \frac{\sum \text{produits} \frac{A_i}{F_{ij}} \times \frac{\omega_i}{\omega_j}}{A_i + \sum \text{produits} \frac{A_i}{F_{ij}} \times \frac{\omega_i}{\omega_j}} \quad (2.6)$$

La Sélectivité S_{ij} d'un produit i par rapport au réactif j, est définie comme la proportion du réactif j ayant réagi et à donné le produit i :

$$S_{ij} = \frac{\frac{A_i}{F_{ij}} \times \frac{\omega_i}{\omega_j}}{\sum \text{produits} \frac{A_i}{F_{ij}} \times \frac{\omega_i}{\omega_j}} \quad (2.7)$$

Le **rendement** est défini comme la proportion initiale de réactif j qui a été convertie en produit i. Il peut être calculé en multipliant la conversion du réactif j par la sélectivité du produit i :

$$R_{ij} = X_i \times S_{ij} \quad (2.8)$$

Activité catalytique

$$A_t = \text{Conversion} / (W/F \times 100) \quad (2.9)$$

La vitesse de formation de l'éthylène

$$V_{\text{éthylène}} = \text{rendement} / (W/F \times 100) \quad (2.10)$$

j : réactif et **i** produit de la réaction.

A_i: aire du pic chromatographique du composé i.

ω: le nombre d'atomes de carbone du composé.

F_{ij}: facteur de réponse du composé i.

W/F : temps de contact en $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}_{\text{C}_2}^{-1}$

References

- [1] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, John Wiley & Sons Ltd. (2007).
- [2] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, examples and solved problems*, Springer, Berlin Heidelberg (2011).
- [3] A. Ali, *Failure Analysis and Prevention*, Book, IntechOpen, (2017).
- [4] A. Bijelic, A. Rompel, Polyoxometalates : more than a phasing tool in protein crystallography, *ChemTexts*, 4 (2018) 10.
- [5] PANalytical, *The Analytical X-ray, Brochure on X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction*.
- [6] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy*, Springer, (1997).
- [7] B. Imelik, J.C. Vedrine, *Catalyst Characterization - Physical Techniques for Solid Materials*, New York, NY, Springer (1994).
- [8] M.M.J. Treacy and S.B. Rice, Catalyst particle sizes from Rutherford scattered intensities, *Journal of Microscopy*, 156 (1989) 211.
- [9] J.D. Andrade, *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*, Springer (1985), Boston, MA; https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8610-0_5.
- [10] L.H. Yahia, L.K. Mireles, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF SIMS), *Characterization of Polymeric Biomaterials*, (2017) 83-97.
- [11] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [12] I.E. Wachs, Infrared spectroscopy of supported metal oxide catalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 105 (1995) 143-149.
- [13] M. Naderi, Chapter Fourteen- Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET), *Progress in Filtration and Separation*, (2015) 585-608.
- [14] W. Huang, W.-X. Li, Surface and interface design for heterogeneous catalysis, *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (2019) 523-536.

- [15] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications, Elsevier Science, 2nd edition (2013).
- [16] Y.-J. Huang, J. Xue, J.A. Schwarz, Analysis of temperature-programmed reduction profiles from metal-supported catalysts, *Journal of Catalysis*, 111(1988) 59-66.
- [17] D. A. Skoog, F.J. Holler, T. Nieman, M.C. Martin Gomez, Principios de Analisis Instrumental, 5ta Edición, McGraw-Hill Interamericana de España (2001).
- [18] E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 159-171.
- [19] L. Smolakova, M. Kout, E. Koudelkova, L. Capek, Effect of Calcination Temperature on the Structure and Catalytic Performance of the Ni/Al₂O₃ and Ni-Ce/Al₂O₃ Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 12730-12740.
- [20] J.L. Park, K.A. Canizales, M.D. Argyle, B.F. Woodfield, K.J. Stowers, The effects of doping alumina with silica in alumina-supported NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane, *Microporous Mesoporous Materials*, 293 (2020) 109799.
- [21] F. Iova, At.h. Trutia, On the structure of the NiO-Al₂O₃ systems, studied by diffuse reflectance spectroscopy, *Optical Materials*, 13 (2000) 455-458.
- [22] J.S. Yoon, M.B. Park, Y. Kim, D.W. Hwang, H.-J. Chae, Effect of Metal oxide support Interaction on Ethylene Oligomerization over Nickel Oxide/Silica-Alumina Catalysts, *Catalysts*, 9 (2019) 933.
- [23] S. He, X. Zheng, L. Mo, W. Yu, H. Wang, Y. Luo, Characterization and catalytic properties of Ni/SiO₂ catalysts prepared with nickel citrate as precursor, *Materials Research Bulletin*, 49 (2014) 108-113.
- [24] E. Rodriguez-Castellon, D. Delgado, A. Dejoz, I. Vázquez, S. Agouram, J.A. Cecilia, B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, Enhanced NiO dispersion on a high surface pillared

heterostructure covered by niobium leads to an optimal behavior in the ODH of ethane, *Chemistry- A European Journal*, 26 (2020) 9371-9381.

Chapitre 3

Performances catalytiques des catalyseurs massiques NiO dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane : influence de la méthode de préparation du catalyseur

3.1. Introduction

Dans le présent chapitre, nous présentons les résultats des caractérisations physico-chimiques des catalyseurs massiques NiO préparés sous différentes conditions ainsi que les résultats des tests catalytiques de déshydrogénation oxydative de l'éthane. Les principales caractéristiques physicochimiques des échantillons sélectionnés sont présentées dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1. Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs NiO

Catalyseur	Rapport Oxalate/Ni	Paramètre du réseau par TEM	Taille moyenne des particules par XRD (nm)	Surface spécifique (m^2g^{-1})
Ni-0-350	0	0.419	11.9	70
Ni-1-350	1.0	0.416	7.0	70
Ni-3-350	3.0	0.416	5.0	74
Ni-0-500	0	0.417	21.5	11
Ni-1-500	1.0	0.416	17.0	23
Ni-3-500	3.0	0.416	17.4	24

^{a)}Rapport molaire acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse ; ^{b)} déterminé par l'équation de Scherrer de la Fig. 4.1.

3.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs NiO

3.2.1. La diffraction des rayons X (XRD)

La **Figure 3.1** montre les profils XRD des catalyseurs NiO non dopés calcinés à 350 (**Fig. 3.1a**) et à 500°C (**Fig. 3.1b**). Dans tous les cas, les spectres XRD montrent des

lignes de diffraction à $2\theta = 37.10^\circ$, 43.30° , 62.86° , 76.50° et 79.22° caractéristiques du NiO massif (JCPDS:78-0643), cubique à faces centrées (fcc) phase NiO. Les pics les plus intenses correspondent au plan (111), (200) et (220) de NiO (JCPDS: 78-0643). La présence de phases partiellement (Ni_2O_3) ou totalement réduites (Ni^0) n'a pas été détectée. Comme on peut le voir, tous les échantillons présentent six pics intenses. Ces pics ont été considérés pour appliquer l'équation de Scherrer [1]. Cependant, en fonction de la température de calcination et de la quantité de l'acide oxalique utilisée dans la préparation, des changements dans l'intensité et dans la largeur des pics de diffraction ont été observés.

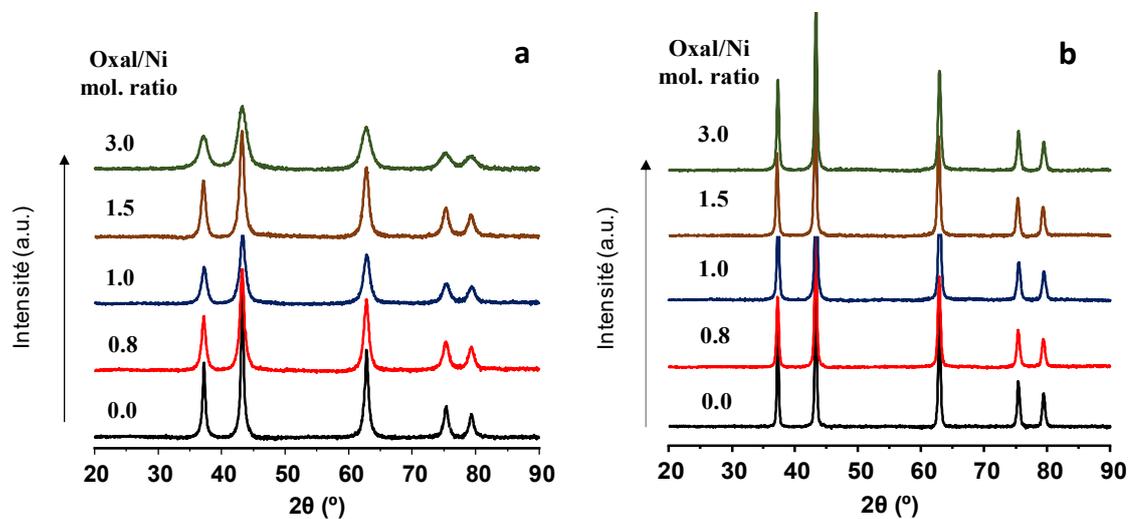


Figure 3.1. Spectres XRD des catalyseurs NiO calcinés à 350°C (a) ou à 500°C (b) avec un rapport molaire acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse de : 0 (noir), 0,8 (rouge), 1 (bleu), 1,5 (rose) et 3 (vert).

Selon les spectres de diffraction des rayons X, des différences intéressantes en termes de cristallinité sont observées (**Figure 3.2**).

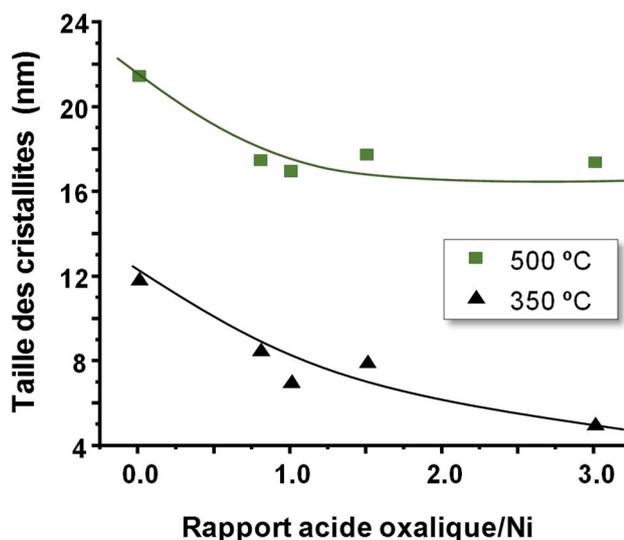


Figure 3.2. Variation de la taille moyenne des cristallites déterminée par XRD avec le rapport acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse, dans des échantillons finalement calcinés à 350°C (▲) ou 500°C (■).

L'intensité des pics augmente à mesure que la température de calcination augmente, ce qui pourrait être lié à une meilleure cristallinité ou à une taille des cristaux de NiO plus élevée. Ainsi, une augmentation de la taille des cristaux a été clairement mise en évidence avec l'augmentation de la température de calcination qui pourrait être liée à une forte agglomération des particules de NiO (Voir plus de détails dans la section 4.2.4).

Les échantillons traités thermiquement à 500 °C présentent des pics de Bragg étroits, ce qui signifie que des cristallites relativement grosses se sont formées. Selon l'équation de Scherrer, une taille moyenne des cristallites de NiO, qui varie de 22 nm dans le catalyseur préparé sans acide oxalique dans le gel de synthèse à environ 17 nm dans les catalyseurs préparés avec de l'acide oxalique dans le gel de synthèse, a été déterminée (**Tableau 3.1**). Comme mentionné précédemment, la diminution de la température de calcination à 350°C conduit à un élargissement des pics de Bragg, ce qui signifie une cristallinité plus faible avec des cristallites de NiO de plus petite taille. La taille moyenne des cristallites de NiO d'environ 12 nm dans le catalyseur préparé sans acide oxalique a diminué jusqu'à 7-8 nm pour les catalyseurs avec une utilisation modérée d'acide oxalique (rapport molaire acide oxalique/Ni de 0,8 à 1,5). Finalement, l'utilisation de quantités plus élevées d'acide oxalique a entraîné une diminution supplémentaire de la taille moyenne, puisque l'échantillon **NiO-3-350** présente une taille moyenne des cristallites de NiO

d'environ 5 nm. Compte tenu de la surface spécifique des catalyseurs les tailles des cristallites déterminées suivent la tendance attendue.

3.2.2. La spectroscopie Raman

Afin de faire une distinction entre la cristallinité et la taille des cristaux des catalyseurs, les échantillons calcinés ont été étudiés par Raman visible en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 512 nm, **Fig. 3.3A** et UV Raman en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 325 nm, **Fig. 3.3B**, dans le but d'élucider l'interaction spin-phonon dans ces matériaux.

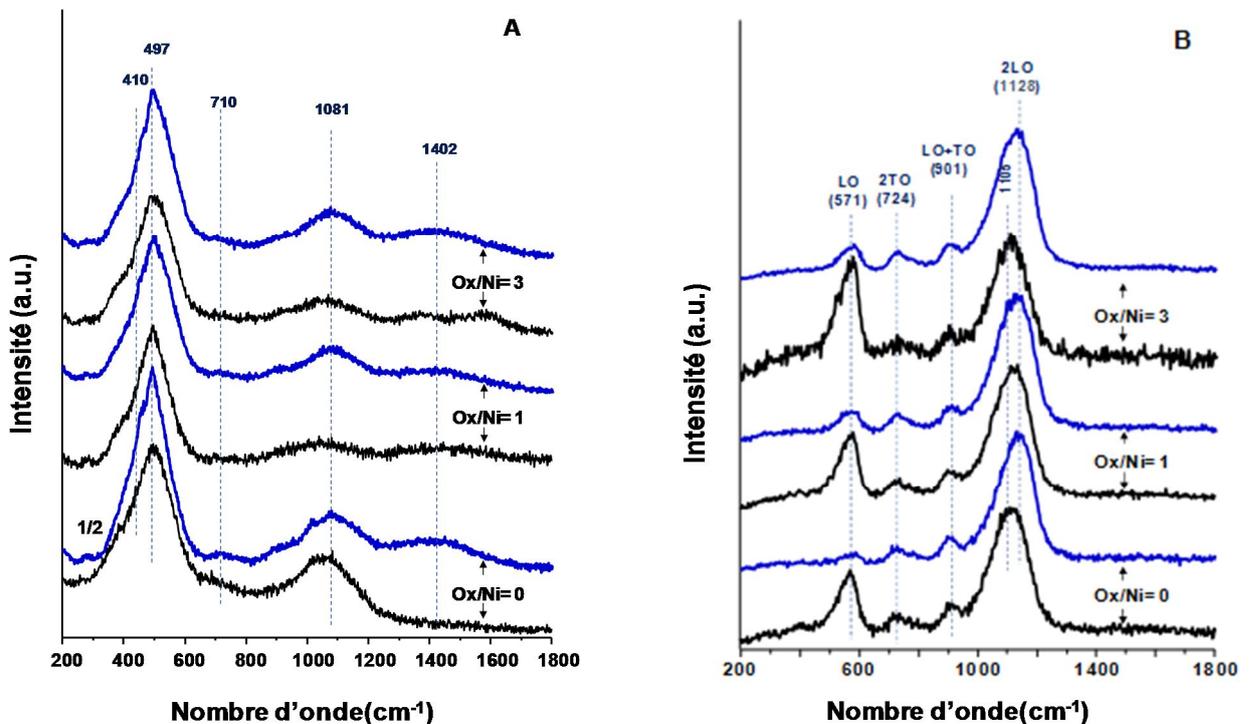


Figure 3.3. Spectres Raman visible, 514 nm (A), et UV Raman, 325 nm (B), des catalyseurs NiO calcinés à 350°C (noir) et 500°C (bleu), avec un rapport molaire Oxalate/Ni dans le gel de synthèse de: 0, 1 ou 3.

Les spectres Raman des catalyseurs, utilisant un laser à 514 nm (**Fig. 3.3A**), présentent des bandes principales à 462 et 497 cm^{-1} et, en plus de petites bandes larges à 710, 930 et 1081 cm^{-1} . Les deux premières bandes à 462 et 497 cm^{-1} ont été attribuées au mode d'étirement Ni–O lié à une déformation rhomboédrique de la structure ou au Ni–O

non stœchiométrique [2-4]. Les autres bandes à 710, 930 et 1081 cm^{-1} ont été liées aux harmoniques des premières bandes ou à leurs combinaisons [3]. Une petite bande à 1060 cm^{-1} est également observée dans certains cas, elle peut être liée au mode de vibration ν_1 des groupes carbonates [3, 5, 6]. Ceci est en accord avec les résultats précédents sur des échantillons calcinés à des températures supérieures à 400°C [2, 3, 4-6].

De plus, un épaulement a été observé à 410 cm^{-1} , clairement dans les échantillons préparés avec un rapport oxalate/Ni de 3. Ceci qui pourrait être lié à la non-stœchiométrie des catalyseurs et/ou à une concentration plus élevée de lacune en nickel [2,3]. D'autre part, l'apparition de la bande 2-magnon (à environ 1402 cm^{-1}) dans les échantillons calcinés à 500°C (Fig. 3.3A), qui est absente dans les échantillons calcinés à 350°C, peut être attribuée au passage du ferromagnétique aux caractéristiques antiferromagnétiques, dans les catalyseurs NiO calcinés à des températures supérieures à 400°C [7,8]. On remarque aussi que l'intensité des spectres caractéristiques augmente avec la température de calcination, qui peut être liée à la croissance des particules de NiO [6].

La **Figure 3.3B** montre les spectres UV Raman des catalyseurs NiO calcinés à 350°C (noir) et à 500 °C (bleu), afin de suivre et de comprendre l'interaction spin-phonon dans ces catalyseurs [8-10]. Les bandes présentes sont liées à NiO : mode optique longitudinal (LO) à un phonon à environ 571 cm^{-1} (1P) et les modes à deux phonons : 2TO (mode optique transverse) à environ 724 cm^{-1} , TO + LO à environ 901 cm^{-1} et 2LO à environ 1128 cm^{-1} (2P) (1145 cm^{-1} dans les échantillons calcinés à 550 °C), respectivement. [8,9]. Cependant, les bandes les plus intenses sont celles situées à ~571 cm^{-1} (1P LO) et à ~1128 cm^{-1} (2P 2LO). L'intensité de ces bandes (à 571 et 1128 cm^{-1}) évolue en fonction de la composition des catalyseurs (mode opératoire de préparation du catalyseur) et/ou de la température de calcination. De cette manière il a été proposé que l'intensité relative de ces bandes puisse être liée aux caractéristiques structurales et chimiques spécifiques du catalyseur. Ainsi, une augmentation de l'intensité de la bande 2P 2LO (I_{1128}) supérieure à celle de la bande 1P LO (I_{571}) est observée pour les catalyseurs calcinés à 500°C, essentiellement pour les échantillons préparés sans acide oxalique dans le gel de synthèse. Ces résultats pourraient être expliqués en termes des caractéristiques suivantes :

i) une taille plus élevée des cristaux de NiO, ii) la présence d'une faible concentration de défauts [11].

Dans une tendance opposée, l'intensité relative de la bande 1P LO (I_{571}) devient plus prononcée dans le cas des catalyseurs calcinés à 350°C. En effet, les échantillons

calcinés à 350°C et préparés en présence d'acide oxalique dans le gel de synthèse présentent un rapport I_{1128}/I_{571} plus faible à celui obtenu avec les catalyseurs calcinés à 500°C. Ces résultats suggèrent que les échantillons avec de faibles rapports I_{1128}/I_{571} des spectres UV Raman correspondent à des échantillons présentant des particules de NiO de faible taille et/ou la concentration la plus élevée de défauts [10], ces aspects étant principalement liés à la méthode de préparation du catalyseur (présence d'acide dans le gel de synthèse) et/ou à une température de calcination plus basse.

Dans le présent travail, une corrélation claire entre l'intensité relative des bandes à 571 et 1128 cm^{-1} ($I(\text{LO})/I(2\text{LO})$) et la taille des cristallites de NiO déterminée par XRD peut être soulignée (**Figure 3.4**). De cette façon, la taille des cristallites de NiO diminue à mesure que l'intensité relative $I_{\text{LO}}/I_{2\text{LO}}$ augmente.

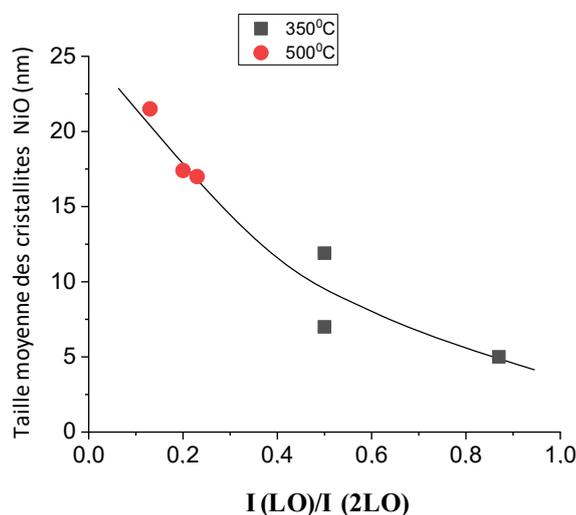


Figure 3.4. Relation entre l'intensité relative des bandes UV Raman LO/2LO et la taille moyenne des cristallites de NiO déterminée par XRD.

Par conséquent, une estimation de la concentration d'oxygène sur-stœchiométrique dans ces catalyseurs n'est pas simple à atteindre selon la spectroscopie UV Raman.

3.2.3. La spectroscopie DR-UV-Vis

Les catalyseurs NiO sélectionnés ont également été caractérisés par spectroscopie UV-vis à réflectance diffuse (DRS). Les spectres DRS des catalyseurs calcinés à 350 et à 500 °C sont illustrés sur la **Figure 3.5**. Aucune différence notable des spectres n'a été

observée dans la zone UV. Cependant, certaines caractéristiques peuvent être observées dans la zone visible.

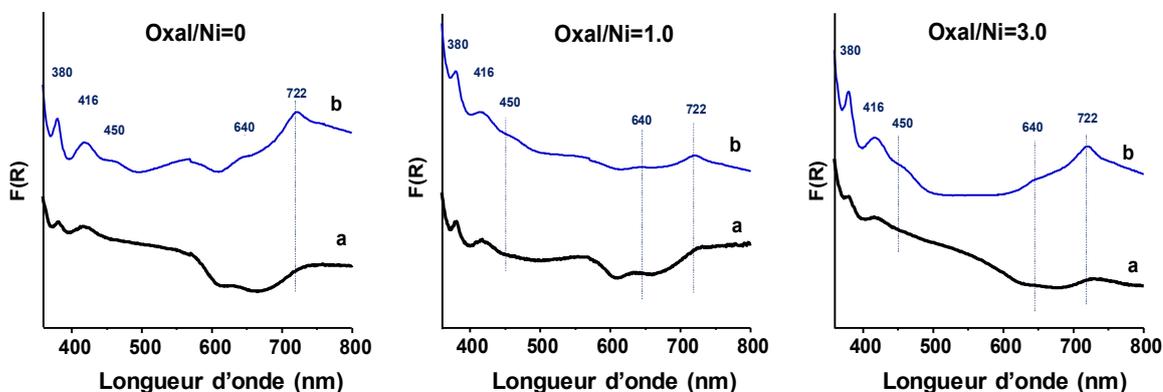


Figure 3.5. Spectres DR-UV-VIS des catalyseurs NiO calcinés à 350°C (noir) et 500°C (bleu), avec un rapport molaire Oxalate/Ni dans le gel de synthèse de: 0, 1 ou 3.

Plusieurs bandes d'absorption ont été observées (à 380, 416, 450, 650 et 722 nm) qui sont typiques au NiO massif [12-15] avec Ni^{2+} dans sa coordination octaédrique. En effet, il est bien connu que le NiO massif présente des bandes à 715, 420 et 377 nm. Ces bandes sont liées à la présence d'espèces Ni^{2+} à coordination octaédrique dans le réseau NiO cubique [12, 14]. De plus, une faible bande à environ 510nm est observée et qui peut être liée au transfert de charge dans les cristaux de NiO [15, 16]. D'autre part, et bien qu'il n'y ait pas de tendance claire, on note une intensité d'absorption plus élevée dans l'intervalle 400-600 nm pour les catalyseurs calcinés à 350°C. Une absorbance de fond élevée pour cette zone a été liée à une concentration élevée d'oxygène non stœchiométrique. Par conséquent, il semble que ces échantillons calcinés à 350°C, et en particulier **NiO-0-350**, présentent la plus grande quantité d'oxygène non stœchiométrique.

3.2.4. Microscopie électronique à transmission (TEM) et microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM)

Une étude détaillée de ces catalyseurs a également été entreprise par TEM et TEM à haute résolution (**Figure 3.6**).

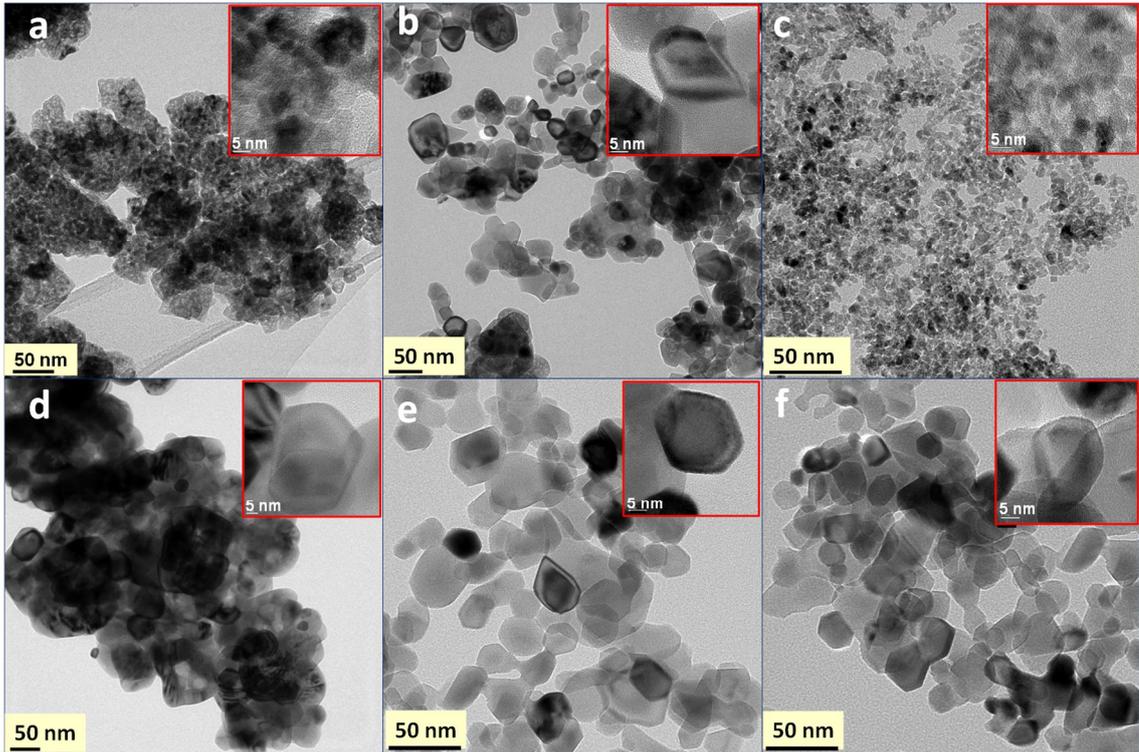


Figure 3.6. Les images TEM et HR-TEM des catalyseurs NiO calcinés à 350°C ou à 500°C: a) Ni-0-350; b) Ni-1-350; c) Ni-3-350; d) Ni-0-500; e) Ni-1-500; f) Ni-3-500.

Les catalyseurs calcinés à 350°C présentent des différences drastiques lors de l'ajout d'acide oxalique au cours de la synthèse. Le catalyseur de référence **NiO-0-350** présente de grosses agglomérations de plusieurs micromètres constituées de particules très poreuses mal définies de taille variable, allant de (50 nm) à (5 nm) particules (Fig. 3.6a). Par ailleurs, l'échantillon **NiO-1-350** présente des particules bien définies avec des tailles comprises entre 5 et 50 nm. Il est intéressant de noter que de petites cavités de l'ordre de 1 à 2 nm sont situées à l'intérieur de ces particules. Dans la **Figure 3.6b**, il a été observé par HR-TEM la présence de quelques particules de 10-15 nm avec de minuscules cavités. Enfin, l'échantillon préparé avec la concentration la plus élevée d'acide oxalique (échantillon **NiO-3-350**) est formé par des particules de petites tailles d'aspect plutôt uniformes (environ 4 nm). De même, sur la **Figure 3.6c**, de petites particules de 3 à 6 nm sont clairement observées en contact étroit les unes avec les autres.

Dans le cas des catalyseurs NiO calcinés à 500°C (Fig.3.6 (d-f)) l'effet de l'acide oxalique est similaire à celui observé pour les catalyseurs calcinés à 350°C. En revanche, à 500°C la porosité et la présence de cavités sont beaucoup plus faibles. Ceci est dû à la diminution de la surface spécifique de NiO. L'échantillon **NiO-0-500** présente de grandes

agglomérations de particules assez grosses sans porosité apparente ainsi que quelques petites nanoparticules de 10 nm et moins (Fig. 3.6d). D'autre part, l'échantillon **NiO-1-500** présente des particules bien définies de taille comprise entre 10 et 30 nm de diamètre sans cavités internes apparentes (Fig. 3.6e). Enfin, l'échantillon **NiO-3-500** montre des particules bien définies et une morphologie similaire mais avec une taille légèrement plus petite que celle des échantillons préparés avec une teneur en acide oxalique plus faible (Fig. 3.6d).

De plus, les modèles SAED démontrent que tous les catalyseurs NiO sont formés de nanoparticules cristallines contenant du Ni, qui peuvent être attribuées sans doute au NiO cubique. Aucun Ni ou Ni₂O₃ métallique n'a été identifié. Une analyse plus approfondie indique que la constante du réseau (lattice parameter) varie de 0,419 nm à 0,416 nm (voir **Tableau 3.1**) et aucun effet clair des paramètres de préparation n'a été observé sur ces valeurs. Cependant, en prenant séparément les deux températures de calcination, une diminution de la constante du réseau a été observée dans les échantillons préparés sans acide oxalique dans le gel de synthèse. La diminution de la taille des particules pourrait expliquer en partie diminution.

3.2.5. La réduction en température programmée (TPR-H2)

La réductibilité des catalyseurs NiO a été étudiée par réduction en température programmée de l'hydrogène. Les résultats TPR-H2 sont présentés de manière comparative sur la **Figure 3.7**.

Les profils TPR-H2 montrent plusieurs pics de réduction, qui peuvent être associés à des espèces de Ni présentant différentes réductibilités. Globalement, le profil de réduction de ces catalyseurs est assez similaire avec une large bande centrée entre 254 et 351°C. Cette large bande qui peut contenir un épaulement pour certains catalyseurs a été liée à la réduction du NiO massif (réseau d'oxygène) [17-19]. On note que, la température d'apparition de cette bande a lieu à des températures similaires quel que soit le catalyseur et que le maximum se déplace vers une température plus basse lorsque la quantité d'acide oxalique utilisée augmente.

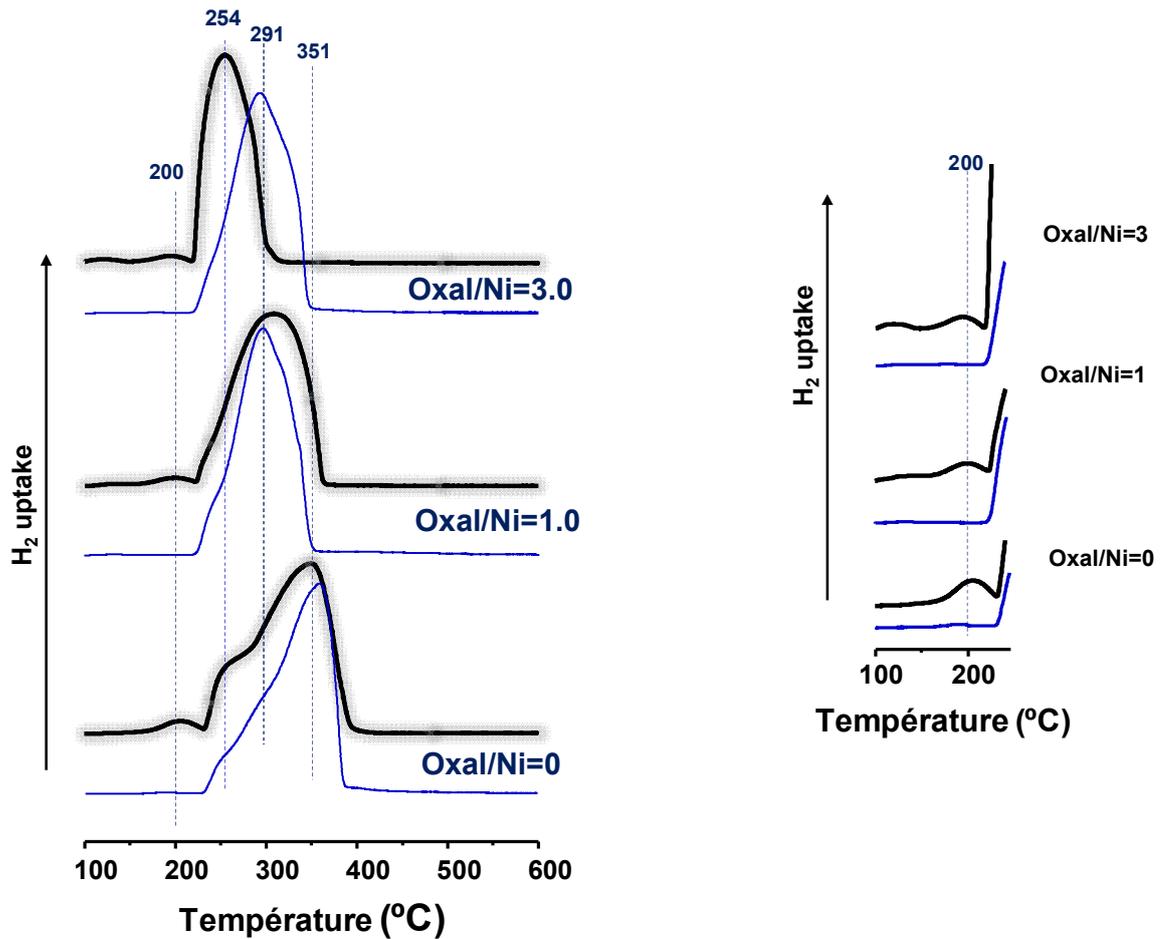


Figure 3.7. Profils TPR-H₂ des catalyseurs NiO préparés avec des rapports oxalate/Ni de 0, 1 ou 3 et calcinés à 350 (noir) ou 500°C (bleu).

De plus, des pics de réduction à basse température (environ 200°C) sont observés. Ils sont liés à la réduction de l'oxygène sur-stœchiométrique, c'est-à-dire les espèces Ni³⁺ [19]. Un agrandissement de la zone autour de 200°C (voir Figure 3.7) montre que la bande de basse température est particulièrement intense dans les échantillons calcinés à 350°C et surtout pour le catalyseur de référence (échantillon **Ni-0-350**). L'utilisation d'acide oxalique dans la synthèse conduit à une diminution de sa hauteur. Cette bande de faible intensité peut également être observée dans l'échantillon de référence calciné à 500°C (échantillon **Ni-0-500**) mais pas dans les autres catalyseurs.

La déshydrogénation oxydante de l'éthane s'effectue par un mécanisme redox [17], la partie réduction étant considérée comme une étape limitante à des températures modérées et élevées. En revanche, l'activité catalytique dans cette réaction pourrait être liée

à la réductibilité. De plus, il a été proposé pour certains catalyseurs à base de NiO [2, 3, 16-28] que les sites les plus sélectifs présentent une faible réductibilité.

La consommation d'hydrogène observée lors des expériences TPR dépasse légèrement l'hydrogène nécessaire pour réduire complètement Ni²⁺O en Ni métallique (102-105% de la réaction théorique NiO + H₂ → Ni + H₂O). Cependant, aucune tendance définie concernant la température de calcination ou la présence d'acide oxalique n'a été observée, suggérant que l'erreur expérimentale de la technique ne permet pas de tirer des conclusions précises. Cette consommation d'hydrogène plus élevée pourrait indiquer que ces catalyseurs présentent un excès d'oxygène par rapport au NiO stœchiométrique.

3.2.6. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Pour évaluer d'éventuelles modifications de la nature des espèces de nickel et d'oxygène de surface, les catalyseurs sélectionnés ont été caractérisés par XPS. Les résultats sont affichés sur le **Tableau 3.2** et dans la **Figure 3.8**.

Tableau 3.2. XPS résultats quantitatifs des catalyseurs NiO.

Catalyseur	Ni 2p _{3/2}	O 1s			Ni/O surface
	Sat-I/M.P.	O _I (%)	O _{II} (%)	O _{III} (%)	Rapport At, %
Ni-0-350	1.06	53	36	11	0.62
Ni-1-350	1.13	58	37	5	0.81
Ni-3-350	1.00	53	42	5	0.67
Ni-0-500	0.64	51	31	18	0.46
Ni-1-500	0.75	60	27	13	0.47
Ni-3-500	0.68	54	32	14	0.53

La **Figure 3.8** montre les spectres de niveau Ni 2p_{3/2} pour les catalyseurs calcinés à 350 °C (Fig. 3.8a) et 500 °C (Fig. 3.8b), respectivement.

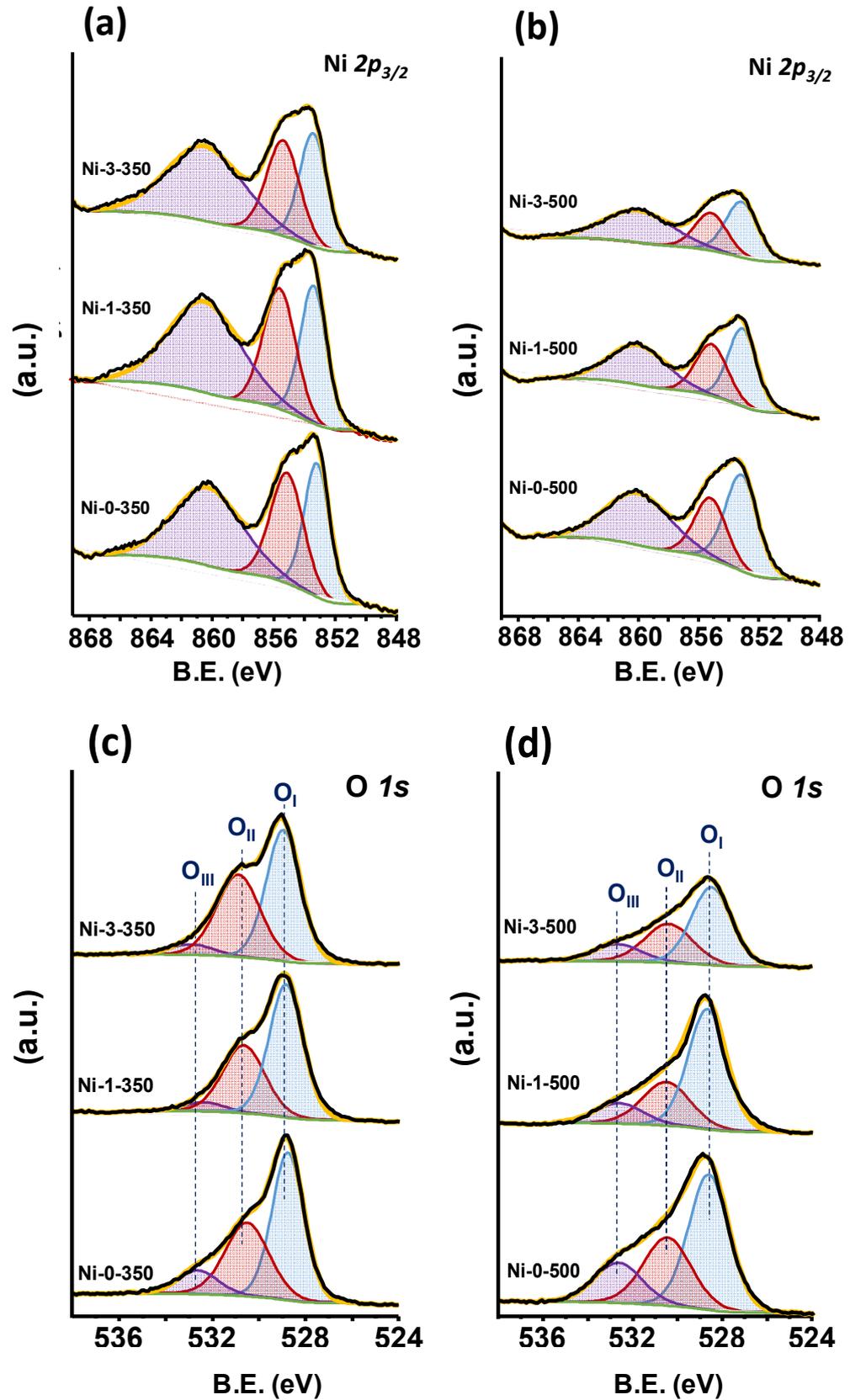


Figure 3.8. Spectres XPS des catalyseurs NiO sélectionnés calcinés à 350 (a et c) ou à 500°C (b et d). Spectre de niveau Ni $2p$ (a et b); Spectre de niveau O $1s$ (c et d).

Tous les spectres montrent les caractéristiques typiques de NiO, affichant un pic principal à 853 eV attribué aux espèces Ni²⁺. Ce pic montre un élargissement de la ligne, généralement considéré comme un nouveau pic qui apparaît à 855 eV (environ 1,5 eV sur le signal), connu sous le nom de satellite I (Sat I). Il est également lié à la présence de multiples défauts dans la structure, à savoir : lacunes Ni²⁺, espèces Ni³⁺ et/ou Ni²⁺-OH et aussi à des atomes de nickel qui ne proviennent pas de l'oxygène lié aux atomes de Ni mais d'unités voisines NiO₆ [17]. En plus du Sat I, on observe un deuxième satellite plus large (Sat 2) à 860.2 eV (2-8 eV sur le pic principal) et qui est généralement attribué au transfert de charge ligand-métal [17,23, 29,30].

Comme on peut le voir et conformément aux résultats de la DRX, des températures de calcination plus basses conduisent à une faible cristallisation du NiO, quelle que soit la quantité d'acide oxalique ajoutée et donc à une présence plus élevée de défauts de nickel (voir Tableau 3.2). Cependant, l'intensité du rapport Sat-I / Pic Principal permet d'obtenir des informations sur les espèces de surface présentes dans les matériaux. En fait, le rapport Sat-I/ Pic principal est très dépendant du nombre de défauts et de la taille des particules de NiO. En ce sens, les catalyseurs traités à 500°C montrent un rapport Sat-I / Pic principal inférieur à celui obtenu pour les catalyseurs traités à 350°C, suggérant qu'un traitement thermique sévère favorise une meilleure cristallisation des catalyseurs. Toutefois, en raison de la nature complexe du système NiO, principalement à cause de sa nature non stœchiométrique et de l'incertitude de l'attribution des bandes Ni, des conclusions précises ne peuvent pas être tirées.

D'autre part, la **Figure 3.8** montre les spectres XPS au niveau O 1s des catalyseurs NiO. Trois contributions principales sont observées à environ 528,6 (O_I), 530,6 (O_{II}) et 532,7 eV (O_{III}) qui peuvent être attribuées aux espèces d'oxygène de surface nucléophiles (O²⁻), à l'oxygène de OH⁻ et à l'oxygène de surface électrophile (tel que O⁻ ou O²⁻ adsorbé), respectivement [31-33]. Le **Tableau 3.2** montre la proportion relative de ces espèces oxygénées. Selon ces résultats, les catalyseurs traités thermiquement à 500°C présentent une concentration similaire d'espèces nucléophiles (51-60%), ceux avec un rapport acide oxalique/Ni de 1 présentant la concentration la plus élevée. De plus, il est clair que le signal correspondant à OH⁻/défauts (O_{II}) est plus intense dans les catalyseurs traités à 350°C au détriment du signal de l'oxygène électrophile (O_{III}).

3.3. Résultats des tests catalytiques dans l'ODH de l'éthane des catalyseurs massiques NiO

Les catalyseurs NiO différemment synthétisés ont été testés dans l'ODH de l'éthane. Les résultats représentatifs sont présentés dans le **Tableau 3.3**. La température de réaction utilisée dans cette étude a été fixée à 300-350°C afin d'avoir une meilleure comparaison des performances catalytiques des catalyseurs dans le but de minimiser l'effet de la température de réaction sur la sélectivité à l'éthylène et la conversion d'éthane. De plus, la température de réaction ne doit pas dépasser 350°C afin de minimiser la modification du catalyseur traité thermiquement à basse température de calcination.

Tableau 3.3. Les résultats catalytiques dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane sur des catalyseurs NiO non modifiés.

Catalyseur	Conversion ethane (%) ^a	Selectivité éthylène (%) ^a	Activité catalytique ^{a,b}	Activité spécifique ^{a,c}	V _{C₂H₄} de formation ^{a,d}	Selectivité éthylène (%) ^e
Ni-0-350	7.0	49.5	513	7.3	239	49
Ni-0.8-350	13.2	66.6	967	n.d	606	68
Ni-1-350	12.6	72.8	922	13.2	633	73
Ni-1.5-350	11.8	66.6	865	n.d	542	69
Ni-3-350	13.7	66.9	1003	13.6	646	69
Ni-0-500	2.0	46.6	146	13.3	65	45
Ni-0.8-500	4.1	59.6	278	n.d	169	58
Ni-1-500	4.2	66.4	307	13.3	192	63
Ni-1.5-500	4.1	60.6	278	n.d	170	60
Ni-3-500	3.2	59.1	235	10.0	147	59

^a C₂/O₂/He : 10/3.3/86.7 rapport molaire, température de réaction = 340°C, W/F = 4 g_{cat} h mol_{C₂}⁻¹; ^b en g_{C₂H₆} kg⁻¹_{cat} h⁻¹; ^c en 10³g_{C₂H₆} m⁻² h⁻¹; ^d en g_{C₂H₄} kg⁻¹_{cat} h⁻¹; ^e à isoconversion d'éthane de 10%, 340°C et différents temps de contact.

Dans tous les cas, les seuls produits de réaction détectés ont été l'éthylène et le CO₂ qui semble être formé directement à partir de l'éthane. Aucun monoxyde de carbone, acide acétique ou autre produit contenant de l'oxygène n'a été identifié lors de la réaction dans tous les catalyseurs testés. Il convient de mentionner que pour la plupart des catalyseurs

NiO, l'éthylène formé présente une très faible réactivité même pour les catalyseurs les moins sélectifs.

Les études catalytiques pour l'ODH de l'éthane de ces échantillons ont conduit à des résultats catalytiques différents bien que pour tous les catalyseurs, une sélectivité élevée à l'éthylène a été observée (**Tableau 3.3**).

L'effet de la température de calcination et l'ajout de l'acide oxalique sur les performances catalytiques des catalyseurs NiO sont présentés sur la **Figure 3.9**.

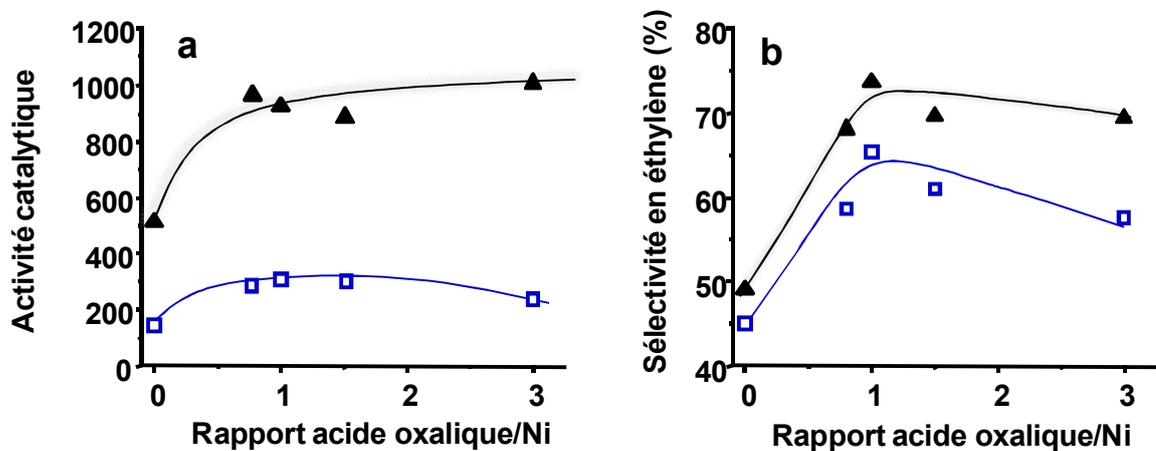


Figure 3.9. Variation de l'activité catalytique en $\text{g}_{\text{C}_2\text{H}_6} \text{kg}^{-1}_{\text{cat}} \text{h}^{-1}$ (a) et de la sélectivité en éthylène à 300°C dans des conditions d'isoconversion (b) avec différents rapports acide oxalique/Ni. Symboles : catalyseurs calcinés à 350°C (▲) ou 500°C (□) Notes : Unités et conditions de réaction comme dans le Tableau 3.3.

Clairement, l'activité catalytique et la sélectivité en éthylène dépendent fortement de la température de calcination et de la quantité d'acide oxalique dans le gel de synthèse. Dans tous les cas, on observe une augmentation des performances en termes à la fois d'activité catalytique et de sélectivité en éthylène. Dans l'ensemble, les catalyseurs les plus actifs sont ceux calcinés à 350°C avec une activité catalytique d'environ 3-4 fois celle des catalyseurs calcinés à 500°C. Le catalyseur **NiO-0-350** présente une activité catalytique de $510 \text{ g}_{\text{C}_2\text{H}_6} \text{kg}^{-1}_{\text{cat}} \text{h}^{-1}$, tandis que le catalyseur **NiO-0-500** présente une activité catalytique remarquablement plus faible ($146 \text{ g}_{\text{C}_2\text{H}_6} \text{kg}^{-1}_{\text{cat}} \text{h}^{-1}$). De plus, quelle que soit la température de calcination, un effet positif de l'ajout d'acide oxalique a été observé. L'ajout d'acide

oxalique augmente la vitesse de réaction pour la conversion d'éthane d'un facteur de 2 (**Figure 3.9a**). Cette augmentation est observée quelle que soit la quantité d'acide oxalique employée, de sorte que le facteur clé de l'activité catalytique est la présence ou l'absence d'acide oxalique plutôt que sa quantité. L'activité catalytique augmente à mesure que la quantité d'acide oxalique augmente. Pour tenir compte des différentes surfaces des échantillons, l'activité des catalyseurs en termes d'activité de surface spécifique a également été calculée. Comme on peut le voir dans le **Tableau 3.3**, l'activité spécifique (activité normalisée par surface) est très similaire pour tous les catalyseurs quelle que soit la quantité d'acide oxalique ou la température de calcination utilisée. Par conséquent, la surface spécifique c'est-à-dire les sites actifs disponibles semble être le facteur déterminant l'activité catalytique.

Le facteur clé à optimiser dans les performances catalytiques pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane est la sélectivité en éthylène. La **Figure 3.9b** montre la variation de la sélectivité en éthylène avec la quantité d'acide oxalique dans des conditions d'isoconversion (10%). Comme on peut le voir, la présence d'acide oxalique dans le gel de synthèse conduit à une augmentation remarquable de la sélectivité en éthylène pour une température de calcination donnée. Les catalyseurs préparés en absence d'acide oxalique présentent une sélectivité en éthylène d'environ 45 à 48 %, alors que ceux préparés en présence d'acide oxalique montrent une sélectivité comprise entre 63 et 75%. Selon les résultats obtenus, les catalyseurs optimaux ont été observés pour un rapport molaire acide oxalique/nickel de 1. Des teneurs inférieures ou supérieures conduisent à des valeurs légèrement moindres. De plus, pour un rapport molaire acide oxalique/nickel fixe, plus la température de calcination est basse, plus la sélectivité en éthylène est élevée.

De plus, étant donné que la réactivité des catalyseurs est différente, nous avons utilisé différents temps de contact afin d'obtenir une courbe comparative de l'évolution de la sélectivité avec la conversion. La **Figure 3.10** montre la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion d'éthane pour les catalyseurs sélectionnés.

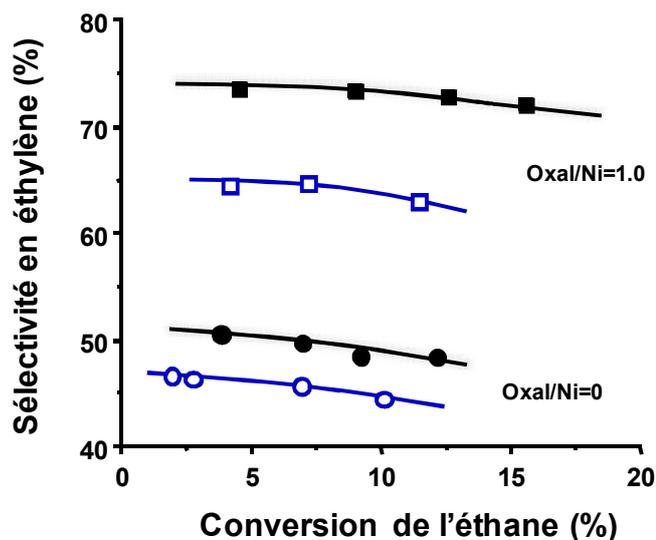


Figure 3.10. Variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane dans l'ODH de l'éthane dans l'intervalle de température 300-340 °C sur des catalyseurs NiO calcinés à 350 °C (●, ■) et à 500 °C (○, □). Catalyseurs: Ni-0-350 (●); Ni-0-500 (○); Ni-1-350 (■); Ni-1-500 (□).

Comme on peut l'observer sur la **Figure 3.10** et le **Tableau 3.3**, tous les catalyseurs NiO présentent une capacité élevée à convertir sélectivement l'éthane en éthylène. Il est à noter que dans la gamme de conversions étudiée jusqu'à 20%, la baisse de la sélectivité en éthylène n'est pas drastique même pour les matériaux les moins sélectifs (NiO-500). Cela signifie que l'oxydation profonde de l'oléfine en oxydes de carbone est limitée. Ce phénomène peut être lié à la faible affinité de l'éthylène avec ces catalyseurs. Le CO₂ obtenu lors de la réaction dans tous les catalyseurs testés, semble être formé directement à partir de l'éthane. De plus, le CO qui est généralement formé par suroxydation d'éthylène [34] n'a pas été détectée. Il est possible que l'absence d'observation du CO soit due à la forte réactivité vis-à-vis de l'oxydation du CO en CO₂, qui peut avoir lieu à des températures remarquablement inférieures que celles utilisées dans nos expériences. En fait, les particules de NiO sont capables d'oxydés le CO, même à température ambiante [23, 35, 36]. On observe que, le catalyseur NiO-1-350 présente la plus grande sélectivité en éthylène, alors que l'échantillon NiO-0-500 est le moins sélectif. La réduction et l'isolement des espèces oxygénées électrophiles provoquées par la présence d'acide oxalique sont probablement responsables de la sélectivité élevée en éthylène de ces matériaux.

3.4. Discussion

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré que le contrôle de la température de calcination et l'ajout de l'acide oxalique à un matériau plutôt non sélectif comme le NiO non modifié (non supporté et non promu) peuvent le transformer en un catalyseur sélectif pour la déshydrogénation oxydative de l'éthane. Une sélectivité en oléfine de 73% à 10% de conversion, ainsi qu'un comportement très stable ont été atteints avec le catalyseur optimal (échantillon NiO-1-350).

Il a également été démontré que plusieurs facteurs influencent les performances catalytiques (plus important la sélectivité en éthylène) des catalyseurs à base de NiO. Des cristallites de NiO de petites tailles semblent être nécessaires pour obtenir une sélectivité élevée en éthylène dans les catalyseurs NiO promus [2, 3, 21-27], bien que dans le cas des catalyseurs supportés cette tendance n'est pas claire [13, 28, 29, 37]. Dans ces cas, la nature du support et l'intensité de l'interaction NiO-support jouent un rôle très important.

La **Figure 3.11** montre l'influence de la taille moyenne des cristallites de NiO sur la sélectivité en éthylène. On peut observer que, pour une température de calcination donnée, ceux ayant la taille la plus faible sont les plus sélectifs.

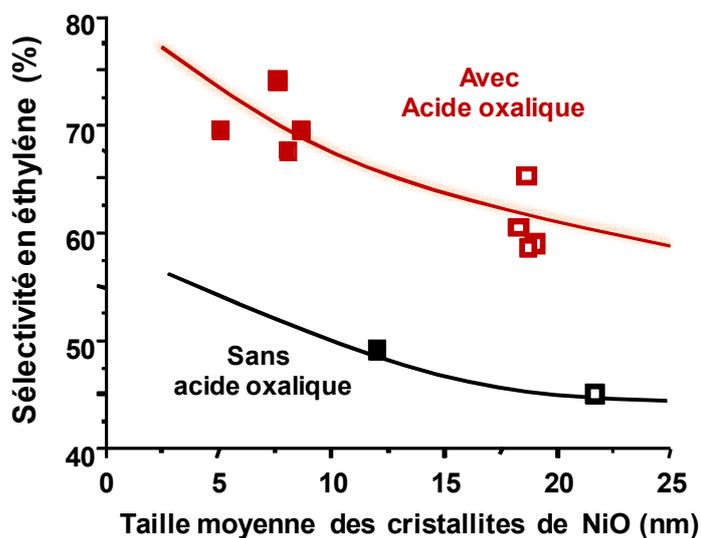


Figure 3.11. Relation entre la taille moyenne des cristallites de NiO et la sélectivité en éthylène. Remarques : taille estimée par XRD (Tableau 4.1) et sélectivité à l'éthylène à 300 °C et conversion d'éthane à 10 % (Tableau 4.3). Symboles : Catalyseurs préparés en présence (rouge) ou en l'absence (noir) d'acide oxalique ; et calcinés à 350 (symboles pleins) ou 500°C (symboles vides).

Cependant, cette tendance n'est pas générale. Par exemple, le catalyseur **NiO-0-350** préparé en absence d'acide oxalique et calciné à 350°C présente une sélectivité inférieure à 50 % avec une taille moyenne de cristallite d'environ 12 nm. Par ailleurs, les catalyseurs préparés avec de l'acide oxalique et calciné à 500°C peuvent atteindre une sélectivité de 66% avec une taille de cristallite d'environ 18 nm. Par conséquent, d'autres facteurs sont impliqués dans l'amélioration des performances des catalyseurs synthétisés en présence d'acide oxalique.

Récemment, Zhao et al. [31] ont étudié des catalyseurs NiO purs traités thermiquement à différentes températures entre 400 et 1000°C et ont observé une corrélation directe entre la quantité d'oxygène non stœchiométrique et la sélectivité en oléfine. Cette observation n'est pas en accord avec celle rapportée précédemment dans différents articles. Les relations entre l'oxygène nucléophile et la formation de produits d'oxydation partielle et de déshydrogénation, et celle entre l'oxygène électrophile et la formation de produits d'oxydation totale ont souvent été proposées [20, 21, 38-40]. L'oxydation électrophile, procède par activation de l'oxygène moléculaire apporté (de l'alimentation) favorisant la formation de produits de craquage et d'oxydes de carbone (l'oxydation totale est fortement favorisée). Inversement, l'oxygène nucléophile a tendance à attaquer les liaisons C-H dans une molécule organique préalablement activée, en maintenant la même taille de l'hydrocarbure. En ce sens, l'oxygène non stœchiométrique est plus électrophile que l'oxygène du réseau, de sorte que l'on pourrait penser que les catalyseurs à forte concentration d'oxygène en excès tendent à transformer l'éthane en oxydes de carbone. En effet, plusieurs auteurs ont démontré que dans des catalyseurs NiO promu, la diminution de la quantité d'oxygène non stœchiométrique conduit à une sélectivité accrue en éthylène [2, 3, 21-26, 41]. De même, une relation inverse entre la sélectivité en oléfine dans les catalyseurs NiO promu avec la conductivité p a été démontrée [2, 41, 42]. En conséquence, les catalyseurs NiO dopé avec des promoteurs à haute valence (⁺⁴ et plus) ont été signalés comme étant les catalyseurs les plus sélectifs pour la formation d'oléfines, mais provoquent également une diminution de l'état d'oxydation moyen de Ni, diminuant ainsi la quantité d'oxygène non stœchiométrique [2, 3, 20-27]. De la même manière, il a été démontré pour des catalyseurs NiO supporté, la sélectivité en éthylène augmente simultanément lorsque le nombre de Ni voisins dans la première (Ni-O) et dans la seconde couche de coordination (Ni-Ni) diminue [28].

L'élimination des espèces électrophiles de surface a également été liée à une formation plus élevée d'éthylène dans les catalyseurs NiO supporté mais aussi dans le cas des catalyseurs NiO dopé par Nb et Ti [31].

La plupart de ces études se sont focalisées sur le NiO promu ou supporté, puisque le NiO en masse non dopé présente généralement de mauvaises performances avec une formation massive de dioxyde de carbone. Dans le présent chapitre, plusieurs catalyseurs NiO pur ont été testés dans l'ODH de l'éthane. Les catalyseurs calcinés à 350°C ont présenté la concentration la plus élevée en oxygène non stœchiométrique cette dernière diminue lorsque la température de calcination augmente [43]. Cependant, les catalyseurs les plus sélectifs sont ceux préparés avec l'acide oxalique et bien que la température de calcination joue un rôle important, elle est perturbée par l'effet de l'utilisation de l'acide oxalique. À noter qu'aucune relation n'a été observée entre la quantité d'oxygène non stœchiométrique et la sélectivité en éthylène.

La **Figure 3.12** présente l'évolution de la conversion de l'éthane et de la sélectivité en éthylène avec le temps pour les catalyseurs **NiO-1-350** et **NiO-1-500**, ainsi que les spectres DR-UV-Vis de ces catalyseurs avant et après utilisation. On peut voir qu'après 9 h de réaction en ligne, les performances catalytiques sont restées invariables, maintenant à la fois la même conversion et la même sélectivité.

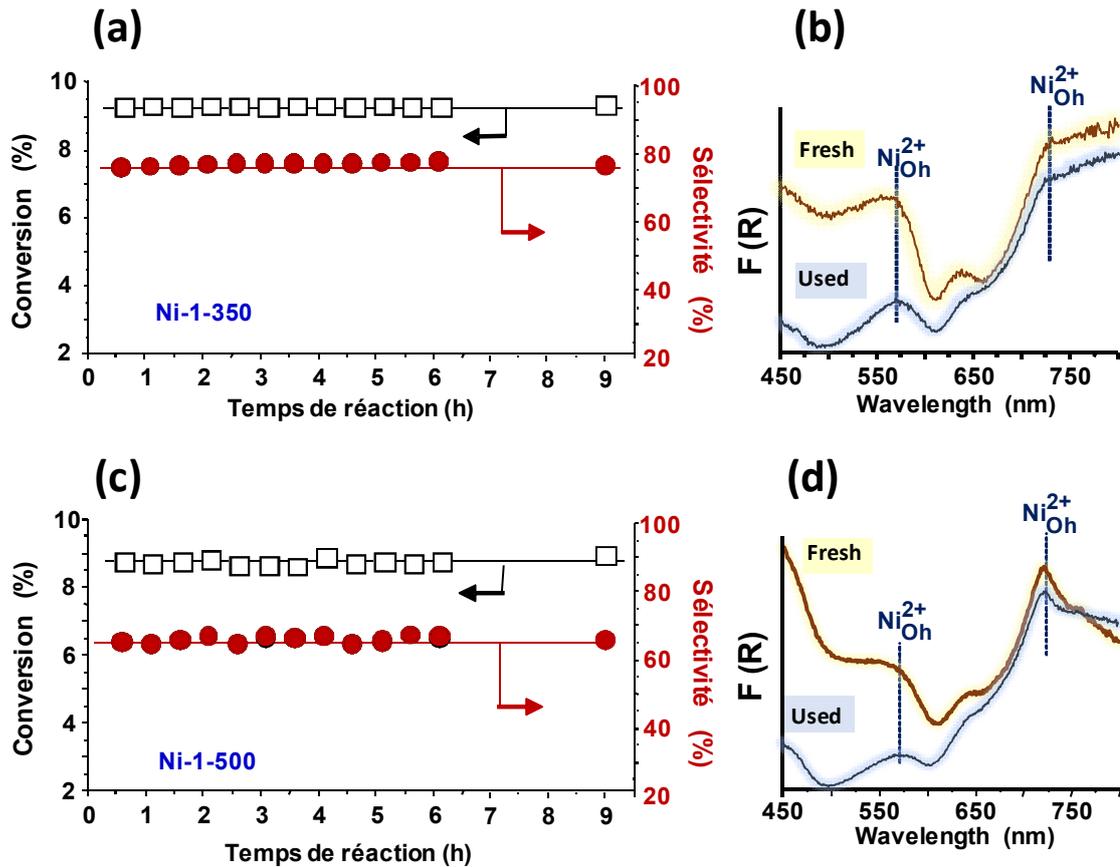


Figure 3.12. Etude de stabilité des catalyseurs NiO-1-350 (a) et NiO-1-500 (c) dans l'ODH de l'éthane. Les spectres DR-UV-Vis des catalyseurs correspondant (b et d) avant et après réaction sont également inclus. Remarques : Température de réaction = 300 °C, W/F = 15 g_{cat} h mol_{C₂}⁻¹ (NiO-1-350) ou 75 g_{cat} h mol_{C₂}⁻¹ (NiO-1-500). Conditions de réaction restantes dans le texte.

Par ailleurs, les spectres DR-UV-Vis des catalyseurs après réaction ont changé par rapport aux catalyseurs avant réaction puisque l'absorbance dans la gamme 450-600 nm qui est qualitativement liée à l'oxygène non stœchiométrique est remarquablement plus faible. Après utilisation dans une atmosphère à l'éthane et à l'oxygène (avec un rapport éthane/O₂ = 3 molaire), les catalyseurs semblent perdre une partie de l'oxygène sur-stœchiométrique. Ceci est en accord avec la diminution de l'excès d'oxygène observée après utilisation dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane utilisant des catalyseurs NiO dopés au Nb [24, 44]. Dans notre cas, la perte d'oxygène en excès n'a pas signifié une perte d'activité catalytique ou de sélectivité à l'éthylène.

La contradiction observée dans différents travaux sur la nécessité de la présence ou non d'oxygène non stœchiométrique peut être due au fait que les espèces électrophiles de l'oxygène ont été rapportées comme étant celles qui activent la molécule d'éthane [45]. Ainsi, ces espèces électrophiles seraient nécessaires à l'activation de l'éthane. Cependant, elles devraient être isolées (et donc présentes en faible concentration) pour éviter la transformation de l'éthane en dioxyde de carbone. Par conséquent, la surface spécifique devrait également jouer un rôle. Des surfaces plus élevées permettraient une plus grande dispersion des espèces électrophiles. Une corrélation générale entre la concentration en oxygène électrophile et la sélectivité en éthylène n'est pas directe et dépendra d'autres facteurs tels que la surface, la présence de promoteurs ou de supports ou encore des différentes morphologies et plans exposés.

Considérant que la bande de réduction à 200 °C des expériences TPR est liée à l'oxygène non stœchiométrique (espèces de type Ni^{3+}), l'étendue de l'isolement des espèces électrophiles pourrait être grossièrement estimée en divisant la surface de cette zone par la surface spécifique de chaque catalyseur. De cette manière, les catalyseurs les plus sélectifs sont ceux qui présentent la concentration en oxygène non stœchiométrique (normalisée par surface) la plus faible, c'est-à-dire que les espèces d'oxygène non stœchiométriques sont plus isolées (**Figure 3.13**).

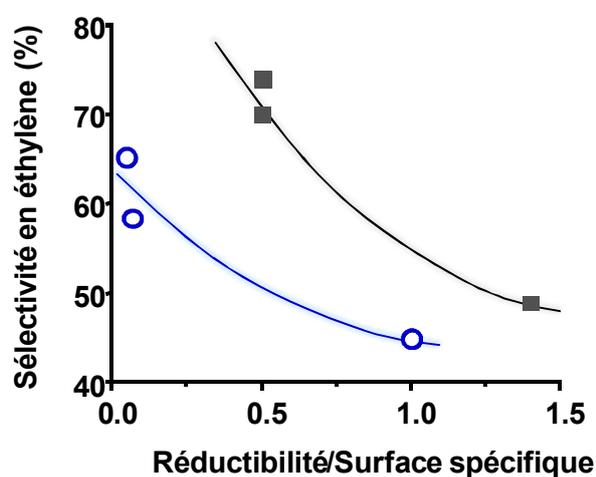


Figure 3.13. Relation entre l'aire du pic de réduction à environ 200 °C divisé par la surface spécifique et la sélectivité en éthylène. Remarque : aire de la bande de réduction en a.u. Sélectivité en l'éthylène à 10 % de conversion.

De la présente étude, on constate que l'utilisation simultanée de basses températures de calcination et d'une certaine quantité d'acide oxalique conduit à la formation de catalyseurs NiO non modifiés hautement sélectifs. Ces catalyseurs présentent également une réactivité catalytique élevée, ce qui leur permet de fonctionner à des températures de réaction relativement basses (environ 300 °C) avec un comportement très stable. Cette stabilité élevée est en contradiction avec celle rapportée dans plusieurs articles dans lesquels une certaine désactivation des catalyseurs à base de NiO est observée lors de l'ODH de l'éthane. Cette désactivation a été liée à la formation de phases inactives mixtes comme NiWO₄ [44] ou NiNb₂O₆ [15], à la réduction du NiO par rapport à l'oxygène stœchiométrique [15] et à la diminution de la surface [45]. Dans nos catalyseurs, aucune diminution de la surface après 10h d'utilisation n'a été observée. Par ailleurs, on note une réduction apparente de la quantité d'oxygène non stœchiométrique mais qui n'a eu aucun effet sur l'activité catalytique ou la sélectivité en éthylène.

3.5. Conclusion

Dans le présent chapitre, des catalyseurs NiO non promus et non supportés hautement sélectifs à l'éthylène dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane ont été préparés. L'utilisation d'une basse température de calcination (350°C) et l'ajout d'une charge appropriée d'acide oxalique dans le gel de synthèse au cours de la préparation ont conduit à d'excellentes sélectivités en éthylène (environ 73%). De même, une performance catalytique stable avec le temps en ligne a été observée dans les catalyseurs optimaux. Cette stabilité élevée peut être liée à la faible température de réaction requise pour entreprendre la réaction. Il a été démontré que l'utilisation d'acide oxalique dans le gel de synthèse améliore considérablement les performances catalytiques, en augmentant la sélectivité en éthylène d'environ 25% et la réactivité d'un facteur 1,5-2,0 par rapport à l'échantillon de référence. La température de calcination a également été considérée comme un facteur déterminant. Par conséquent, les catalyseurs calcinés à 350 °C sont plus actifs et plus sélectifs vis-à-vis de l'éthylène que les catalyseurs calcinés à 500 °C. L'amélioration des performances catalytiques des catalyseurs NiO n'a pas été uniquement liée à la taille des cristallites de NiO. Plus intéressant encore, la quantité d'oxygène électrophile ne semble pas jouer à elle seule un rôle déterminant dans la sélectivité en éthylène. Cependant, bien qu'une corrélation précise n'ait pas été obtenue, les catalyseurs

les plus sélectifs s'avèrent être ceux qui renferment le degré d'isolement le plus élevé de l'oxygène non stœchiométrique et le caractère semi-conducteur de type p le plus faible.

References

- [1] J.T. Richardson, R. Scates, M.V. Twigg, X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen, *Applied Catalysis A: General*, 246 (2003) 137-150.
- [2] I. Popescu, Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, I.-C. Marcu, A study by electrical conductivity measurements of the semiconductive and redox properties of Nb-doped NiO catalysts in correlation with the oxidative dehydrogenation of ethane, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 8138-8147.
- [3] B. Savova, S. Loidant, D. Filkova, J. M. M. Millet, Ni–Nb–O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 148–157.
- [4] H. Zhu, H. Dong, P. Laveille, Y. Saih, V. Caps, J.-M. Basset, Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, *Catalysis Today*, 228 (2014) 58–64.
- [5] J. Santander, E. López, A. Diez, M. Dennehy, M. Pedernera, G. Tonetto, Ni–Nb mixed oxides: One-pot synthesis and catalytic activity for oxidative dehydrogenation of ethane, *Chemical Engineering Journal*, 255 (2014) 185–194.
- [6] G. George, S. Anandhan, Synthesis and characterisation of nickel oxide nanofibre webs with alcohol sensing characteristics, *RSC Advances*, 4 (2014) 62009-62020.
- [7] R.E. Dietz, G.I. Parisot, A.E. Mexner, Infrared Absorption and Raman Scattering by Two-Magnon Processes in NiO, *Physical Review B*, 4 (7), (1971) 2302–2310; doi.org/10.1103/PhysRevB.4.2302.
- [8] E. Aytan, B. Debnath, F. Kargar, Y. Barlas, M.M. Lacerda, J.X. Li, R.K. Lake, J. Shi, A.A. Balandin, Spin-phonon coupling in antiferromagnetic nickel oxide, *Applied Physics Letters*, 111(2017) 252402; doi.org/10.1063/1.5009598.
- [9] S. He, X. Zheng, L. Mo, W. Yu, H. Wang, Y. Luo, Characterization and catalytic properties of Ni/SiO₂ catalysts prepared with nickel citrate as precursor, *Materials Research Bulletin*, 49 (2014) 108–113.

- [10] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos and M. Pārs, Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, *Journal of Physics: Conference Series*, 93 (2007) 012039; doi:10.1088/1742-6596/93/1/012039.
- [11] L. Smolakova, M. Kout, E. Koudelkova, L. Capek, Effect of Calcination Temperature on the Structure and Catalytic Performance of the Ni/Al₂O₃ and Ni–Ce/Al₂O₃ Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 12730-12740.
- [12] E. Heracleous, A.F Lee, K. Wilson, A.A Lemonidou, Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 159–171.
- [13] X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie, Oxygen species on NiO/Al₂O₃ and their reactivities, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180 (2002) 293–298.
- [14] J.S. Yoon, M.B. Park, Y. Kim, D.W. Hwang, H-J. Chae, Effect of Metal Oxide–Support Interactions on Ethylene Oligomerization over Nickel Oxide/Silica–Alumina Catalysts, *Catalysts*, 9 (2019) 933.
- [15] Y. Kathiraser, W. Thisartarn, K. Suttiumporn, S. Kawi, Inverse NiAl₂O₄ on LaAlO₃–Al₂O₃: Unique Catalytic Structure for Stable CO₂ Reforming of Methane, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 8120-8130.
- [16] CH. Li, Y-W. Chen, Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method, *Thermochimica Acta*, 256 (1995) 457.
- [17] D. Delgado, B. Solsona, A. Ykrelef, A. Rodríguez-Gomez, A. Caballero, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellon, J.M. López Nieto, Redox and Catalytic Properties of Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 25132-25142
- [18] B. Solsona, P. Concepción, J. M. López Nieto, A. Dejoz, J. A. Cecilia, S. Agouram, M. D. Soriano, V. Torres, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez Castellón, Nickel oxide supported on porous clay heterostructures as selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 3419-3429.

- [19] B. Mile, D. Stirling, M.A. Zammit, A. Lovell, M. Webb, The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles, *Journal of Catalysis*, 114 (2) (1988) 217-229.
- [20] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 162–174.
- [21] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni–Me–O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene - Effect of promoting metal Me, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 67–75.
- [22] B. Solsona, P. Concepcion, B. Demicol, S. Hernandez, J.J. Delgado, J.J. Calvino, J.M. López Nieto, Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO₂-promoted NiO catalysts, *Journal of Catalysis*, 295 (2012) 104–114.
- [23] J.M. López Nieto, B. Solsona, R.K. Grasselli, P. Concepcion, Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Topics in Catalysis*, 57 (2014) 1248–1255.
- [24] H. Zhu, D.C. Rosenfeld, D.H. Anjum, V. Caps, J-M. Basset, Green Synthesis of Ni–Nb oxide Catalysts for Low-Temperature Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *ChemSusChem*, 8 (2015) 1254–1263.
- [25] H. Zhu, D.C. Rosenfeld, M. Harb, D.H. Anjum, M.N. Hedhili, S. Ould-Chikh, J-M. Basset, Ni–M–O (M = Sn, Ti, W) Catalysts Prepared by a Dry Mixing Method for Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 2852–2866.
- [26] Zh. Zhang, G. Zhao, W. Sun, Y. Liu, Y. Lu, Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Superior Nb₂O₅-NiO/Ni-Foam Catalyst Tailored by Tuning Morphology of NiO-Precursors Grown on a Ni-Foam, *iScience*, 20 (2019) 90–99.
- [27] L. Kong, D. Li, Zh. Zhao, J. Li, L. Zhao, X. Fan, X. Xiao, Z. Xie, Preparation, characterization and catalytic performance of rod-like Ni–Nb–O catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane at low temperature, *Catalysis Science & Technology*, 9 (2019) 3416-342.

- [28] D. Delgado, R. Sanchis, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, A. Caballero, B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, Support effects on NiO-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane, *Catalysis Today*, 333 (2019) 10–16.
- [29] E. Rodríguez-Castellón, D. Delgado, A. Dejoz, I. Vázquez, S. Agouram, J.A. Cecilia, B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, Enhanced NiO Dispersion on a High Surface Area Pillared Heterostructure Covered by Niobium Leads to Optimal Behavior in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Chemistry: A European Journal*, 36 (2020) 9371-9381.
- [30] V. Biju, Ni 2p X-ray photoelectron spectroscopy study of nanostructured nickel oxide, *Materials Research Bulletin*, 42 (2007) 791-796.
- [31] X. Zhao, M.D. Susman, J.D. Rimer, P. Bollini, P. Tuning selectivity in nickel oxide-catalyzed oxidative dehydrogenation of ethane through control over non-stoichiometric oxygen density, *Catalysis Science & Technology*, 11 (2021) 531-541.
- [32] M.A. Van Veenendaal, G.A. Sawatzky, Nonlocal Screening Effects in 2p X-Ray Photoemission Spectroscopy Core-Level Line Shapes of Transition Metal Compounds, *Physical Review Letters*, 70 (1993) 2459-2468
- [33] B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185 (2012) 159-166.
- [34] C.A. Gärtner, A.C. van Veen, J.A. Lercher, Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3196–3217
- [35] S.W. Han, D.H. Kim, M.G. Jeong, K.J. Park, Y.D. Kim, CO oxidation catalyzed by NiO supported on mesoporous Al₂O₃ at room temperature, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 992–998
- [36] M.G. Jeong, I.H. Kim, S.W. Han, D.H. Kim, Y.D. Kim, Room temperature CO oxidation catalyzed by NiO particles on mesoporous SiO₂ prepared via atomic layer deposition: Influence of pre-annealing temperature on catalytic activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 414 (2016) 87–93

- [37] Y. Abdelbaki, A. de Arriba, B. Solsona, D. Delgado, E. García-González, R. Issaadi, J.M. López Nieto, The nickel-support interaction as determining factor of the selectivity to ethylene in the oxidative dehydrogenation of ethane over nickel oxide/alumina catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 623 (2021) 118242.
- [38] J.C. Dupin, D. Gonbeau, Ph. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (2000) 1319–1324.
- [39] A. Bielanski, J. Haber, Oxygen in catalysis on Transition Metal Oxides, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 19 (1979) 1-41.
- [40] J.M. López. Nieto, B. Solsona, Gas phase heterogeneous partial oxidation reactions. In *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*; Viedrine, J.C.; Eds.; Elsevier, Amsterdam, (2018) 211–286.
- [41] S-B. Ivan, I. Popescu, I. Fechet, F. Garin, V.I Pârvulescu, I-C. Marcu, The effect of phosphorus on the catalytic performance of nickel oxide in ethane oxidative dehydrogenation, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 6953-6964.
- [42] I. Popescu, E. Heracleous, Z. Skoufa, A. Lemonidou, I.-C. Marcu, Study by electrical conductivity measurements of semiconductive and redox properties of M-doped NiO (M = Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb) catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 4962–4970.
- [43] A.M. Turkey, Electrical surface and catalytic properties of NiO as influenced by doping with CuO and Ag₂O, *Applied Catalysis A: General*, 247 (2003) 83–93.
- [44] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts via isotopic labeling and methanol sorption studies, *Journal of Catalysis*, 322 (2015) 118–129.
- [45] S. Agouram, A. Dejoz, F. Ivars, I. Vázquez, J.M. López Nieto, B. Solsona, Oxidative dehydrogenation of ethane: A study over the structure and robustness of Ni–W–O catalysts, *Fuel Processing Technology*, 119 (2014) 105-113.

Chapitre 4

Déshydrogénation oxydante de l'éthane sur des catalyseurs NiO dopé au Nb: Rôle de la méthode de préparation du catalyseur et étude comparative avec les catalyseurs NiO massiques

4.1. Considérations précédentes

Comme indiqué dans le chapitre 1, les oxydes mixtes Ni-Nb présentent une haute efficacité et un excellent comportement catalytique dans l'ODH de l'éthane. Ceci a été lié à la formation de solution solide Ni-Nb lors de l'introduction de niobium, mise en évidence par la contraction de la constante de réseau de NiO [1]. Cependant, l'interaction de surface avec l'oxyde de niobium n'est pas le seul moyen pour isoler ou diminuer la concentration des espèces d'oxygène électrophiles à la surface de NiO. Une réduction partielle, avec de l'acide oxalique thermiquement décomposé pendant la préparation, doit également être pris en compte.

A partir du chapitre 3, il a été démontré que l'activité catalytique et la sélectivité des catalyseurs NiO massique dépendent également de la méthode de préparation. De cette étude, il a été conclu que les performances catalytiques élevées pourraient être associées au degré d'isolement de l'oxygène non stœchiométrique et au caractère semi-conducteur type p.

C'est dans cette optique que nous avons étudié le comportement catalytique des catalyseurs NiO dopé au Nb (Ni-Nb-O) dans l'ODH de l'éthane.

Les caractéristiques physico-chimiques des échantillons préparés sont présentées dans le **Tableau 4.1**. En général, l'incorporation d'acide oxalique dans le gel de synthèse favorise une surface spécifique plus élevée et une taille plus faible des particules de NiO. De plus, les échantillons calcinés à des températures plus élevées (500°C) présentent une surface spécifique inférieure à ceux calcinés à 350°C.

Tableau 4.1. Les caractéristiques physicochimiques des échantillons Ni-Nb-O.

Catalyseur	Rapport Oxalate/Ni ^a	Taille moyenne des particules par XRD (nm)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)
NiNb-0-350	0	11	72.3
NiNb-1-350	1	6	181.5
NiNb-3-350	3	4.9	187.1
NiNb-0-500	0	21.6	33.9
NiNb-1-500	1	12.4	n.d
NiNb-3-500	3	12.0	51.1

a)Oxalate/ Ni ratio in the synthesis gel.

4.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs Ni-Nb-O

4.2.1. La diffraction des rayons X (XRD)

La **Figure 4.1** regroupe les spectres XRD des catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 350°C (**Fig. 4.1A**) et à 500°C (**Fig. 4.1B**) synthétisés avec des quantités croissantes d'acide oxalique dans le gel de synthèse.

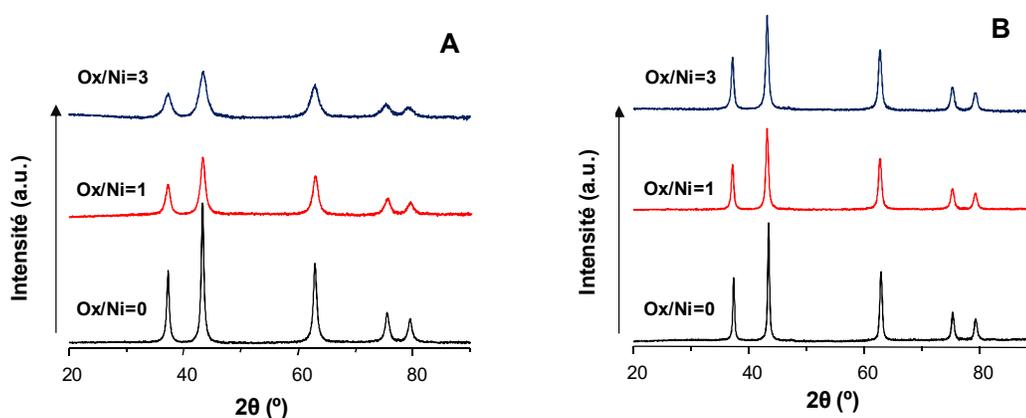


Figure 4.1. Diagrammes XRD des catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 350°C (A) ou à 500°C (B) avec un rapport molaire acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse de : 0 (noir), 1 (rouge), 3 (bleu).

Tous les matériaux présentent des réflexions de Bragg correspondant à une phase cubique NiO (JCPDS:78-0643). Aucun pic supplémentaire lié aux espèces Nb n'a été détecté indiquant que soit les particules d'oxyde de niobium sont présentes avec une très petites tailles bien dispersées à la surface du NiO soit que le niobium se disperse uniformément dans le réseau NiO [2]. De plus, les motifs XRD des échantillons calcinés à 500 °C présentent des pics avec des intensités plus élevées qui pourraient être liées à une meilleure cristallinité et/ou à des tailles de cristaux plus élevées des particules de NiO [3].

L'analyse des spectres XRD a permis le calcul de la taille moyenne des particules de NiO présenté dans le **Tableau 4.1**. La taille des particules NiO dans les catalyseurs Ni-Nb-O est inférieure à celle des échantillons NiO massique (chapitre 3). Cette diminution est attribuée à l'incorporation de Nb⁵⁺ dans le réseau de NiO qui empêche la cristallisation de NiO et conduit à la formation de particules de NiO de plus petites tailles [1,2]. De plus, la présence d'acide oxalique suppose également une diminution de la taille des particules de NiO. Des quantités croissantes d'acide oxalique ont conduit à une diminution progressive de l'intensité relative des pics de NiO. En effet, la taille moyenne des cristallites estimée par l'équation de Scherrer montre une taille de cristal beaucoup plus petite (**Tableau 4.1**). À noter que la diminution de la température de calcination à 350°C a conduit à une cristallinité plus faible et donc à une taille de cristallites de NiO plus petite. La taille moyenne des cristallites de NiO d'environ 21,6 nm dans les catalyseurs calcinés à 500°C a diminué jusqu'à 4.9 nm pour les catalyseurs calcinés à 350°C.

4.2.2. La spectroscopie Raman

Les catalyseurs Ni-Nb-O ont également été caractérisés par Raman visible en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 512 nm, (**Fig. 4.2A**) et UV Raman en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 325 nm, (**Fig. 4.2B**).

Les spectres Raman visible des catalyseurs (**Fig.4.2A**) montrent les caractéristiques vibrationnelles de NiO, affichant une bande principale à 500 cm⁻¹, en plus de petites bandes larges de second ordre à 710, 930 et 1081 cm⁻¹ et un épaulement à 410 cm⁻¹. Après l'introduction de Nb et en fonction de la température de calcination, des tendances différentes sont observées dans les spectres Raman. Un léger décalage vers des fréquences plus élevées est observé, indiquant des changements dans la nature de la liaison Ni-O dû probablement à l'incorporation de Nb dans le réseau de NiO [4].

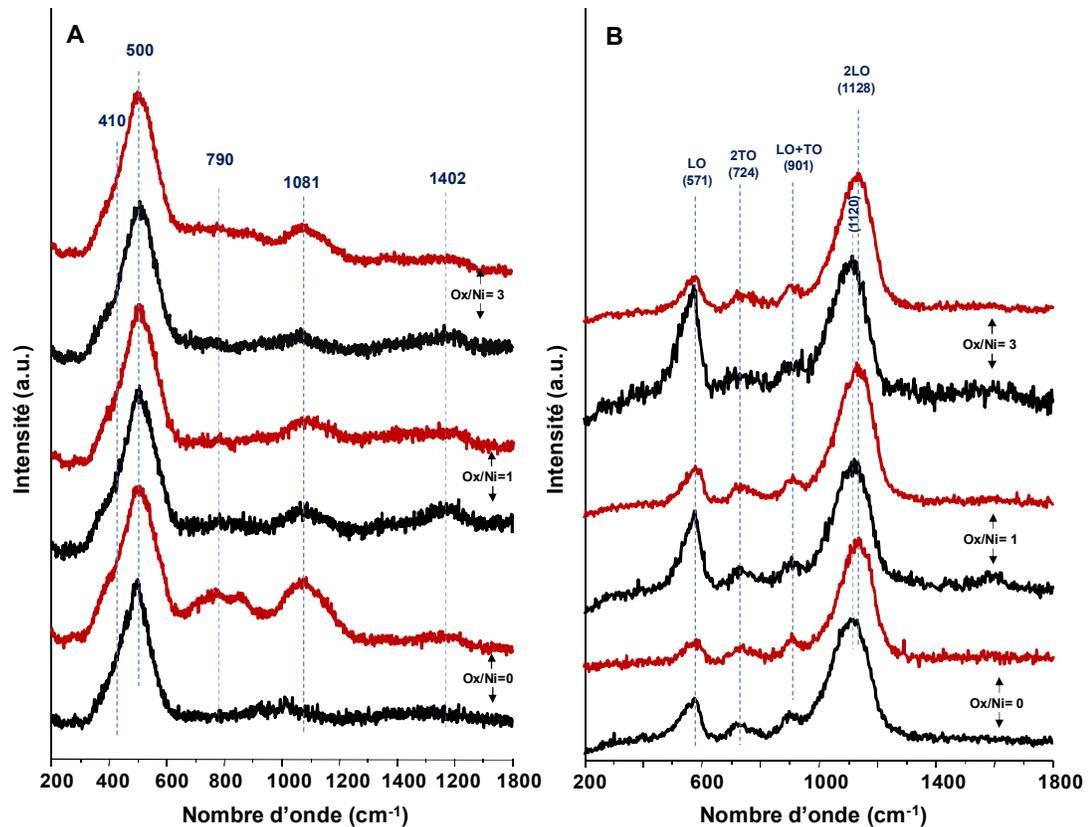


Figure 4.2. Spectres Raman visible, 514 nm (A), et UV Raman, 325 nm (B), des catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 350°C (noir) et 500°C (rouge), avec un rapport molaire Oxalate/Ni dans le gel de synthèse de: 0, 1 ou 3.

Comme il a déjà été mentionné précédemment (section 3.2.2), la première bande à 500 cm^{-1} peut être affectée au mode d'étirement Ni–O lié à une déformation rhomboédrique de la structure ou au Ni–O non stœchiométrique [5, 6]. Les autres bandes à 710 , 930 et 1081 cm^{-1} ont été liées aux harmoniques des premières bandes ou à leurs combinaisons. De plus, deux petites bandes à 1402 et 1060 cm^{-1} ont également été observées et ont été attribuées respectivement à la combinaison de deux magnons (mode 2 M) [9] et au mode de vibration ν_1 des groupes carbonates [3, 6, 7]. Après introduction du niobium dans le système NiO, un nouveau pic a été observé à environ 790 cm^{-1} , attribué à la présence de phases mixtes Ni–O–Nb [2,8]. On note que l'intensité des spectres déterminants augmente avec la température de calcination, qui peut être liée à l'augmentation de la taille des particules de NiO [3].

La **Figure 4.2B** montre les spectres UV Raman des catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 350°C (noir) et à 500 °C (rouge). Tous les catalyseurs présentent des caractéristiques UV Raman typiques de NiO : mode optique longitudinal (LO) à un phonon (1P) à environ 571 cm^{-1} , les modes à deux phonons transverses (TO) et longitudinaux (LO), 2TO à environ 724 cm^{-1} , TO + LO à environ 901 cm^{-1} et 2LO à environ 1128 cm^{-1} [9-12]. L'intensité relative des bandes caractéristiques (à 571 et 1128 cm^{-1}) dépend de la présence de Nb et/ou de la présence d'acide oxalique et de la température de calcination. La bande à un phonon (1P LO à environ 571 cm^{-1}) induite par le désordre présente une faible intensité lorsque les catalyseurs Ni-Nb-O sont calcinés à 500°C, essentiellement pour les échantillons préparés sans acide oxalique dans le gel de synthèse.

Par ailleurs, l'intensité relative de la bande 1P LO augmente pour les catalyseurs calcinés à 350°C. En effet, les échantillons calcinés à 350°C et préparés en présence d'acide oxalique dans le gel de synthèse présentent un rapport de l'intensité de bande à 1128 et 571 cm^{-1} (I_{1128}/I_{571}) plus faible. Ce rapport diminue avec la quantité d'acide oxalique ajouté. Ces caractéristiques spectrales peuvent être expliquées en termes de taille des particules de NiO et présence de défauts. De cette façon, l'intensité relative de la bande 1P augmente simultanément avec : i) la diminution de la taille des particules de NiO et ; ii) la présence de défauts [4,12].

4.2.3. La spectroscopie DR-UV-Vis

Les catalyseurs Ni-Nb-O ont été caractérisés par spectroscopie UV-vis à réflectance diffuse (DRS). La **Figure 4.3** regroupe les spectres DRS des catalyseurs calcinés à 350°C (noir) et à 500°C (rouge).

Selon la littérature, tous les échantillons présentent des bandes d'adsorption typiques au NiO [13-15]. Les bandes à 380, 416 et 722 nm ont été attribuées au Ni^{2+} octaédrique dans le réseau NiO [13,14]. La bande à 510 nm a été attribuée au transfert de charge dans le NiO [15,16] et les bandes d'adsorption dans l'intervalle 400-600 nm ont été liées à la présence d'oxygène non stœchiométrique.

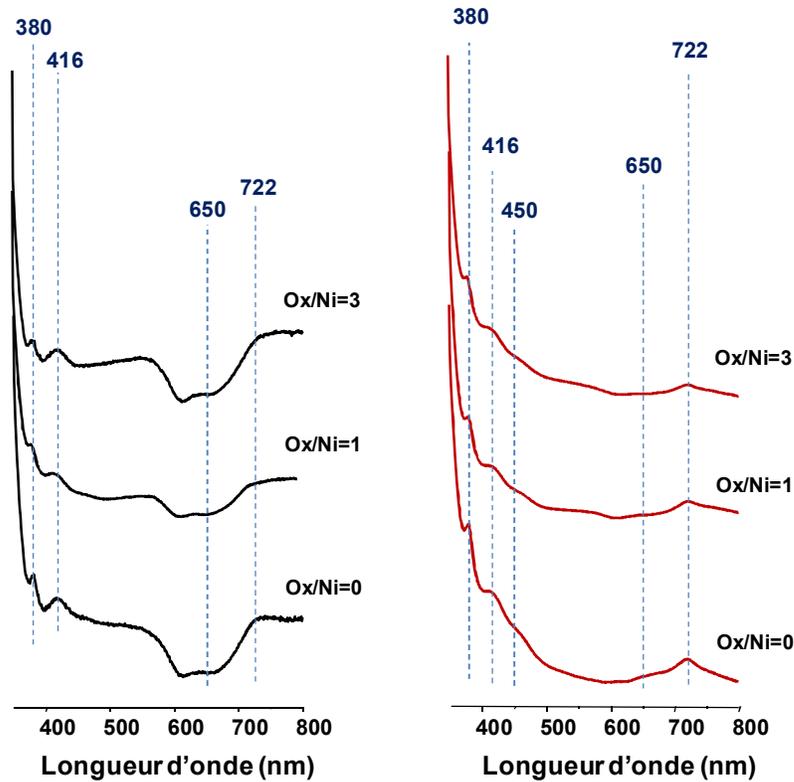


Figure 4.3. Spectres DR-UV-VIS des catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 350°C (noir) et 500°C (rouge), avec un rapport molaire Oxalate/Ni dans le gel de synthèse de: 0, 1 ou 3.

Les catalyseurs traités à faible température (350°C) présentent une absorbance supérieure dans la gamme 400-600 nm à celle des catalyseurs traités à 500°C. L'absorbance de fond élevée dans cette région a été associée à une augmentation de la concentration d'oxygène non stœchiométrique [17]. Par conséquent, les échantillons calcinés à 350°C présentent une plus grande concentration d'oxygène non stœchiométrique. À noter que la concentration de ces espèces dépend fortement de la température de calcination.

4.2.4. La réduction en température programmée (TPR-H₂)

La réductibilité des matériaux Ni-Nb-O a été étudiée au moyen de réduction en température programmée de l'hydrogène (TPR-H₂). Les résultats de l'analyse sont présentés sur la **Figure 4.4**.

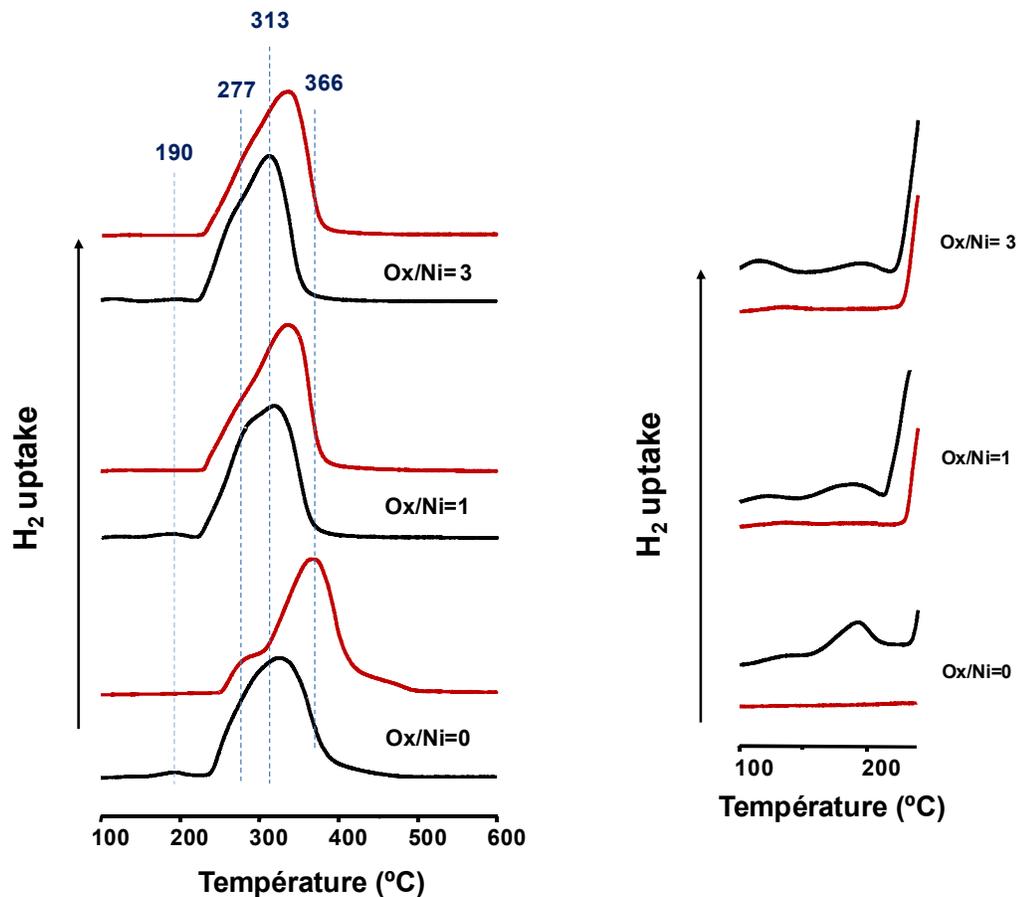


Figure 4.4. Profils TPR-H₂ des catalyseurs Ni-Nb-O préparés avec des rapports oxalate/Ni de 0, 1 ou 3 et calcinés à 350 (noir) ou 500°C (rouge).

Les profils TPR-H₂ des catalyseurs Ni-Nb-O présentent plusieurs épaulements et des maxima de réduction centrés entre 277 et 366°C et dont l'intensité relative dépend de la méthode de préparation.

La présence de plusieurs pics de réduction pourrait être liée aux étapes proposées pour la réduction de NiO [18] mais aussi à la présence de phases mixtes liées au promoteur Nb [5]. En effet, les signaux à haute température dans les catalyseurs NiO supporté ont été attribués à une forte interaction phase active support [13, 14, 19]. D'autre part, les pics de réduction à basse température (à environ 200 °C) pourraient être liés à la présence de particules de NiO libre (non dopées) [20]. Il a été proposé que l'oxyde de nickel non stœchiométrique présente une énergie initiale d'activation de réduction inférieure au NiO stœchiométrique, donnant ainsi des signaux de réduction à plus faible température [20]. La partie agrandie de la zone autour de 200°C (Fig. 4.4) montre que les échantillons calcinés à

350°C présentent une intensité plus élevée, en particulier avec le catalyseur de référence (catalyseur **Ni-0-350**). L'utilisation d'acide oxalique dans le gel de synthèse conduit à une diminution de son intensité.

Dans tous les cas et selon les résultats de la figure 4.4, la réductibilité des liaisons Ni-O dans les catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 500°C (série NiNb-x-500) est inférieure à celles obtenues avec les catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 350°C (série NiNb-x-350). De plus, si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus avec NiO massif préparés avec différentes teneurs en acide oxalique dans le gel de synthèse, on constate que : i) l'incorporation de Nb⁵⁺ favorise une faible réductibilité de Ni et, ii) la réductibilité des catalyseurs avec du niobium calciné à 500 °C diminue avec une augmentation de la teneur en acide oxalique dans le gel de synthèse

D'autre part et en comparant la réductibilité des catalyseurs NiO dopé Nb avec les catalyseurs NiO non dopé (chapitre 3), on peut conclure que les catalyseurs NiO dopé Nb sont réduits à des températures supérieures à celles requises pour le NiO non dopé, confirmant que les catalyseurs NiO dopés au Nb sont moins réductibles que les catalyseurs NiO non dopés correspondants. Ainsi, la présence de niobium dans les catalyseurs NiO dopés au Nb favorise une faible réductibilité des liaisons Ni-O et/ou une faible présence d'espèces oxygénées à haute réactivité.

4.2.5. Caractérisation de surface par XPS

Des expériences XPS ont été entreprises pour les catalyseurs NiO dopé au niobium, avec différentes concentrations d'acide oxalique dans le gel de synthèse et deux températures de calcination (350 et 500°C). Les résultats quantitatifs de l'analyse sont présentés dans le **Tableau 4.2**.

La **Figure 4.5** montre les spectres Ni_{2p3/2} pour les catalyseurs NiNb-x-y. Tous ces échantillons présentent les trois caractéristiques classiques observées pour les catalyseurs à base de NiO [21, 22, 23]. Ainsi, tous les catalyseurs présentent :

i) un pic principal à environ 853.2 eV qui est lié à la présence d'espèces structurales Ni²⁺ au sein du réseau ; ii) un deuxième signal (nommé Satellite I) à 1,5-2 eV au dessus du pic principal, associé dans ce cas à présence de plusieurs défauts de la structure tels que des espèces Ni³⁺ et Ni²⁺-OH et des lacunes de Ni²⁺ dans le réseau ; et iii) un deuxième satellite plus large (Sat-II) à environ 860.2 eV qui comprend le transfert de charge métal-ligand.

Bien que ces trois types de signaux soient clairement identifiés, des différences notables peuvent être observées entre les catalyseurs. En ce sens, sur la **Figure 4.5A** (catalyseurs activés à 350°C) on peut voir que l'ajout d'acide oxalique (NiNb-1-350) conduit à une intensité plus faible des signaux. Cependant, une tendance complètement différente est observée pour les catalyseurs traités thermiquement à 500°C (Fig. 4.5B), où l'ajout de n'importe quelle quantité d'acide oxalique (NiNb-1-500 et NiNb-3-500) conduit à une plus grande intensité du Sat-I. L'intensité des rapports Sat-I / Pic Principal des catalyseurs Ni-Nb-O est affichée dans le **Tableau 4.2**, montrant que la valeur la plus élevée de ce rapport est obtenue avec le catalyseur NiNb-1-500 et suggérant que ce dernier présente le plus grand nombre de défauts de Ni à sa surface

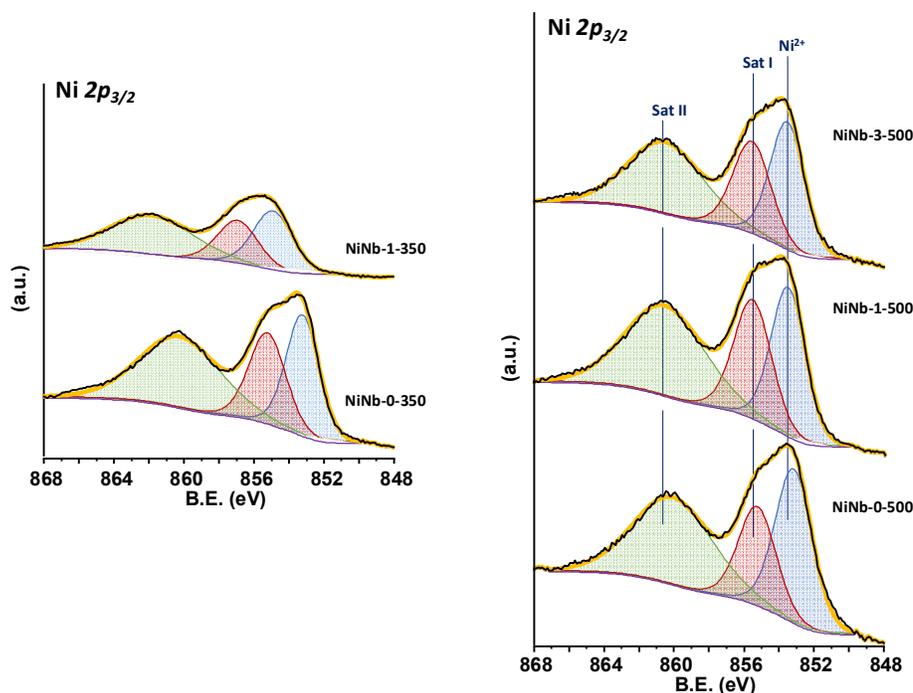


Figure 4.5. Spectres $\text{Ni } 2p_{3/2}$ XPS des catalyseurs Ni-Nb-O sélectionnés calcinés à 350 (gauche) ou à 500°C (droite). Caractéristiques dans le Tableau 4.2.

De plus, les catalyseurs préparés avec de l'acide oxalique dans le gel de synthèse, en toute quantité, présentent un décalage vers des énergies de liaison plus élevées, ce qui

est particulièrement notable dans le cas de NiNb-1-350 (décalé de 1,5 eV). Ce décalage pourrait être associé à différentes propriétés électrochimiques des catalyseurs. Cependant, pour confirmer cela des expériences supplémentaires plus approfondies doivent être menées.

Table 4.2. Résultats quantitatifs XPS des catalyseurs Ni-Nb-O.

Catalyseur	Ni/Nb/O	Ni $2p_{3/2}$	O 1s (%)		
		Sat I/Pic principal	O _I	O _{II}	O _{III}
NiNb-0-350	37.2/0.9/61.9	0.83	59.7	31.6	8.7
NiNb-0-500	24.3/1.0/74.7	0.64	50.0	30.2	11.7
NiNb-1-350	40.8/2.2/57.0	0.75	57.8	31.8	10.4
NiNb-1-500	33.6/4.0/62.4	0.86	65.4	24.3	4.3
NiNb-3-350	n.d.	n.d.		n.d.	
NiNb-3-500	27.3/1.9/70.9	0.78	50.0	27.6	18.1

La **Figure 4.6** montre les spectres XPS pour le niveau O1s des catalyseurs Ni-Nb-O. Trois types de signaux ont été proposés pour les catalyseurs traités thermiquement à 350°C [24, 25, 26], tandis qu'un quatrième signal est également visible pour les catalyseurs calcinés à 500°C. Le premier signal à environ 528,5-9 eV est attribué aux espèces structurales de l'oxygène (O^{2-}) qui sont majoritaires. Le deuxième signal à 530,7 eV est associé aux espèces OH^- et le troisième signal à 532,5 eV est attribué aux espèces électrophiles (O^{2-} ou O^-) à la surface des catalyseurs. Ces espèces ont été proposées pour être le responsable des réactions d'oxydation profonde [27].

De plus, le quatrième signal observé pour les catalyseurs calcinés à 500°C a été associé à la présence des liaisons Nb-O-Ni. À noter que ces liaisons ne pouvaient se former qu'à des températures de calcination élevées [28]. L'intensité de ce signal s'incrémente avec l'ajout d'acide oxalique et atteint son maximum pour un rapport acide oxalique/Ni égal à 1, suggérant une concentration plus élevée d'espèces niobium à la surface. Le catalyseur NiNb-1-500 est celui qui présente la concentration la plus élevée.

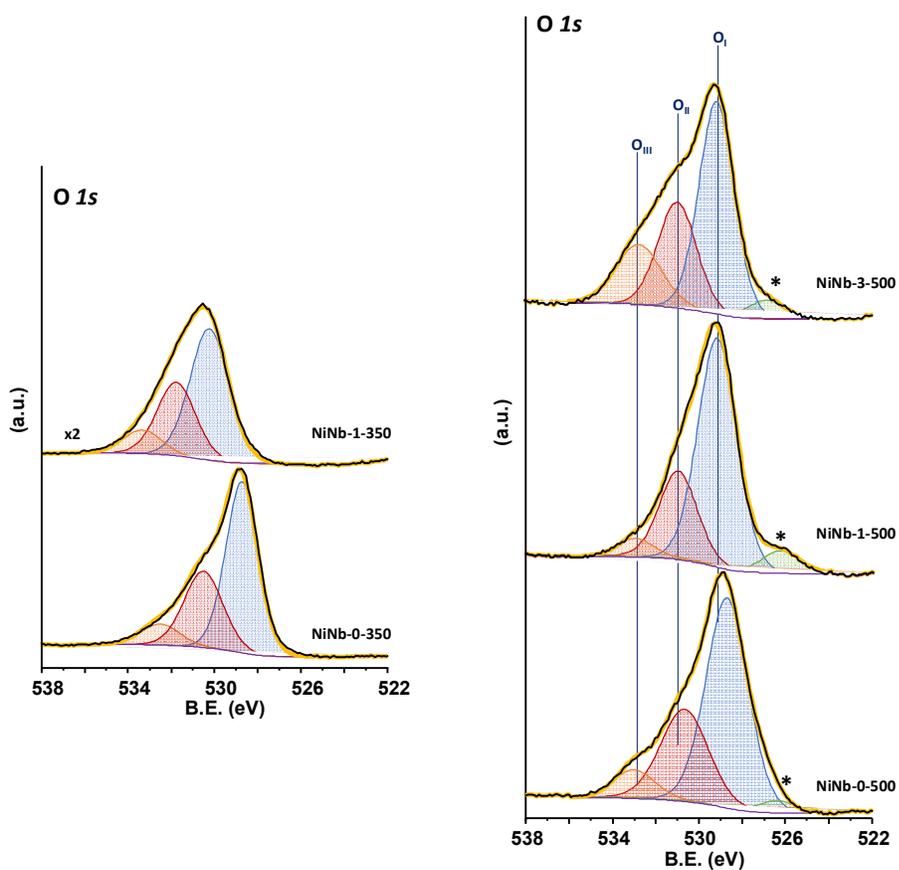


Figure 4.6. Spectres O 1s XPS des catalyseurs Ni-Nb-O traités thermiquement à 350 (gauche) ou à 500°C (droite). Caractéristiques dans le Tableau 4.2.

De plus, des études des spectres au niveau Nb 3d ont également été réalisées. Les résultats sont présentés sur la **Figure 4.7**. Typiquement, un spectre de niobium est constitué d'un doublet avec une séparation spin-orbite à 2,72 eV entre les signaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$

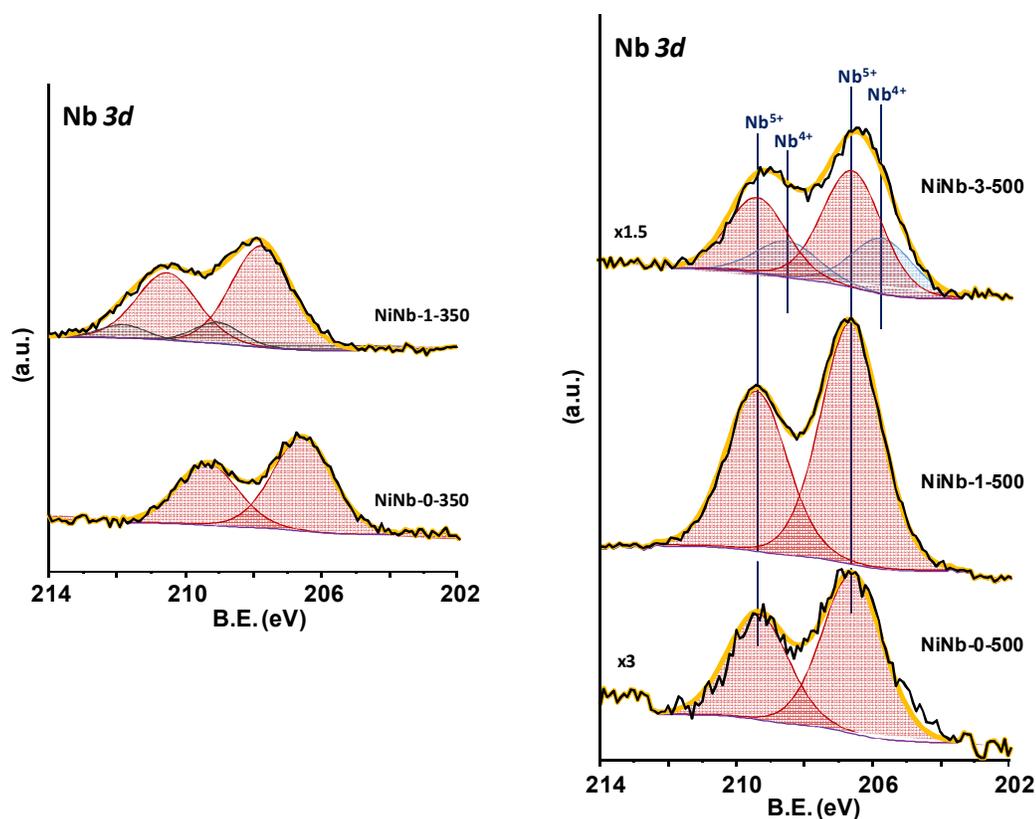


Figure 4.7. Spectres XPS O Nb 3d des catalyseurs Ni-Nb-O traités thermiquement à 350 (gauche) ou à 500°C (droite). Caractéristiques dans le Tableau 4.2

D'une part, pour les catalyseurs activés à 350°C (Fig. 4.7), un seul doublet bien défini est observé pour le catalyseur NiNb-0-350, avec des pics à 206,7 ($3d_{5/2}$) et à 209,4 eV ($3d_{3/2}$), respectivement, qui correspondent aux espèces Nb^{5+} [29, 30], tandis qu'un second doublet à 1,3 eV au dessus des signaux principaux est également observé dans le cas du catalyseur NiNb-1-350. Ce deuxième doublet dans le catalyseur avec l'acide oxalique suggère la présence d'espèces Nb^{5+} avec deux types de coordination dans la structure.

Pour les catalyseurs calcinés à 500°C, un doublet bien défini correspondant à la présence d'espèces Nb^{5+} est visible pour les catalyseurs, indépendamment de la quantité d'acide oxalique dans le gel de synthèse (Fig. 4.7). Cependant, pour le catalyseur avec la plus grande quantité d'acide oxalique NiNb-3-500, un deuxième doublet apparaît à des énergies de liaison de 205,8 et 208,5 eV respectivement. Ce doublet a été attribué par certains auteurs [31] à la présence d'espèces Nb^{4+} . Ce fait suggère que des quantités plus

élevées d'acide oxalique pourraient partiellement réduire certaines espèces Nb^{5+} dans le catalyseur.

En plus de cela, les résultats du **Tableau 4.2** suggèrent que l'utilisation de l'acide oxalique dans le gel de synthèse et des températures d'activation élevées maximise la présence d'espèces de niobium à la surface du catalyseur, trouvant la valeur la plus élevée pour le catalyseur NiNb-1- 500. Ce qui double pratiquement la présence de niobium par rapport au catalyseur activé à 350°C (**NiNb-1-350**) et au catalyseur avec une quantité plus élevée d'acide oxalique (**NiNb-3-500**) et multiplie par quatre celle du catalyseur sans acide oxalique (**NiNb-0-500**).

En conséquence, à partir des résultats XPS présentés ici, on peut conclure que les meilleures propriétés catalytiques pour l'ODH de l'éthane pourraient être liées à la forte concentration de défauts en nickel, à la concentration minimale d'espèces électrophiles de l'oxygène ainsi qu'à la présence la plus élevée d'espèces Nb^{5+} à la surface du catalyseur.

4.3. Propriétés catalytiques des catalyseurs Ni-Nb-O dans l'ODH de l'éthane

Les résultats catalytiques pour l'ODH de l'éthane des échantillons Ni-Nb-O préparés selon différentes approches sont présentés dans le **Tableau 4.3**. Tous les catalyseurs ont conduit à des sélectivités élevées en éthylène, bien que des différences catalytiques ont été observées. Les catalyseurs ont été testés dans un intervalle de température de 300-350°C afin d'éviter des modifications de la nature chimique des catalyseurs traités à basse température de calcination et d'avoir une meilleure comparaison des performances catalytiques de ces catalyseurs c'est-à-dire minimiser l'effet de la température de la réaction sur la conversion d'éthane et la sélectivité à l'éthylène. Au cours des essais catalytiques, les seuls produits de réaction observés étaient l'éthylène et CO_2 .

Tableau 4.3. Les résultats catalytiques dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane sur des catalyseurs Ni-Nb-O.

Catalyseur	Conversion Ethane (%) ^a	Sélectivité Éthylène (%) ^a	Sélectivité CO ₂ (%) ^a	Activité catalytique ^{a,b}	Vitesse formation Éthylène ^{a,c}
NiNb-0-350	10.0	72.0	28.0	736	495
NiNb-1-350	13.4	82.5	17.5	987	760
NiNb-3-350	14.1	77.8	22.2	1038	754
NiNb-0-500	1.0	75.4	24.6	73	52
NiNb-1-500	5.1	89.2	10.8	375	313
NiNb-3-500	5.5	84.5	15.5	407	319

^a) C₂/O₂/He : 10/3.3/87.7 rapport molaire, température de réaction = 340°C, W/F = 4 g_{cat} h mol_{C₂}⁻¹; ^b) en g_{C₂H₆} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹; ^c) en g_{C₂H₄} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹.

La **Figure 4.8a** compare l'activité catalytique (en g_{C₂H₆} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹), à une température de réaction de 300°C, des catalyseurs Ni-Nb-O calcinés à 350°C (bleu) ou à 500°C (rouge) avec différentes quantités d'acide oxalique dans le gel de synthèse (rapport acide oxalique/Ni).

On observe que, pour une température de calcination donnée, l'activité catalytique augmente avec l'ajout d'acide oxalique. Cette augmentation est observée quelle que soit la quantité d'acide employée.

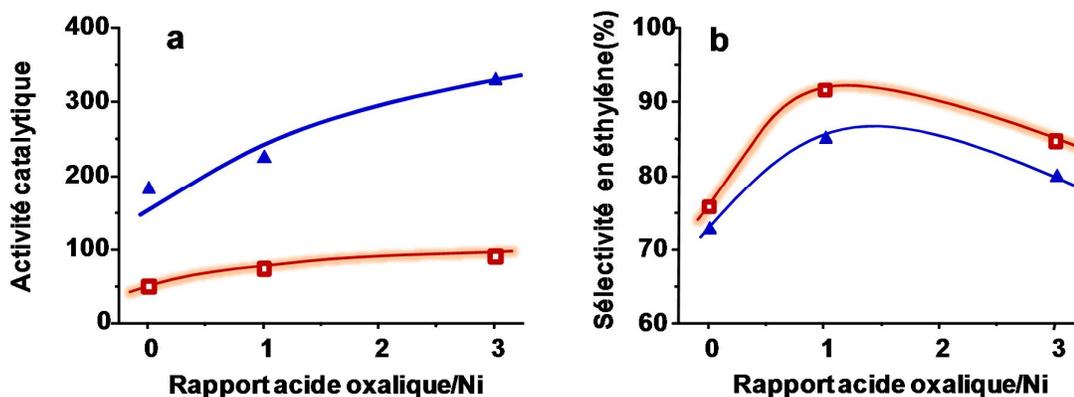


Figure 4.8. Variation de l'activité catalytique en $\text{g}_{\text{C}_2\text{H}_6} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ (a) et de la sélectivité en éthylène à 300°C dans des conditions d'isoconversion (b) avec différents rapports acide oxalique/Ni. Symboles: catalyseurs calcinés à 350°C (\blacktriangle) ou 500°C (\square) Notes : Unités et conditions de réaction comme dans le **Tableau 4.3**.

De même, la variation de la sélectivité en éthylène avec différents rapports acide oxalique/Ni en gel de synthèse des catalyseurs Ni-Nb-O, à une température de réaction de 300°C, dans des conditions d'isoconversion (**Figure 4.8b**) a été étudiée. On observe que l'ajout d'acide oxalique conduit à l'augmentation de la sélectivité en éthylène quelle que soit la température de calcination. Les catalyseurs préparés en absence d'acide oxalique présentent une sélectivité en éthylène d'environ 75 % alors que ceux préparés en présence d'acide oxalique montrent une sélectivité comprise entre 80-90 %. De plus, les échantillons calcinés à 500°C montrent une sélectivité en éthylène plus élevée que ceux calcinés à 350°C. À noter que les performances optimales ont été observées pour un rapport molaire acide oxalique/Ni de 1.

La **figure 4.9** montre la variation de la sélectivité en éthylène dans l'ODH de l'éthane en fonction de la conversion d'éthane dans l'intervalle de température allant de 300-340°C. On observe que pour tous les catalyseurs, la sélectivité en éthylène varie peu avec la conversion d'éthane dans les conditions de réaction. Cela signifie que, les oxydes de carbone sont formés directement à partir de l'éthane [32]. Toutefois, des variations de la sélectivité en éthylène dans l'ODH de l'éthane sont observées. Le catalyseur NiNb-1-500

présente la sélectivité en éthylène la plus élevée tandis que NiNb-0-350 est le moins sélectif.

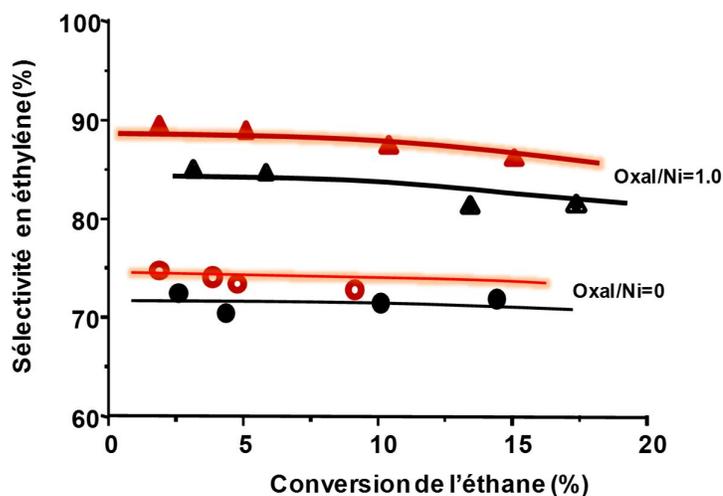


Figure 4.9. Variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane dans l'ODH de l'éthane dans l'intervalle de température 300-340 °C sur des catalyseurs NiNbO calcinés à 350 °C (●, ▲) et à 500 °C (○, ▲). Catalyseurs: NiNb-0-350 (●); NiNb-0-500 (○); NiNb-1-350 (▲); NiNb-1-500 (▲).

Ainsi, si l'on estime la sélectivité initiale en éthylène (en calculant la valeur de sélectivité dans les courbes pour une valeur de conversion de l'éthane proche de zéro), on peut conclure que les catalyseurs préparés avec de l'acide oxalique dans le gel de synthèse présentent une concentration plus faible de centres non-sélectifs (qui favorisent la formation de CO₂). De plus, la température de calcination a un effet positif sur l'élimination de ces sites non sélectifs, favorisant une sélectivité initiale en éthylène plus élevée.

4.4. Discussion

Les oxydes mixtes Ni-Nb-O s'avèrent être des matériaux catalytiques hautement sélectifs dans l'ODH de l'éthane. En comparaison avec les catalyseurs NiO massique, les oxydes mixtes binaires Ni-Nb-O présentent une amélioration de la sélectivité en éthylène qui passe de 72% à 90%.

Il a été démontré que la température de calcination et l'ajout d'acide oxalique dans le gel de synthèse influencent les caractéristiques physico-chimiques et le comportement catalytique des catalyseurs Ni-Nb-O. Ce dernier a été lié à plusieurs paramètres en particulier, la forte concentration de défauts de Ni, la concentration minimale d'espèces électrophiles de l'oxygène ainsi qu'à la présence la plus élevée d'espèces Nb⁵⁺ à la surface du catalyseur.

Lors des essais catalytiques, la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane était relativement faible. L'élément clé de cet excellent comportement catalytique semble être la solution solide Ni-Nb-O formée lors du dopage de NiO avec Nb⁵⁺.

La **Figure 4.10** montre la variation de la sélectivité en éthylène dans des conditions d'isoconversion de 10 % des catalyseurs NiO (Fig. 4.10a) et Ni-Nb-O (Fig. 4.10 b) calcinés à 350 ou à 500 °C.

Dans le cas des catalyseurs NiO, la sélectivité en éthylène augmente initialement avec l'incorporation d'oxalate. Une sélectivité maximale pour le catalyseur préparé avec un rapport oxalate/Ni de 1. De plus, on observe que les catalyseurs calcinés à 350°C montrent une plus grande sélectivité en éthylène que les catalyseurs calcinés à 500°C.

Dans le cas des catalyseurs NiO dopé Nb, c'est-à-dire les catalyseurs Ni-Nb-O (Fig. 4.10b), on observe également que la sélectivité en éthylène augmente avec l'incorporation d'acide oxalique dans le gel de synthèse (rapport optimal oxalate/Ni égal à 1). Cependant, contrairement aux catalyseurs NiO, la sélectivité en éthylène augmente pour les catalyseurs calcinés à 500°C. Autrement dit, dans le cas des catalyseurs Ni-Nb-O, l'étape de calcination à 500°C a un effet positif sur la sélectivité en éthylène.

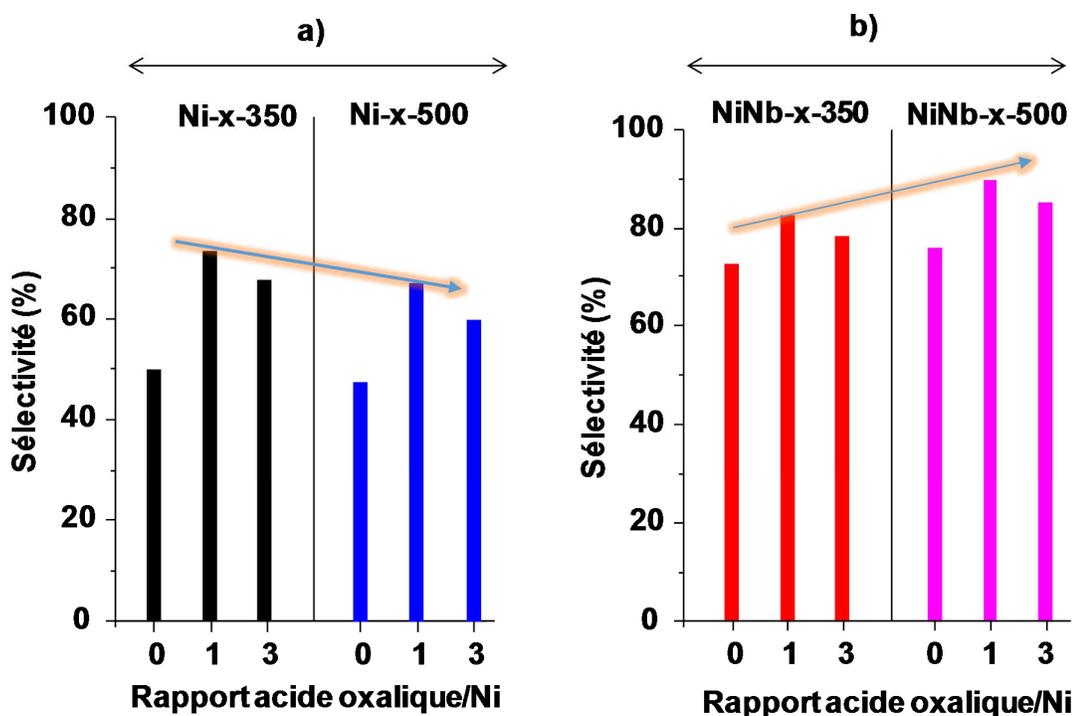


Figure 4.10. Sélectivité en l'éthylène sur des catalyseurs NiO (a) et Ni-Nb-O (b) préparés avec un rapport acide oxalique / Ni de 0, 1 ou 3 et calcinés à 350°C (Ni-350 et Ni-Nb-350) ou à 500°C (Ni-500 et NiNb-500). La sélectivité a été obtenue dans des conditions d'isoconversion de 10 %.

La **Figure 4.11** montre la variation de l'activité catalytique pour les catalyseurs NiO et Ni-Nb-O avec le rapport oxalate/Ni dans le gel de synthèse. Une tendance similaire est observée dans l'activité catalytique pour les catalyseurs NiO et Ni-Nb-O. Ainsi, les catalyseurs calcinés à 350°C sont plus actifs que ceux calcinés à 500°C. De plus, une influence de la présence d'acide oxalique dans le gel de synthèse sur l'activité catalytique est observée, de sorte que les catalyseurs préparés avec un rapport oxalate/Ni = 1 sont les plus actifs indépendamment de la présence ou de l'absence de Nb⁵⁺ dans le catalyseur. La présence de Nb⁵⁺ a un faible effet sur l'activité catalytique (Fig. 4.11) mais un effet positif significatif sur la sélectivité en l'éthylène (Fig. 4.10).

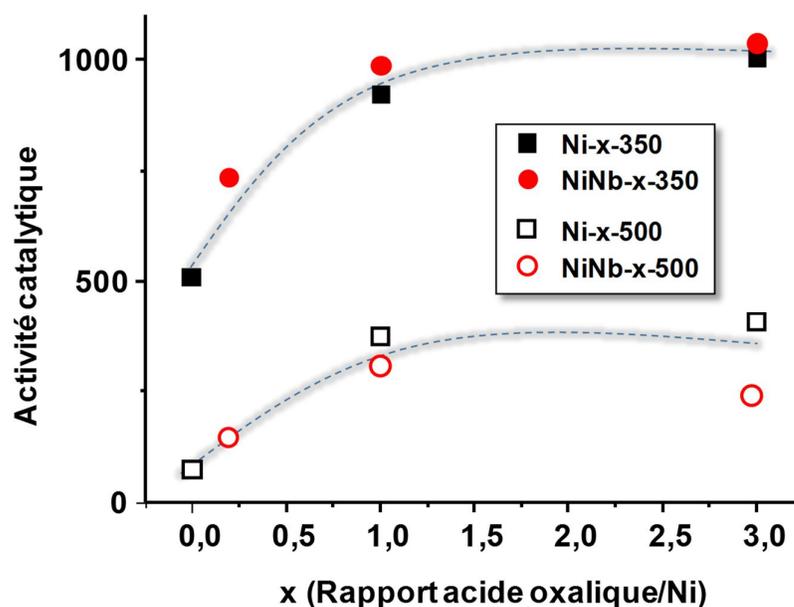


Figure 4.11. Variation de l'activité catalytique (en $\text{gC}_2\text{H}_6 \text{ kgcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$) avec le rapport acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse pour les catalyseurs NiO (■, □) et Ni-Nb-O (●, ○), calcinés à 350 (■, ●) ou à 500°C (□, ○). Résultats catalytiques dans le Tableau 4.3. Remarque: l'utilisation de Nb-oxalate comme précurseur correspond à un rapport acide oxalique/Ni d'environ 0,2 dans les catalyseurs **NiNb-0-350** et **NiNb-0-500**.

Selon ces résultats, l'incorporation d'acide oxalique dans le gel de synthèse a une influence positive sur l'activité catalytique des catalyseurs NiO et Ni-Nb-O, cet effet est plus important pour les échantillons calcinés à 350°C.

De la même manière, la **Figure 4.12** montre la variation du STY (rendement par rapport au temps pour la formation d'éthylène ou vitesse de formation de l'éthylène) avec le rapport acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse pour les catalyseurs NiO non dopé, série Ni-x (les catalyseurs du chapitre 3) et les catalyseurs NiO dopé au Nb, série NiNb-x calcinés à 350 ou 500°C.

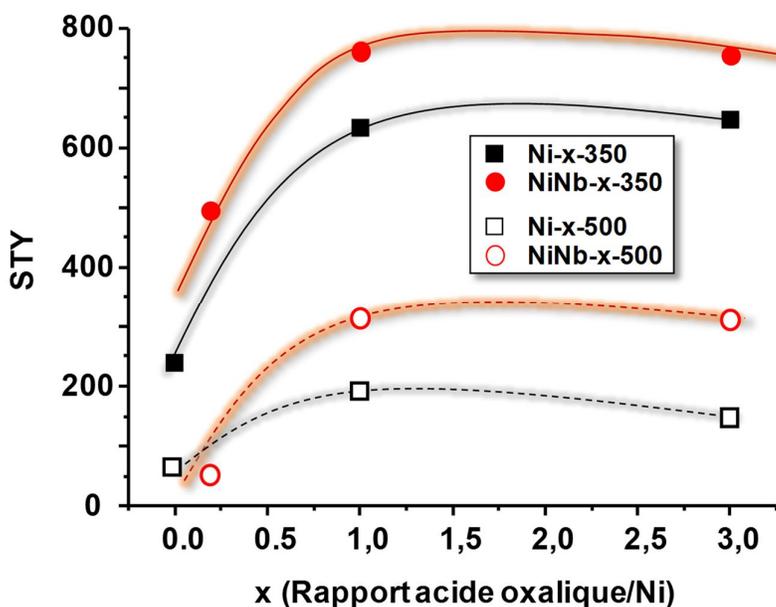


Figure 4.12. Variation de STY, vitesse de formation de l'éthylène (en $\text{g}_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$) avec le rapport acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse pour les catalyseurs NiO (■, □) et Ni-Nb-O (●, ○) calcinés à 350 (■, ●) ou à 500°C (□, ○). Résultats catalytiques dans le tableau 4.3. Remarque : l'utilisation de Nb-oxalate comme précurseur correspond à un rapport acide oxalique/Ni d'environ 0,2 dans les catalyseurs **NiNb-0-350** et **NiNb-0-500**.

On observe que la formation de l'éthylène est augmentée par l'incorporation supplémentaire d'acide oxalique dans le gel de synthèse, cet effet étant plus important dans le cas des catalyseurs NiNb-x-350. De plus, les résultats du STY pour les catalyseurs calcinés à 350°C sont supérieurs à ceux des catalyseurs correspondants calcinés à 500°C. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la **Figure 4.11** qui montrent une réactivité plus élevée des catalyseurs calcinés à 350 °C et ceux de la **Figure 4.9** où une sélectivité plus élevée est observée dans les catalyseurs contenant du Nb.

Ainsi, on peut conclure que l'incorporation de Nb^{5+} augmente la sélectivité en éthylène et la vitesse de formation de l'éthylène, cet effet étant plus important si de l'acide oxalique est incorporé dans le gel de synthèse.

Comme indiqué dans la caractérisation des catalyseurs, la présence de Nb^{5+} dans Ni-Nb-O favorise une faible réductibilité des liaisons Ni-O (TPR- H_2 , Fig. 4.4) et aussi une faible présence d'espèces d'oxygène hautement réactives (O_2^- ou O^- espèces électrophiles) (Résultats XPS, Fig. 4.6). Ces deux aspects sont plus favorisés dans les catalyseurs

calcinés à 500°C, ce qui explique la sélectivité élevée en éthylène en particulier l'échantillon NiNb-1-500 (Fig. 4.8).

La **Figure 4.13** montre les vitesses de réaction pour la formation d'éthylène et de CO₂ (en g_{produit} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹) à 300°C avec le rapport acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse pour les catalyseurs calcinés à 350 °C (Ni-x-350 et NiNb-x-350) et à 500°C (Ni-x-500 et NiNb-x-500). La somme des vitesses de réaction pour la formation d'éthylène et de CO₂ correspond à la vitesse de réaction de la conversion d'éthane.

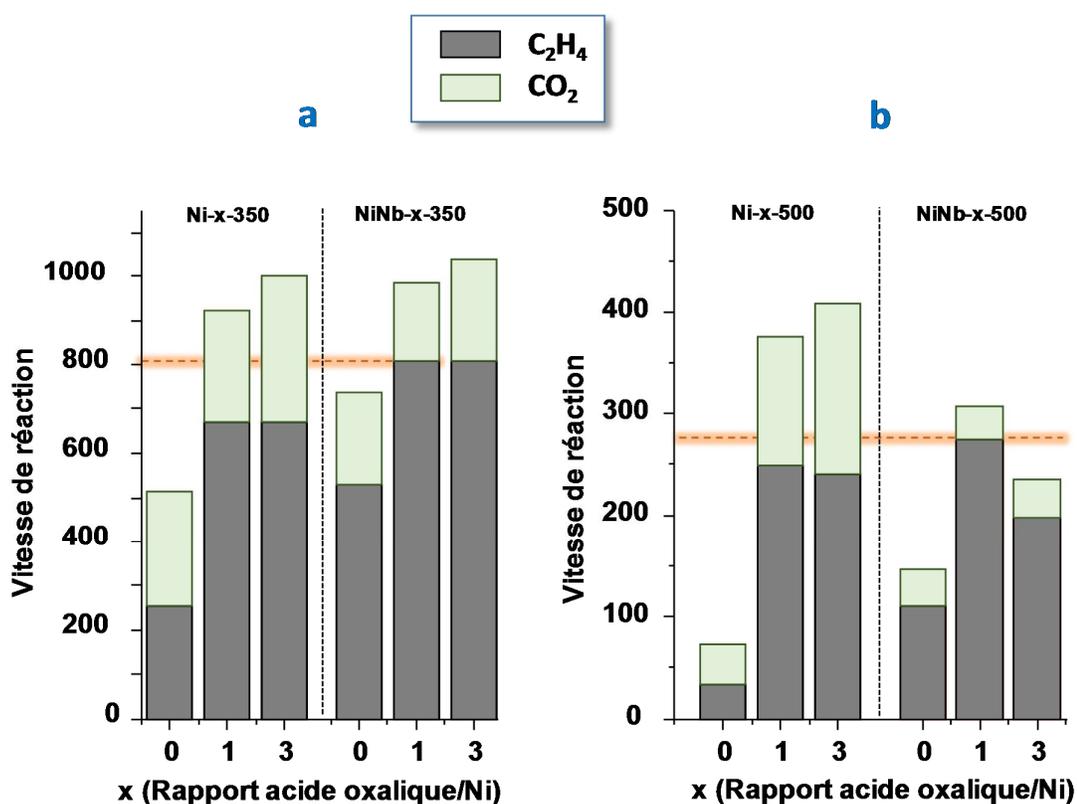


Figure 4.13. Variation de la vitesse de réaction pour la formation d'éthylène et de CO₂ avec le rapport acide oxalique/Ni dans le gel de synthèse dans l'ODH de l'éthane sur des catalyseurs calcinés à 350 °C (Ni-x-350 et NiNb-x-350) (a) et à 500 °C (Ni-x-500 et NiNb-x-500) (b).

Dans tous les cas, les catalyseurs préparés avec un rapport acide oxalique/Ni de 1 présentent la vitesse de réaction la plus élevée pour la formation d'éthylène.

De plus, les catalyseurs calcinés à 350 °C présentent les vitesses de réaction les plus élevées, tandis que les catalyseurs calcinés à 500 °C, en particulier les catalyseurs contenant du Nb, présentent le rapport le plus élevé de la vitesse de formation d'éthylène et de la vitesse de formation de CO₂, c'est-à-dire la plus grande sélectivité en éthylène.

En conséquence, le catalyseur optimal dans la série Ni-Nb-O nécessite la présence d'une certaine quantité d'acide oxalique dans le gel de synthèse et une calcination finale de 500°C. L'utilisation conjointe d'une température de calcination relativement élevée (500 °C) et l'inclusion d'une charge appropriée d'acide oxalique dans le gel de synthèse pendant l'étape de préparation a conduit à une excellente sélectivité en éthylène (environ 89,2%). De plus, et en accord avec les résultats de caractérisation des catalyseurs, les performances catalytiques des catalyseurs Ni-Nb-O peuvent être expliquées en termes de différentes propriétés physico-chimiques des catalyseurs, y compris des changements dans le nombre de lacunes et dans la concentration d'espèces électrophiles de l'oxygène.

Lemonidou et al. [33] ont démontré l'existence d'un fort effet isotopique cinétique (KIE) sur les catalyseurs NiO et NiO dopé au Nb, suggérant que :

i) la rupture de la liaison C-H est l'étape déterminante de la vitesse de la réaction dans l'ODH de l'éthane des deux catalyseurs; ii) les deux catalyseurs devraient avoir des sites actifs similaires bien que l'abondance ou la concentration en surface des sites sélectifs et non sélectifs change avec l'incorporation de Nb⁵⁺ dans le réseau de NiO. De cette façon, il a été proposé que la nature des sites de surface est fortement influencée par la valence et les caractéristiques acido-basiques des promoteurs d'oxydes métalliques, qui ont un grand impact sur la sélectivité en éthylène [21]. Ainsi, ces auteurs ont proposé une bonne corrélation entre la sélectivité à l'éthylène et la valence du promoteur. Le Nb⁵⁺ est considéré comme le meilleur promoteur.

D'autre part, l'influence de la température de calcination n'est pas tout à fait claire à ce moment. Cependant, l'influence positive de la température de calcination dans les catalyseurs NiO contenant du Nb pourrait être liée à l'incorporation plus élevée de Nb⁵⁺ dans la structure des particules NiO. Ainsi, la présence de Nb⁵⁺ isolé peut être un facteur clé afin d'augmenter les lacunes dans le réseau de NiO [34] ce qui favorise une sélectivité élevée en éthylène dans l'ODH de l'éthane. De plus, il est bien connu que l'incorporation

de Nb^{5+} dans les oxydes métalliques mixtes nécessite des températures de calcination relativement élevées [35], comme observé dans notre cas.

4.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'effet de la méthode de préparation sur la nature chimique de Ni des catalyseurs NiO dopé au Nb (Ni-Nb-O) a été étudié. En fonction de la méthode de préparation, des matériaux au comportement catalytique différent ont été préparés. L'utilisation d'une température de calcination relativement élevée (500 °C) et l'incorporation d'une charge appropriée d'acide oxalique dans le gel de synthèse pendant l'étape de préparation a conduit à une excellente sélectivité en éthylène d'environ 89% comparativement aux catalyseurs NiO massiques. Cette sélectivité augmente avec l'incorporation d'acide oxalique dans le gel de synthèse (rapport optimal oxalate/Ni égal à 1). Cependant et contrairement aux catalyseurs NiO massique la sélectivité en éthylène augmente avec la température de calcination. Les catalyseurs calcinés à 500°C sont les plus sélectifs. Les performances catalytiques élevées des catalyseurs Ni-Nb-O peuvent être expliquées en termes de nombre de lacunes et de concentration d'espèces électrophiles de l'oxygène. Par conséquent, les catalyseurs les plus sélectifs sont ceux présentant une forte concentration de défauts en nickel, une concentration minimale d'espèces électrophiles de l'oxygène ainsi que la quantité la plus élevée d'espèces Nb^{5+} à la surface du catalyseur.

References

- [1] E. Heracleous, AA. Lemonidou, Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 162-174.
- [2] Lian Kong, Dong Li, Zhen Zhao, Jianmei Li, Linlin Zhao, Xiaoqiang Fan, Xia Xiao, Zean Xie, Preparation, characterization and catalytic performance of rod-like Ni–Nb–O catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane at low temperature, *Catalysis Science & Technology*, 9 (2019) 3416–3425.
- [3] G. George, S. Anandhan, Synthesis and characterisation of nickel oxide nanofibre webs with alcohol sensing characteristics, *RSC Advances*, 4 (2014) 62009-62020.
- [4] D. Delgado, R. Sanchis, B. Solsona, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, Influence of the Nature of the Promoter in NiO Catalysts on the Selectivity to Olefin During the Oxidative Dehydrogenation of Propane and Ethane, *Topics in Catalysis*, 63 (2020) 1731–1742.
- [5] B. Savova, S. Loridant, D. Filkova, J.M.M. Millet, Ni–Nb–O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 148–157.
- [6] I. Popescu, Z. Skoufa, E. Heracleous, AA. Lemonidou, I-C. Marcu, A study by electrical conductivity measurements of the semi conductive and redox properties of Nb-doped NiO catalysts in correlation with the oxidative dehydrogenation of ethane, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 8138-8147.
- [7] J. Santander, E. López, A. Diez, M. Dennehy, M. Pedernera, G. Tonetto, Ni–Nb mixed oxides: One-pot synthesis and catalytic activity for oxidative dehydrogenation of ethane, *Chemical Engineering Journal*, 255 (2014) 185–194.
- [8] D. Delgado, B. Solsona, R. Sanchis, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto, Oxidative dehydrogenation of ethane on diluted or promoted nickel oxide catalysts: Influence of the promoter/diluter, *Catalysis Today*, 363 (2021) 27-35.
- [9] R. E. Dietz, W. F. Brinkman, A. E. Meixner, H. J. Guggenheim, Raman Scattering by Four Magnons in NiO and KNiF₃, *Physical Review Letters*, 27 (1971) 814.

- [10] E. Aytan, B. Debnath, F. Kargar, Y. Barlas, M.M. Lacerda, J.X. Li, R.K. Lake, J. Shi, A.A. Balandin, Spin-phonon coupling in antiferromagnetic nickel oxide, *Applied Physics Letters*, 111(2017) 252402; doi.org/10.1063/1.5009598.
- [11] S. He, X. Zheng, L. Mo, W. Yu, H. Wang, Y. Luo, Characterization and catalytic properties of Ni/SiO₂ catalysts prepared with nickel citrate as precursor, *Materials Research Bulletin*, 49 (2014) 108–113.
- [12] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärns, Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, *Journal of Physics: Conference Series*, 93 (2007) 012039; [doi:10.1088/1742-6596/93/1/012039](https://doi.org/10.1088/1742-6596/93/1/012039).
- [13] E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 159–171.
- [14] J.S. Yoon, M.B. Park, Y. Kim, D.W. Hwang, H-J Chae, Effect of Metal Oxide–Support Interactions on Ethylene Oligomerization over Nickel Oxide/Silica–Alumina Catalysts, *Catalysts*, 9 (2019) 933.
- [15] Y. Kathiraser, W. Thisartarn, K. Suttiumporn, S. Kawi, Inverse NiAl₂O₄ on LaAlO₃–Al₂O₃: Unique Catalytic Structure for Stable CO₂ Reforming of Methane, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 8120-8130.
- [16] Ch.Li, Y-W. Chen, Y.-W, Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method, *Thermochimica Acta*, 256 (1995) 457.
- [17] X. Zhao, M.D. Susman, J.D. Rimer, P. Bollini, Tuning selectivity in nickel oxide-catalyzed oxidative dehydrogenation of ethane through control over non-stoichiometric oxygen density, *Catalysis Science & Technology*, 11 (2021) 531-541.
- [18] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 246 (2003) 1-9.

- [19] Y. Abdelbaki, A. de Arriba, B. Solsona, D. Delgado, E. García-González, R. Issaadi, J.M., López Nieto, The nickel-support interaction as determining factor of the selectivity to ethylene in the oxidative dehydrogenation of ethane over nickel oxide/alumina catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 263 (2021) 623, 118242.
- [20] F. Medina, P. Salagre, J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras, NiO reducibilities: Structural and catalytic properties of their pure and potassium-doped reduced forms, *Journal of Catalysis*, 142 (1993) 392-405.
- [21] J. M. López Nieto, B. Solsona, R. K. Grasselli, P. Concepcion, Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Topic in Catalysis*, 57 (2014) 1248–1255, <https://doi.org/10.1007/s11244-014-0288-2>.
- [22] D. Delgado, B. Solsona, A. Ykrelef, A. Rodríguez-Gomez, A. Caballero, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellon, J.M. López Nieto, Redox and Catalytic Properties of Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 25132-25142.
- [23] V. Biju, Ni 2p X-ray photoelectron spectroscopy study of nanostructured nickel oxide, *Materials Research Bulletin*, 42 (2007) 791-796.
- [24] E. Rodríguez-Castellón, D. Delgado, A. Dejoz, I. Vázquez, S. Agouram, J.A. Cecilia, B. Solsona, J.M. López Nieto, Enhanced NiO Dispersion on a High Surface Area Pillared Heterostructure Covered by Niobium Leads to Optimal Behaviour in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Chemistry-A European Journal*, 26 (2020) 9371-9381.
- [25] M. A. van Veenendaal, G. Sawatzky, Nonlocal Screening Effects in 2p X-Ray Photoemission Spectroscopy Core-Level Line Shapes of Transition Metal Compounds, *Physical Review Letters*, 70 (1993) 2459-2468.
- [26] B.P. Payne, M. C. Biesinger, N.S. McIntyre, Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185 (2012) 159-166.
- [27] J. Haber, Mechanism of Heterogeneous Catalytic Oxidation, in: R.A Sheldon, R.S. van Santen (Eds.), *Catalytic Oxidation: Principles and Applications*, World Scientific, Singapore, 1995, pp. 17-51

- [28] B. Savona, S. Loridant, D. Filkova, J.M.M. Millet, Ni-Nb-O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation, *Applied Catalysis A.: General*, 390 (2010) 148-157
- [29] M.A.B. Gomes, L.O.S. Bulhões, S.C. Castro, A.J. Damião, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 3067.
- [30] D. Simon, C. Perrin, P. Baillif, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Série C*, 283 (1976) 241.
- [31] M. Aufray, S. Menuel, Y. Fort, J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, New synthesis of nanosized niobium oxides and lithium niobate particles and their characterization by XPS analysis, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9 (2009) 4780. doi: 10.1166/jnn.2009.1087. PMID: 19928149.
- [32] T. Blasco, J.M. López Nieto, Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 157 (1997) 117-142.
- [33] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts via isotopic labeling and methanol sorption studies, *Journal of Catalysis*, 322 (2015) 118-129.
- [34] X.Y. Sun, B. Li, H. Metiu, Ethane Activation by Nb-Doped NiO, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 23597–23608.
- [35] M.D. Soriano, E. García-González, P. Concepción, C.B. Rodella, J.M. López Nieto, Self-Organized Transformation from Hexagonal to Orthorhombic Bronze of Cs-Nb-W-O Mixed Oxides Prepared Hydrothermally, *Crystal Growth & Design*, 17 (2017) 6320–6331.

Chapitre 5

Etude de l'interaction NiO-support sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques : influence de l'ajout d'un oxyde métallique (Nb, Ti, Sn) et d'un additif organique (acide oxalique)

5.1. Considérations précédentes

Comme indiqué dans la partie bibliographique, le dopage ou l'ajout soit d'un additif organique soit d'un support sont les stratégies les plus courantes afin de modifier les catalyseurs NiO dans l'ODH de l'éthane et améliorer ses propriétés catalytiques. Dans ce contexte, la nature chimique des supports et la méthode de préparation sont des aspects clés à prendre en considération.

Le but de ce chapitre est de faire dans une première partie, la lumière sur l'effet de l'interaction NiO-support γ -alumine sur la nature chimique des espèces Ni et sa conséquence sur le comportement catalytique du catalyseur résultant dans l'ODH de l'éthane. Dans une deuxième partie, l'effet de l'ajout d'un oxyde métallique (Nb, Ti, Sn) à l'oxyde de nickel supporté sur alumine sur les propriétés catalytiques du catalyseur résultant sont étudiés dans la même réaction.

5.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

5.2.1. Caractérisation des catalyseurs à base de NiO supporté

Les catalyseurs NiO supporté ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques. Le **Tableau 5.1** présente les principales caractéristiques de ces catalyseurs.

Tableau 5.1. Les caractéristiques des catalyseurs NiO supporté.

Catalyseurs	NiO (wt.%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	E _g (eV) ^e	H ₂ -TPR	
				(H ₂ -uptake) ^f	TMC (°C) ^g
5Ni/AL	5	202	4.50	17	---
10Ni/AL	10	189	4.08	49	592
15Ni/AL	15	171	3.81	71	500
20Ni/AL	20	166	3.70	86	511
30Ni/AL	30	152	3.60	126	336
15Ni/AL(o1)^a	15	195	3.25	50	383
15Ni/AL(o3)^b	15	195	3.55	72	410
Ni+Al(PM) ^c	15	173	3.48	65	296
Ni/Nb/Al	15	151	3.58	63	325
(Ni+Nb)/AL	15	184	3.50	77	537

a) rapport molaire acide oxalique / nickel dans le gel de synthèse de 1; b) rapport molaire acide oxalique / nickel dans le gel de synthèse de 3; c) mélange mécano-chimique; e) énergie de bord en EV, déterminée à partir des spectres DR-UV-vis; f) absorption d'hydrogène lors des expériences TPR, en ml_{H₂} / g_{cat}; g) température maximale de consommation H₂.

5.2.1.1. La diffraction des rayons X (XRD)

La **Figure 5.1** montre les spectres XRD obtenus sur les catalyseurs NiO supporté sur Al₂O₃ synthétisés en absence et en présence des quantités croissantes d'acide oxalique. De plus, les spectres des catalyseurs activés par Nb ont également été inclus. A titre comparatif, le spectre XRD de l'échantillon **Ni+AL(PM)** physiquement mélangé est présenté sur la **Figure S4A** (voir annexe).

Tous les matériaux présentent des raies de diffraction correspondant à une phase NiO cubique centrée sur la face, au groupe spatial *Fm3hm* (JCPDS: 78-0643) et à γ -alumine (JCPDS: 10-0425). Cependant, en fonction de la méthode de préparation du catalyseur (changement de la charge de NiO et ajout d'acide oxalique ou de promoteur Nb⁵⁺), des changements de l'intensité des pics de diffraction ont été observés. Les diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs de la série **xNi/AL** montrent une augmentation progressive de l'intensité des pics liée au NiO avec la charge de NiO, ainsi

qu'une diminution de la largeur des pics (**Fig. 5.1A a-e**), ce qui suggère une augmentation de la taille des cristaux de NiO.

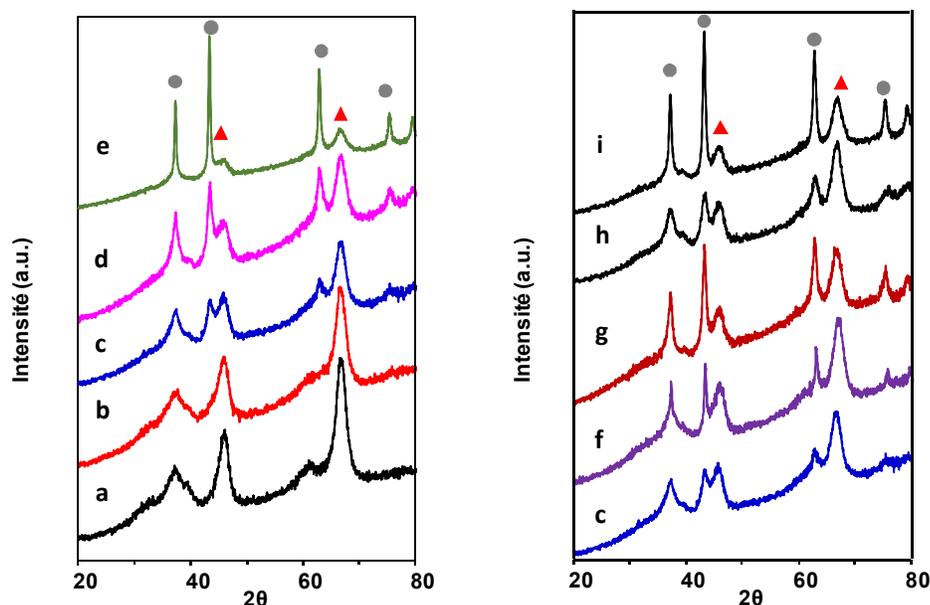


Figure 5.1. Spectres XRD des catalyseurs NiO supporté sur Al_2O_3 : a) 5Ni/AL; b) 10Ni/AL; c) 15Ni/AL; d) 20Ni/AL; e) 30Ni/AL; f) (Ni+Nb)/AL; g) Ni/Nb/AL; h) 15Ni/AL-o1; i) 15Ni/AL-o3. Les lignes de diffraction de NiO (●) et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (▲) ont été marquées.

D'autre part, pour une même teneur en nickel (nous avons considéré la teneur optimale en NiO de 15% en poids), des quantités croissantes d'acide oxalique ont conduit à une augmentation progressive de l'intensité relative des pics de NiO (voir diagrammes c, h et i) en relation avec l'augmentation de la taille des cristaux de NiO. De même, la présence de Nb en tant que promoteur (c'est-à-dire les catalyseurs **Ni/ Nb/AL** et **(Ni+Nb)/AL**) modifie l'intensité relative des maxima de NiO. Ainsi, les maxima de diffraction NiO semblent être plus intenses dans l'échantillon **Ni/Nb/AL** que dans **(Ni+Nb)/AL** (**Fig. 5.1B**, motifs g et f, respectivement). Ce qui pourrait probablement être lié à une augmentation de la taille des cristaux de NiO (puisque ces derniers ont été préparés à partir de précurseur de Nb-oxalate) et/ou la formation de NiO avec des quantités plus faibles de défauts, comme il sera discuté plus tard.

En effet, la variation de l'intensité et de la largeur des pics de NiO dans les spectres XRD pourrait s'expliquer soit par une diminution/augmentation de la taille des particules

d'oxyde métallique, soit par une diminution/augmentation de sa cristallinité (c'est-à-dire une diminution/augmentation de l'ordre structurel).

5.2.1.2. Microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) et analyse EDX

Afin de mieux comprendre la nature cristalline des catalyseurs à base de NiO supporté, certains matériaux sélectionnés ont été analysés par microscopie électronique à transmission à haute résolution (**Figure 5.2**).

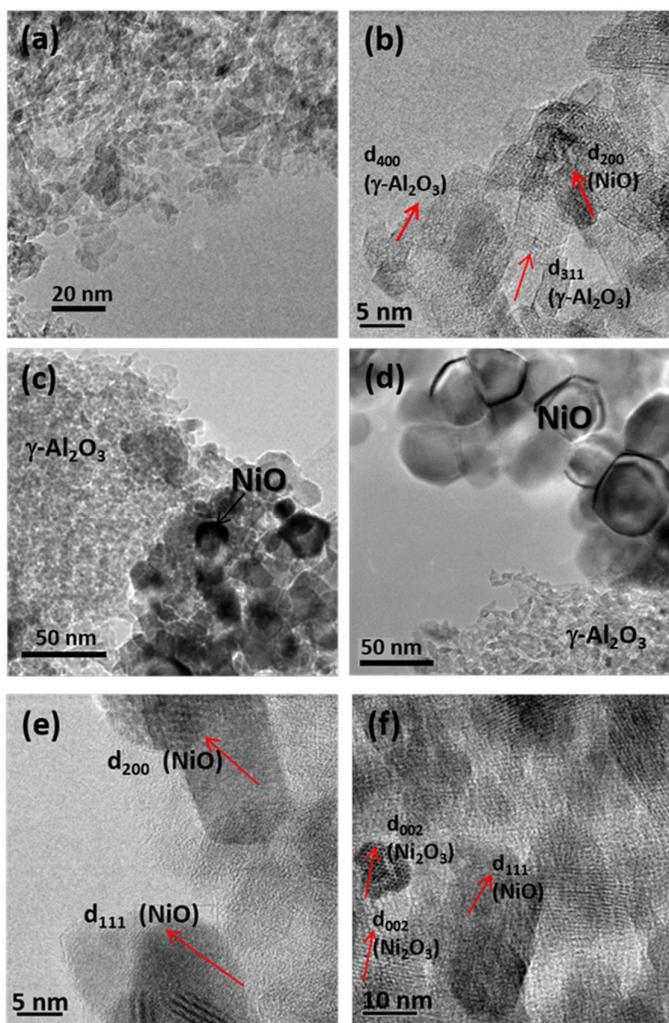


Figure 5.2. Micrographies électroniques à transmission à haute résolution correspondant aux cristallites de catalyseurs: 15Ni/AL (a et b), 20Ni/AL (c), 30Ni/AL (d), 15Ni/AL-o3 (e) et Ni/Nb /AL (f).

Les catalyseurs d'oxyde de nickel sur support d'alumine (série xNi/AL) sont constitués de cristallites de γ -Al₂O₃ et de NiO d'une taille allant de 5 à 10 nm jusqu'à la composition **15Ni/AL**. Les particules NiO présentent une bonne dispersion sur le support (Fig.5.2a et 5.2b). Dans le catalyseur **20Ni/AL**, des cristaux de NiO de 30 à 50 nm sous forme de plaque commencent à apparaître (**Fig. 5.2c**). Ces cristaux sont très abondants et forment des agglomérats dans le catalyseur **30Ni/AL** (**Fig. 5.2d**).

L'ajout d'acide oxalique a tendance à modifier la microstructure des catalyseurs. Après addition d'acide oxalique avec un rapport molaire de Ni/acide oxalique égal à 1:1 (catalyseur **15Ni/AL-o1**), le degré de dispersion sur le substrat et la taille moyenne des cristallites de NiO, restent quasiment inchangés par rapport à ce que nous avons observé dans le catalyseur **15Ni/AL**. Cependant, pour un rapport molaire plus élevé 1:3 Ni/acide oxalique (échantillon **15Ni/AL-o3**), les particules de NiO présentent une cristallinité plus élevée, même si la taille moyenne des cristallites ne change guère une légère augmentation est observée jusqu'à 10-15 nm ainsi qu'une concentration plus élevée de NiO. Néanmoins, ce dernier présente une bonne dispersion (Fig. 5.2e). De ce fait, on peut conclure que, l'ajout d'acide oxalique modifie à peine la taille des cristallites de NiO, bien que les cristaux soient plus définis. A noter que malgré la similitude entre les spectres XRD des catalyseurs **15Ni/AL-o3** et **30Ni/AL** (**Figure 5.1**, spectres i et e, respectivement), leur microstructure est assez différente.

D'autre part, dans le cas des catalyseurs activés par le niobium, des différences sont constatées selon la méthode de préparation. Le catalyseur préparé à partir d'oxyde de nickel supporté sur alumine avec du niobium dispersé en deux étapes (échantillon **Ni/Nb/AL**) est partiellement formé par des cristallites de NiO de 10-15 nm réparties sur le support ainsi que des agglomérats de gros cristaux de ~ 50 nm. Il est intéressant de noter que des cristallites bien dispersées d'une taille d'environ 5 à 10 nm avec un espacement caractéristique d'environ 7 Å peuvent également être observées dans ce catalyseur. Compte tenu de la composition chimique de l'échantillon et de la distribution élémentaire, cette périodicité est compatible avec l'espacement (002) d de Ni₂O₃ ($d_{002}=7,29\text{Å}$). Ces cristallites sont clairement visibles sur la **Figure 5.2f**. Il est important de mentionner que c'est le seul catalyseur dans lequel nous avons observé ces cristaux et les détails de la méthode de préparation dans ce cas particulier doivent être à l'origine de la formation de cette espèce.

Le nickel et le niobium supportés sur γ - Al_2O_3 préparé en une seule étape (**Ni+Nb**)/AL, est également formé par des cristallites de NiO de 10-15 nm réparties sur le support avec des agglomérats de cristaux de NiO plus gros de ~ 50 nm. Ces gros cristaux sont moins abondants que dans le catalyseur préparé en deux étapes.

La **Figure 5.3** présente les cartographies EDX des catalyseurs activés par Nb, c'est-à-dire les catalyseurs **Ni/Nb/AL** et (**Ni+Nb**)/AL (fig 5.3 a et b, respectivement).

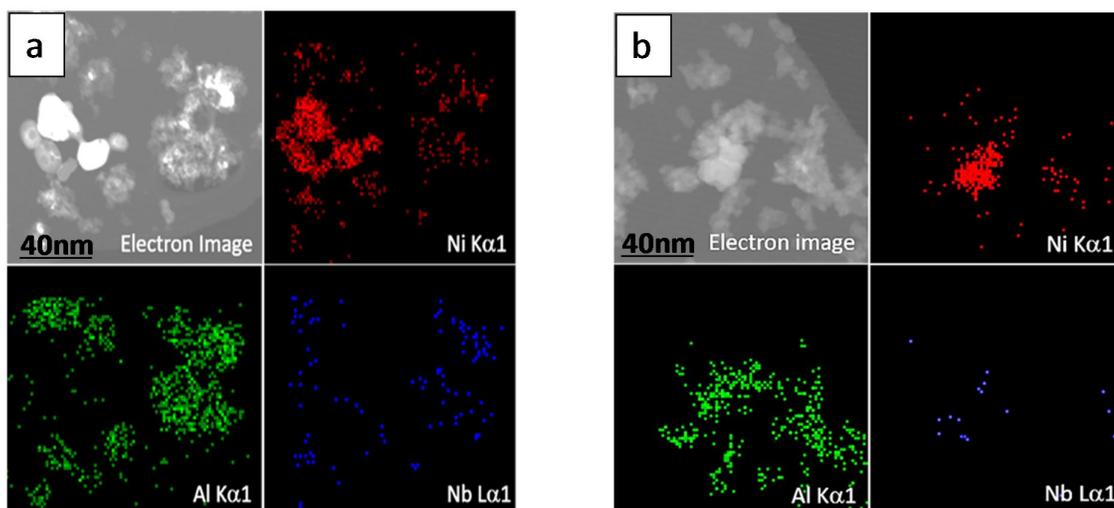


Figure 5.3. Cartographie EDX des catalyseurs NiO supporté sur Al_2O_3 et activés au niobium : a) Ni/Nb/AL ; b) (Ni+Nb)/AL. (Ni: rouge, Al: vert, Nb: Bleu).

Comme nous pouvons le voir l'échantillon **Ni/Nb/AL** montre une répartition homogène du niobium sur le support γ - Al_2O_3 . Aucun Nb n'était détecté aux endroits où les cristaux de NiO sont observés, probablement parce qu'il est présent sous forme de grosses particules. Ces gros cristaux sont moins abondants dans le catalyseur préparé en une seule étape (échantillon (**Ni+Nb**)/AL). De plus, on observe clairement qu'à une faible concentration, le niobium peut être associé au nickel distribué sur le support.

Les analyses EDX montrent une bonne dispersion de NiO le long du support dans ces deux catalyseurs. En revanche, lorsque la quantité de Nb déposée est augmentée, la taille des particules de NiO supportées augmente.

5.2.1.3. La spectroscopie Raman

Afin de faire la lumière sur les caractéristiques vibratoires des catalyseurs NiO supporté par Al_2O_3 , les matériaux ont été analysés par UV Raman en irradiant les échantillons avec un laser UV (325 nm) (**Fig. 5.4**). A noter que, les expériences du Raman conventionnelles menées à l'aide d'une source de rayonnement de 514 nm ont abouti à des spectres extrêmement bruyants (**Fig. S7**), masqués par les phénomènes de fluorescence. Tous les catalyseurs présentent les caractéristiques UV Raman typiques de NiO [1,2] :

i) deux bandes à ~ 510 et 580 cm^{-1} , attribuées aux modes optique transverse (TO) et longitudinal (LO) à un phonon (1P), ii) deux faible bandes à $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ et une bande intense à environ 1100 cm^{-1} liées aux modes à deux phonons, c'est-à-dire le mode optique transverse du second ordre (2TO), la combinaison des modes TO+LO et les modes optiques longitudinaux du second ordre (2LO), respectivement.

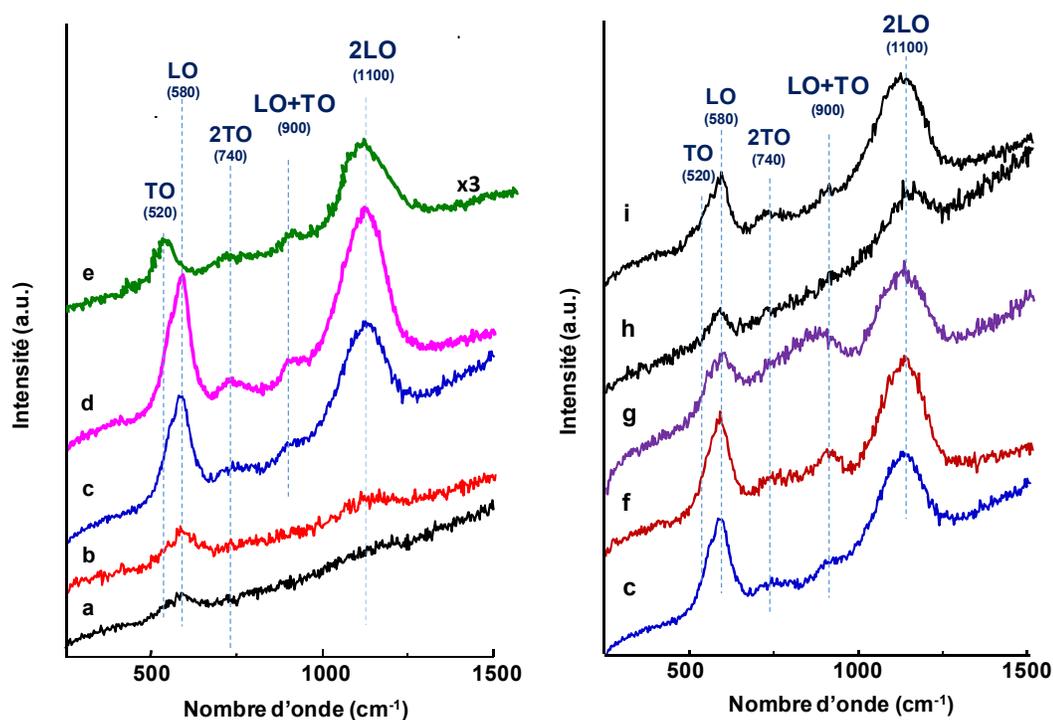


Figure 5.4. Spectres UV Raman des catalyseurs NiO supporté sur Al_2O_3 : a) 5Ni/AL; b) 10Ni/AL; c) 15Ni/AL; d) 20Ni/AL; e) 30Ni/AL; f) (Ni+Nb)/AL; g) Ni/Nb/Al; h) 15Ni/AL-o1; i) 15Ni/AL-o3.

Il a été rapporté que lorsque NiO est riche en défauts, l'intensité de la diffusion à un phonon augmente considérablement [1,3]. Par exemple, l'oxyde de nickel supporté par de la silice avec 3% en poids de NiO a présenté une très faible intensité de la bande à environ 1124cm^{-1} , lié à la présence de très petits cristaux de NiO [4]. De plus, un groupe à environ 570cm^{-1} a été récemment rapporté dans NiO supporté sur des catalyseurs à hétérostructure d'argile poreuse contenant du Nb^{5+} , avec une dispersion de NiO relativement élevée, en raison d'une diminution de la taille des particules de NiO et / ou de la présence de défauts [5].

Parmi toutes ces bandes, les plus intenses sont celles situées à 580 et à 1100cm^{-1} . L'intensité relative de ces deux signaux peut fournir des informations sur le désordre structurel (présence de défaut) et la taille des particules de NiO. On observe clairement que l'intensité des bandes les plus caractéristiques (bande 1P LO à $\sim 580\text{cm}^{-1}$ et bande 2P 2LO à $\sim 1100\text{cm}^{-1}$) augmente lorsque la charge de nickel augmente (**Fig. 5.4**). Cependant, la croissance relative de ces deux bandes diffère. Ainsi, une augmentation de l'intensité de la bande 2P 2LO (I_{1100}) supérieure à celle de la bande 1P LO (I_{580}) est observée pour une charge de Ni plus élevée.

L'augmentation de l'intensité relative du mode 1P LO observée par UV Raman peut être expliquée par les caractéristiques suivantes:

(i) une taille de particule de NiO plus petite, (ii) la présence d'une concentration plus élevée de défauts, et (iii) un trouble structurel plus élevé [6]. Il est important de mentionner que les catalyseurs les plus sélectifs dans l'ODH de l'éthane (comme on le verra après) montrent une intensité maximale de la bande 1P LO. Cela pourrait indiquer une relation entre la sélectivité en éthylène dans l'ODH de l'éthane et la taille des particules ou entre la sélectivité en éthylène concentration de défauts, comme il a été suggéré précédemment.

Les spectres UV Raman des catalyseurs avec une charge fixe de Ni (15%wt NiO) et avec ou sans Nb^{5+} ou l'acide oxalique dans le gel de synthèse sont représentés sur la même figure (**Fig. 5.4** spectres c, f à i). Ces spectres montrent des différences d'intensité de la bande LO (I_{580}) et de la bande 2LO (I_{1100}). Le catalyseur **15Ni/AL** et **(Ni +Nb)/AL** révèle un rapport I_{580}/I_{1100} supérieur à 1, contrairement aux catalyseurs **Ni/Nb/AL**, **15Ni/AL-o1** et **15Ni/AL-o3** qui présentent des rapports de I_{580}/I_{1100} inférieurs à 1. Ces résultats pourraient s'expliquer en partie par la présence de particules de NiO de différentes tailles de cristaux. Cependant, la distribution et la taille moyenne des cristaux de NiO dans le catalyseur de référence **15Ni/AL** et l'échantillon **15Ni/AL-o1** sont assez similaires, mais le

rapport relatif I_{580}/I_{1100} dans le catalyseur de référence est beaucoup plus élevé, ce qui suggère une concentration plus élevée de défauts et un trouble structural plus élevé. D'autre part, dans l'échantillon dans lequel NiO est supporté sur NbOx/Al₂O₃ (c'est-à-dire échantillon Ni/Nb/Al), la bande LO présente une faible intensité liée à la présence des particules de NiO avec des tailles de cristaux plus élevées suggérant une faible capacité de l'oxyde de niobium dans la dispersion de NiO [7]. Néanmoins, les deux catalyseurs au niobium présentant une taille de cristal de NiO similaire avec un rapport relatif I_{580}/I_{1100} différent, plus élevé dans le catalyseur préparé en seule une étape (c'est-à-dire l'échantillon (Ni+Nb)/AL), suggère que le catalyseur activé au Nb préparé en une seule étape présente une quantité de défauts plus élevée que celle de l'échantillon **Ni/Nb/Al**.

5.2.1.4. La spectroscopie DR-UV-Vis

Dans le but de caractériser la nature des espèces de NiO (coordination et état d'oxydation) des tests DR-UV-vis ont été réalisés. Les spectres des catalyseurs NiO supporté par Al₂O₃ sont représentés sur la **Figure 5.5** (spectre a à e). De plus, les spectres correspondant aux catalyseurs préparés en présence d'anions oxalate activés et non activés au Nb (**Fig. 5.5**.spectre f, g, h et i) ont également été inclus.

Il est bien connu que NiO non supporté présente deux bandes à 715 et 377 nm. Ces bandes sont liées à la présence d'espèces Ni²⁺ à coordination octaédrique dans les réseaux NiO [8-12]. De plus, une légère bande est observée à 510 nm, liée au transfert de charge dans NiO [12,13].

D'autre part, il a été rapporté que NiO/Silice-Alumine [14] et NiO/Al₂O₃ [9,15] où NiO-Al₂O₃ [14, 16,17] peuvent également présenter un doublet (à 600-645 nm) et une bande à 416-430 nm. Ces bandes ont été attribuées à la présence d'espèces Ni²⁺ avec coordination tétraédrique et octaédrique (Ni²⁺(Td) et Ni²⁺(Od)), respectivement. De plus, une bande à 630 nm a été observée dans NiO supporté sur TiO₂/γ-Al₂O₃ [18], qui a été attribuée à l'absorption d'espèces NiO dispersées en surface en coordination tétraédrique. Selon certains de ces auteurs [7, 15, 12, 14, 17, 18], l'accommodation des espèces Ni²⁺ dans la coordination tétraédrique et octaédrique pourrait conduire à l'aluminate de nickel comme phase spinelle de surface dans des échantillons calcinés à haute température.

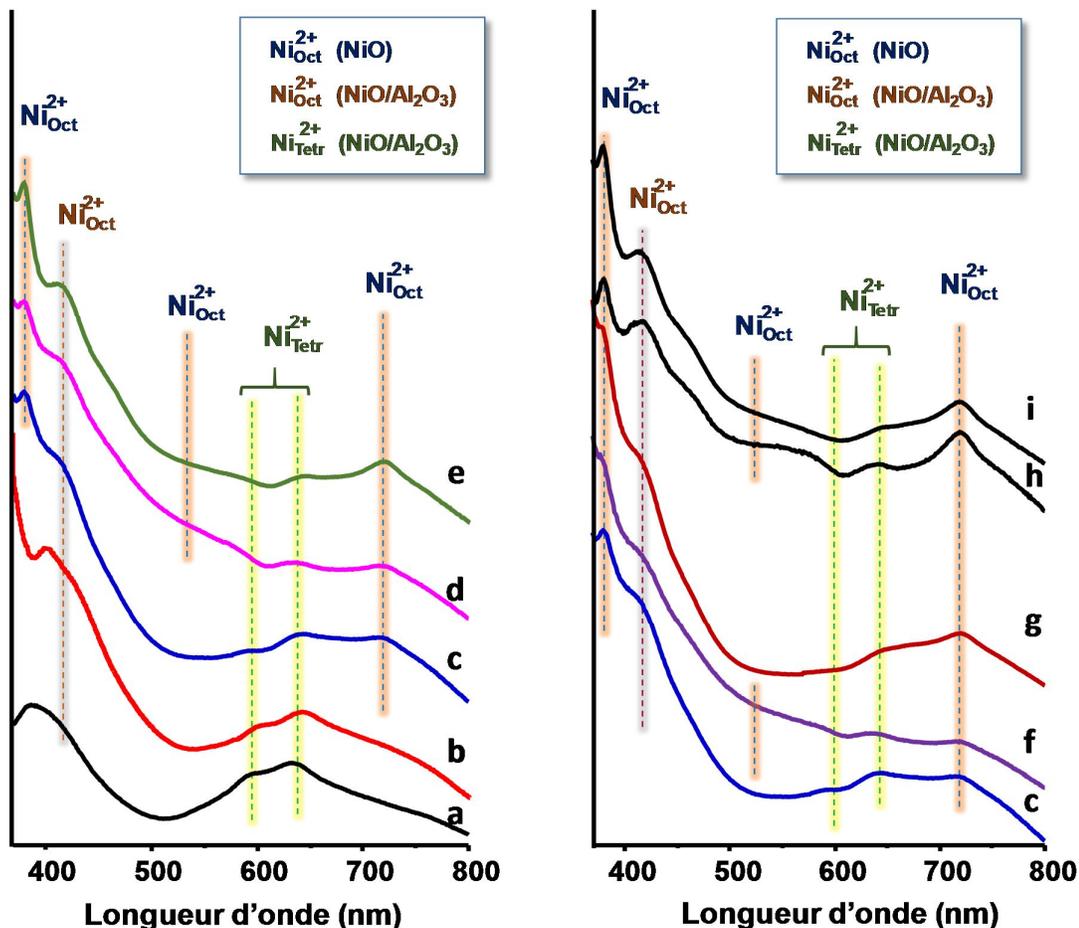


Figure 5.5. Spectres diffuse reflectance UV-VIS des catalyseurs NiO supporté sur Al_2O_3 : a) 5Ni/AL; b) 10Ni/AL; c) 15Ni/AL; d) 20Ni/AL; e) 30Ni/AL; f) (Ni+Nb)/AL; g) Ni/Nb/AL; h) 15Ni/AL-o1; i) 15Ni/AL-o3.

Selon nos résultats, les catalyseurs à faible charge de NiO (jusqu'à 15% en poids de NiO) présentent des espèces Ni^{2+} à coordination tétraédrique (doublet à 600 et 640 nm) et octaédrique (bande à 410 nm) (Fig. 5.5 spectre a, b et c). Ces résultats suggèrent la présence d'espèces Ni^{2+} hautement dispersées formant probablement un aluminat de nickel sous forme de phase spinelle de surface et/ou une forte interaction entre le support et une partie des cristallites contenant du Ni (diffusion $\text{Ni}^{2+}_{\text{tetr}}$ dans la matrice de l'alumine) [12, 15, 14, 16, 17] en particulier pour les échantillons avec une charge de NiO inférieure à 15% en poids de NiO. Lorsque la charge de nickel augmente, l'interaction avec le support atteint un maximum. Les cristaux de NiO commencent alors à croître pour atteindre une taille plus grande. Les bandes correspondant à Ni^{2+} en coordination octaédrique commencent à être observées à 377 et 715 nm pour l'échantillon 15Ni/AL (Fig. 5.5 spectre

c) et à 377, 510 et 720 nm pour les échantillons avec des teneurs en NiO plus élevées ($\text{wt}\% \text{Ni} \geq 20$) (**Fig. 5.5**, spectres d et e).

Il est à noter que l'intensité des bandes liées à la phase spinelle d'aluminate de nickel diminue en augmentant la charge en Ni. L'analyse ci-dessus est en parfait accord avec ce qui a été observé par microscopie électronique où des cristaux de NiO de taille 5-10 nm sont observés dans l'échantillon **10Ni/AL** et **15Ni/AL**. Ces cristaux coexistent avec des agglomérats de NiO polygonaux plus grands (~50 nm) dans les échantillons avec une charge de NiO $\geq 20\%$ en poids.

Dans le cas des catalyseurs activés par Nb la nature des espèces de Ni^{2+} dépend fortement de la synthèse. Le spectre de l'échantillon **Ni/Nb/AL** montre une bande intense à 715 nm pour Ni^{2+} (Od) et une faible bande à 630 nm, Ni^{2+} (Td) (**Fig. 5.5**, spectre g) contrairement au catalyseur **(Ni+Nb)/AL** qui présente une faible bande à 715 nm. Ainsi, la présence d'espèces Nb^{5+} à la surface du support, comme dans le catalyseur **Ni/ Nb/AL**, favorise la formation de NiO en limitant l'interaction NiO-support. Cependant, la distribution du niobium associé au nickel dans l'échantillon **(Ni+Nb)/AL**, limite la croissance des cristaux de NiO ce qui explique l'intensité plus faible de la bande à 715 nm. Ainsi, les gros cristaux de NiO sous forme d'agglomérat sont plus abondants dans l'échantillon de **Ni/Nb/AL**, comme il a été observé par microscopie électronique.

En outre, les bandes correspondant au NiO à 377 et 715 nm sont particulièrement plus intenses dans les catalyseurs préparés avec de l'acide oxalique : **15Ni/AL-ox1** et **15Ni/AL-ox3**, indiquant que le support est recouvert de NiO avec une très faible interaction avec le support. Ceci est en accord avec les données de la microscopie électronique, où une augmentation de la cristallinité du NiO est observée bien que la taille des cristallites n'augmente nullement pas.

On observe également que les spectres des catalyseurs (**Ni/Nb/AL**, **15Ni/AL-ox1** et **15Ni/AL-ox3**) sont presque de même allure que ceux obtenus pour **Ni/Al₂O₃** avec une charge de Ni plus élevée ($\text{wt}\% \text{NiO} \geq 20$) indiquant que, conformément aux résultats XRD, la surface du support est majoritairement recouverte de NiO avec une très faible interaction avec le support, lorsque les catalyseurs sont préparés en présence d'anions oxalate dans le gel de synthèse.

Par ailleurs, on a estimé les énergies de bande interdite (band gap energy) en appliquant la méthode de Tauc (E_{gap}) (voir **Tableau 5.1** et **Figure S5** annexe). D'après nos résultats, on constate que la bande interdite d'énergie diminue avec l'augmentation de la charge de Ni. De la même manière, pour une charge fixe de NiO (15% en poids), on note

une diminution de la valeur de la bande interdite d'énergie pour les catalyseurs contenant du Nb (3.50 ,3.58 eV) ou pour ceux préparés en présence d'acide oxalique dans le gel de synthèse (3.25 et 3.55 eV) par rapport à celle obtenue pour l'échantillon **15Ni/AL** (3.81eV). Cependant, la position du bord d'absorption (et par la suite les valeurs de E_{gap}) dépend de la structure électronique des espèces absorbantes qui est liée à leur environnement chimique et aux caractéristiques structurelles [19].

Selon l'analyse spectroscopique, les valeurs de E_{gap} plus élevées dans les catalyseurs Ni/Al₂O₃ (5-15wt%NiO) peuvent être attribuées à la présence des sites de Ni²⁺ bien ancrés dans la matrice du support. Plusieurs études ont été menées afin d'élucider l'effet des dopants et des caractéristiques structurelles sur les propriétés électroniques des matériaux à base de NiO [20-23]. Il a été démontré que la valeur de la bande interdite peut être influencée par divers facteurs tels que la taille des cristallites, les paramètres structuraux, la concentration des porteurs, la présence d'impuretés et la déformation du réseau [23]. Par exemple, des valeurs de E_{gap} de 3.60, 3.57, 3.55 et 3.51 eV ont été déterminées pour des échantillons ayant subi une calcination à 500, 600, 700 et 800°C, ce qui suggère que l' E_{gap} diminue avec l'augmentation de la taille des cristaux de NiO [14, 17]. En revanche, dans des échantillons de NiO dopés au Fe³⁺, la valeur de l' E_{gap} de NiO a diminué de 3.65 à 3.43 eV lors de l'augmentation de la concentration de Fe³⁺. Cela a été expliqué en considérant que le NiO (un matériau de type p) change avec l'incorporation de trous (lacune sur le site Ni) en raison du rétrécissement de la bande interdite [22].

5.2.1.5. La réduction en température programmée (TPR-H₂)

L'effet de la charge de NiO et la présence d'anions oxalate dans le gel de synthèse sur la réductibilité des catalyseurs à base de NiO supporté ont été étudiés au moyen de TPR-H₂. La **Figure 5.6** regroupe les profils TPR-H₂ des catalyseurs NiO/Al₂O₃ avec différentes charges de NiO (fig.3.6, a à e) et des catalyseurs avec 15% en poids de NiO activés et non activés par Nb (fig.3.6, f à i).

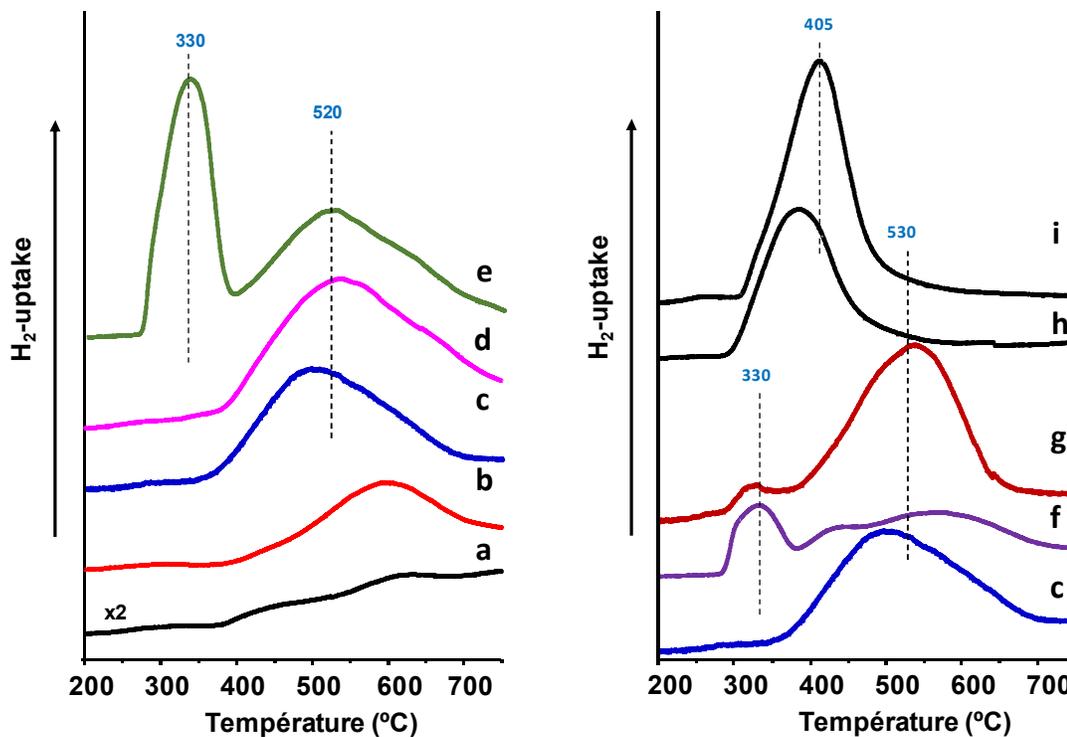


Figure 5.6. Profils TPR-H₂ des catalyseurs NiO supporté sur Al₂O₃: a) 5Ni/AL; b) 10Ni/AL; c) 15Ni/AL; d) 20Ni/AL; e) 30Ni/AL; f) Ni/Nb/AL; g) (Ni+Nb)/AL; h) 15Ni/AL-o1; i) 15Ni/AL-o3.

La forme des profils de réduction dépend de la force d'interaction NiO-support. Dans notre cas, les profils montrent trois caractéristiques principales correspondant par ordre décroissant de la température de réduction à:

i) la réduction des petites particules de NiO très dispersées pour lesquelles l'interaction NiO-support est forte [8, 9, 12, 15], donne un pic à 520-550°C (observé dans tous les catalyseurs); ii) la réduction des particules de NiO qui ont tendance à former de petits agglomérats avec une interaction de force moyenne avec le support, provoque un pic légèrement au-dessus de 450 °C (observé dans l'échantillon avec une charge de Ni de 15% en poids); et iii) la réduction de gros cristaux de NiO avec une faible interaction avec le support donne un pic à environ 340 °C, similaire à celui observé dans le NiO pur [8-10, 15, 24-27] et qui est observé avec l'échantillon **30Ni/AL**. Les sites NiO à haute réductibilité ne montrant aucune interaction avec le support, comme il peut être déduit du profil TPR de NiO non supporté [24, 15, 28,29]. Ces sites sont principalement présents dans le NiO non modifié, présentant un caractère non stœchiométrique élevé, étant ainsi plus susceptibles à une oxydation totale dans l'ODH de l'éthane.

Cependant, des différences de réductibilité peuvent être clairement observées en fonction de la méthode de préparation du catalyseur lorsque l'on compare des catalyseurs à 15% en poids de NiO (**Fig.5.6**, motifs c, f à i). Dans ce sens, les catalyseurs promus au Nb présentent un pic de réductibilité élevé à 330 °C. Ce dernier est plus intense et constitue la principale caractéristique du profil de réduction de l'échantillon **Ni/Nb/AL**. Cependant, le catalyseur **(Ni+Nb)/AL** présente une réductibilité plus faible tandis que le pic principal apparaît à 530°C.

Dans le catalyseur **Ni/Nb/AL**, la répartition homogène des espèces Nb^{5+} sur le support Al_2O_3 avant l'incorporation des espèces de Ni est à l'origine de la faible interaction entre le support (NbO_x/Al_2O_3) et les particules NiO, ce qui facilite la croissance des cristaux et la formation d'agglomérats (d'après les résultats TEM et UV Raman).

Les catalyseurs synthétisés avec de l'acide oxalique dans le gel de synthèse présentent une réductibilité plus élevée par rapport au catalyseur de référence préparé sans acide oxalique (15Ni/AL). Les profils de réduction montrent un seul pic à environ 400-450 °C.

Selon les résultats du TEM, les catalyseurs avec 15% en poids de NiO et différentes quantités d'acide oxalique montrent une distribution de taille des cristaux de NiO similaire. Cependant, ces catalyseurs préparés en présence d'acide oxalique dans le gel de synthèse (échantillons 15Ni/AL-o1 et 15Ni/AL-o3) présentent des cristaux de NiO plus définis et plus cristallins que ceux observés dans le catalyseur de référence (15Ni/AL). Ces cristaux de NiO plus cristallins sont formés en conséquence d'une faible interaction entre le cristal de NiO et le support. Cette faible interaction NiO-support des catalyseurs préparés avec l'acide oxalique est également en accord avec les spectres DR-UV-Vis et les résultats de la microscopie électronique à transmission. Il convient de mentionner que les espèces de type nickel aluminate présentent un pic de réduction à ~ 800 °C comme indiqué dans la littérature [15, 17]. Ce pic n'est pas observé dans les profils de réduction des catalyseurs étudiés. Ceci est en accord avec les résultats XRD, où la formation de $NiAl_2O_4$ n'a pas été observée.

Il convient de souligner que selon les expériences TPR- H_2 , pour une charge fixe de NiO (15wt%NiO), le catalyseur **15Ni/AL** présente l'interaction la plus élevée entre les particules de NiO et le support.

5.2.1.6. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Les catalyseurs étudiés ont été analysés par XPS afin de déterminer la nature chimique de la surface des catalyseurs. La **Figure 5.7** présente les spectres XPS Ni $2p_{3/2}$ des catalyseurs NiO supporté par Al_2O_3 . De plus, la **Figure S6** (voir annexe) regroupe les spectres XPS des échantillons **30Ni/AL** et **Ni+AL(PM)**.

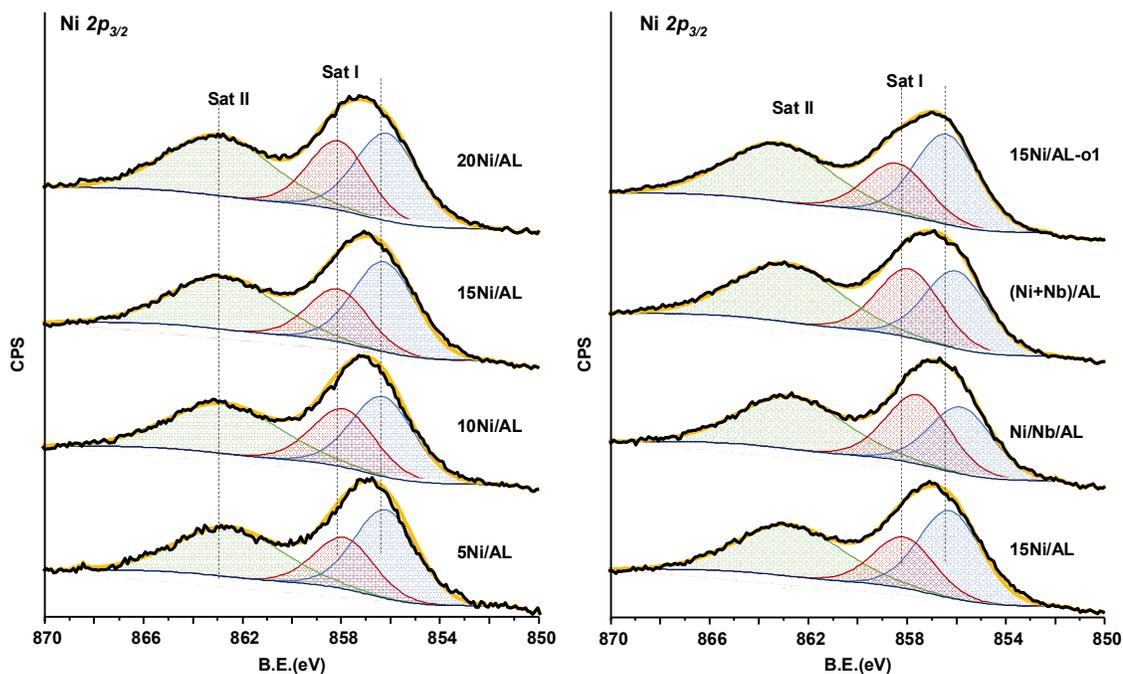


Figure. 5.7. Spectres XPS Ni $2p_{3/2}$ des catalyseurs : A) xNi/AL ; B) NiO supporté par Al_2O_3 avec 15% en poids de NiO activés et non activés par Nb.

Tous les échantillons affichent un pic principal à environ 856 eV, montrant un élargissement de la ligne qui peut être considéré comme un pic supplémentaire à 1,5 eV au-dessus du pic principal. Cette contribution également connue sous le nom de Satellite I (Sat I) a été attribuée à la présence d'une grande variété de défauts, telle que les lacunes Ni^{2+} , les espèces Ni^{3+} ou les espèces Ni^{2+} -OH de surface. L'autre grande contribution observée dans les spectres est située à environ 7 eV au-dessus du pic principal (appelé Satellite II, Sat II), et généralement attribué au ligand-métal transfert de charge [5, 29, 30].

On peut observer que l'intensité relative du signal Sat I est la plus élevée pour le catalyseur NiO supporté préparé en absence d'acide oxalique, la plus faible étant celle observée pour l'échantillon préparé mécano chimiquement. Les changements d'intensité relative du signal Sat I ont été liés à la présence de défauts ou à une taille de particule plus faible, ce qui peut être favorisé lorsqu'une interaction NiO-support efficace a lieu [5, 8, 9, 15, 24, 25, 30, 31]. En effet, les catalyseurs préparés avec une quantité élevée d'acide oxalique (Fig.3.7 B) ainsi que celui synthétisé mécano chimiquement présentent une faible intensité du Sat I associée à une plus grande taille de particules de NiO (échantillon Ni+AL(PM)) ou à une interaction Ni-Al plus faible (échantillons 15Ni/AL-ox1 et 15Ni/AL-ox3), ce qui se traduit par des propriétés catalytiques nettement plus faibles.

D'autre part, le signal Ni $2p_{3/2}$ des catalyseurs à différente charge de Ni (Fig.5.8A) indique une bonne dispersion des cations Ni^{2+} sur le support $\gamma-Al_2O_3$. Un élargissement du signal principal est observé dans le cas du catalyseur avec 20wt% NiO associé à une concentration plus élevée d'espèces de Ni à la surface du catalyseur.

Les spectres *O1s* sont représentés sur la **Figure 5.8**. Il est clair que pour tous les catalyseurs le signal *O1s* de l'alumine est apparu à une énergie de liaison plus élevée (532,2 eV) que le signal pour l'oxyde de nickel (530,5 eV), comme il a été observé ailleurs [32].

La contribution du signal d'alumine *O1s* est plus grande pour les catalyseurs à différentes charge de NiO, avec un affichage symétrique du pic, tandis qu'une disposition opposée est observée pour les catalyseurs préparés avec du Nb, de l'acide oxalique et mécano chimiquement, en accord avec une mauvaise dispersion du NiO. Le passage à une énergie de liaison plus faible suggère également une forte interaction des anions d'oxygène avec les cations Ni^{2+} .

D'autre part, la présence d'un troisième signal dans les catalyseurs **15Ni/AL-o3 (Fig.3.8)**, **Ni+Al(PM)** et **30Ni/AL (Fig. S6)** à énergie de liaison inférieure (528,8 eV) pourrait être attribué à un type d'interaction Ni-O différent.

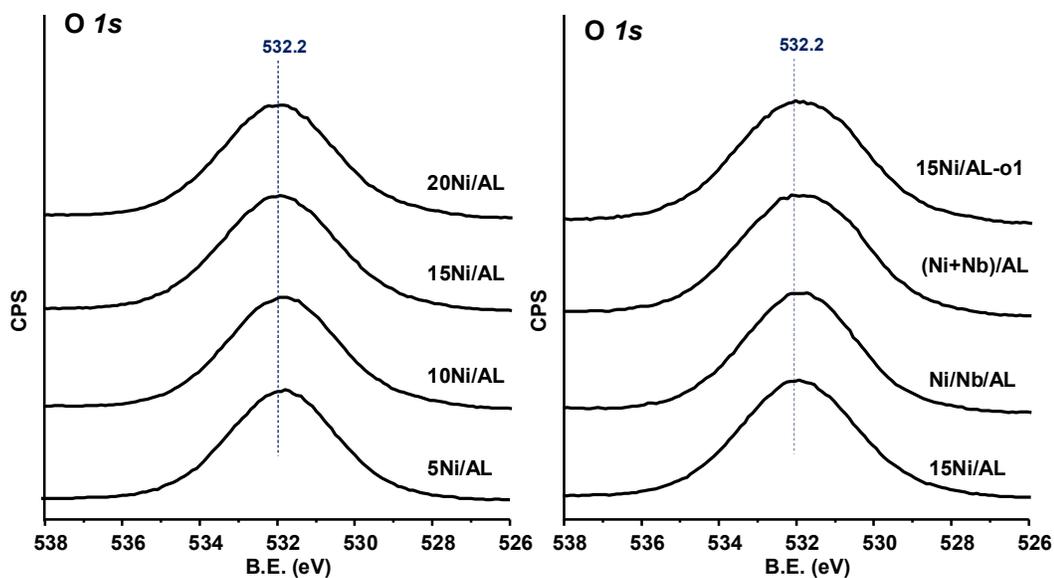


Figure. 5.8. Spectres XPS *O 1s* des catalyseurs : A) $x\text{Ni}/\text{AL}$; B) NiO supporté par Al_2O_3 avec 15% en poids de NiO activés et non activés par Nb.

Les spectres *Al 2p* et *Ni 3p* des catalyseurs $x\text{Ni}/\text{AL}$ avec différentes charges de NiO (**Fig. 5.9**) ont montré un pic principal à 74,8 eV lié à *Al 2p*, correspondant à la présence de Al^{3+} en coordination octaédrique, avec un signal à 68,5 eV, attribué à *Ni 3p*. Ce dernier augmente en intensité à mesure que la charge de Ni augmente, ce qui suggère une augmentation de la taille des particules du NiO dans le catalyseur. D'autre part, les catalyseurs contenant du Nb ainsi que ceux préparés avec de l'acide oxalique dans le gel de synthèse (**Fig. 5.9**) et le catalyseur synthétisé mécano chimiquement (**Fig. S6**) ont montré un passage à une énergie de liaison plus faible dans le signal *Al 2p* par rapport à la série $x\text{Ni}/\text{AL}$. Les énergies de liaison plus élevées de la série $x\text{Ni}/\text{AL}$ sont associées aux interactions de l'oxygène lié à Al^{3+} avec les cations Ni^{2+} entraînant, probablement une distorsion (déformation) du réseau Al_2O_3 [32].

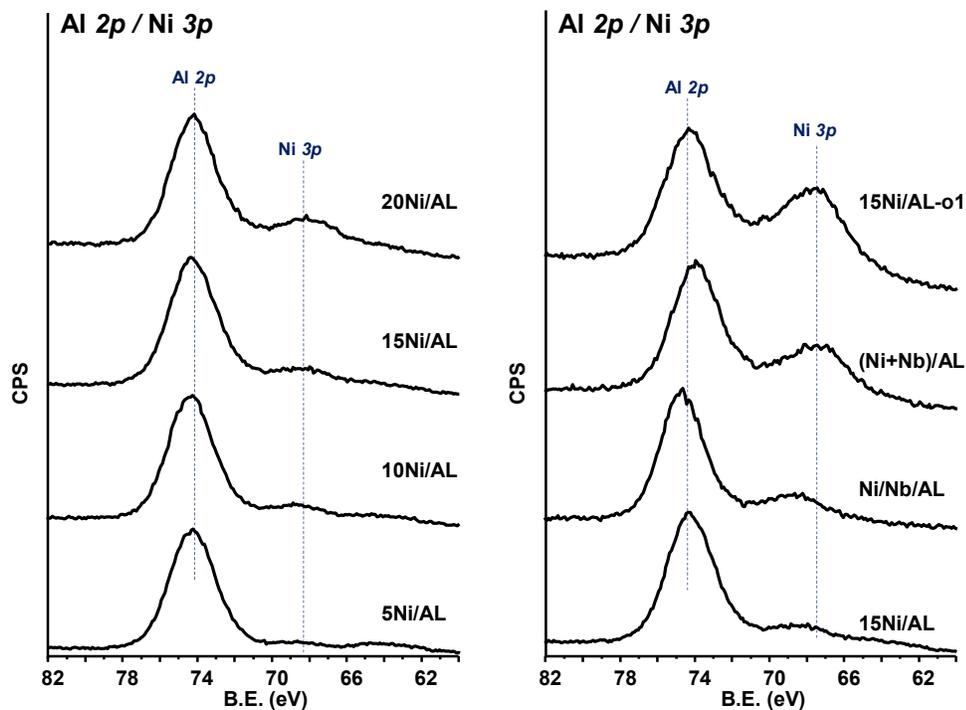


Figure. 5.9. Spectres Al 2*p* et Ni 3*p* XPS des catalyseurs : A) xNi/AL ; B) NiO supporté par Al₂O₃ avec 15% en poids de NiO activés et non activés par Nb.

D'autre part, les catalyseurs promus par Nb (c'est-à-dire l'échantillon Ni/Nb/AL et (Ni+Nb)/AL) présentent un doublet classique avec une orbite de spin divisée des composants de 2,78 eV qui est liée à la présence de Nb⁵⁺ (**Fig. 5.10**).

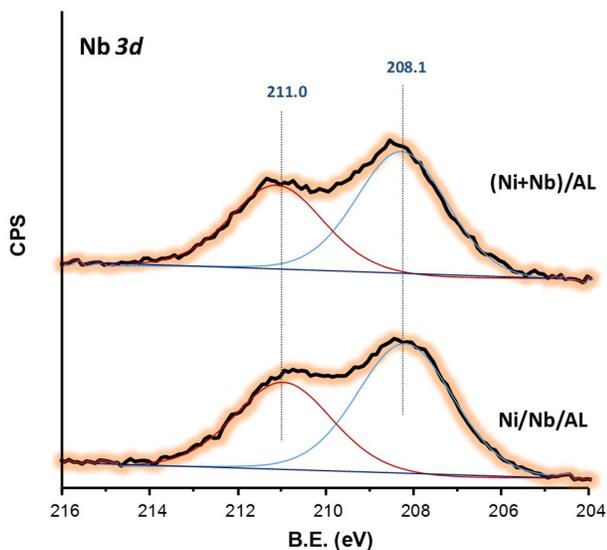


Figure. 5.10. Spectres Nb 3*d* XPS des catalyseurs activés par Nb: Ni/Nb/AL et (Ni+Nb)/AL).

5.2.2. Caractérisation des catalyseurs Ni/M/AL et (Ni+M)/AL (M= Ti, Sn)

Afin d'élucider et de mieux comprendre l'influence de la présence de promoteur sur la nature chimique et le comportement catalytique des catalyseurs NiO supporté sur alumine nous avons décidé d'incorporer d'autres éléments qui se sont révélés être des promoteurs très efficaces pour les catalyseurs NiO massique (c.-à-d., Sn et Ti) [29,33-35].

Dans ce qui suit, la caractérisation des échantillons **15Ni/AL**, **(Ni+Nb)/AL** et **Ni/Nb/AL** a également été incluse à titre de comparaison.

Le **Tableau 5.2** présente les principales caractéristiques physico-chimiques de cette série de catalyseurs.

Tableau.5.2. Les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs Ni/M/AL et (Ni+M)/AL.

Catalyseurs	NiO (wt.%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	E _g (eV) ^a	H ₂ -TPR ^b	
				TM(°C) ^c	H ₂ -uptake ^d
15Ni/AL	15	171	3.81	497	78
Ni/Nb/AL	15	151	3.58	325	63
Ni/Sn/AL	15	139	3.72	531	79
Ni/Ti/AL	15	145	3.62	533	65
(Ni+Nb)/AL	15	184	3.5	537	94
(Ni+Sn)/AL	15	165	3.74	526	98
(Ni+Ti)/AL	15	179	3.62	577	65

a) énergie de bord en EV, déterminée à partir des spectres DR-UV-vis ; b) réduction en température programmée (H₂-TPR) ; c) température pour l'adsorption maximale H₂-uptake ; d) absorption d'hydrogène lors des expériences TPR, en ml_{H2} /g_{cat}.

5.2.2.1. La diffraction des rayons X (XRD)

La **Figure 5.11** montre les spectres des catalyseurs NiO supporté activés par Nb, Sn et Ti synthétisé en une seule étape (fig. 3.12A) et en deux étapes (fig. 5.12B). Tous les matériaux présentent des raies de diffraction correspondant à une phase NiO cubique centrée sur la face, au groupe spatial *Fm3hm* (JCPDS: 78-0643) et à γ -alumine (JCPDS:

10-0425). Cependant, en fonction de la méthode de préparation du catalyseur et du type de promoteur, des changements dans l'intensité des pics de diffraction sont observés.

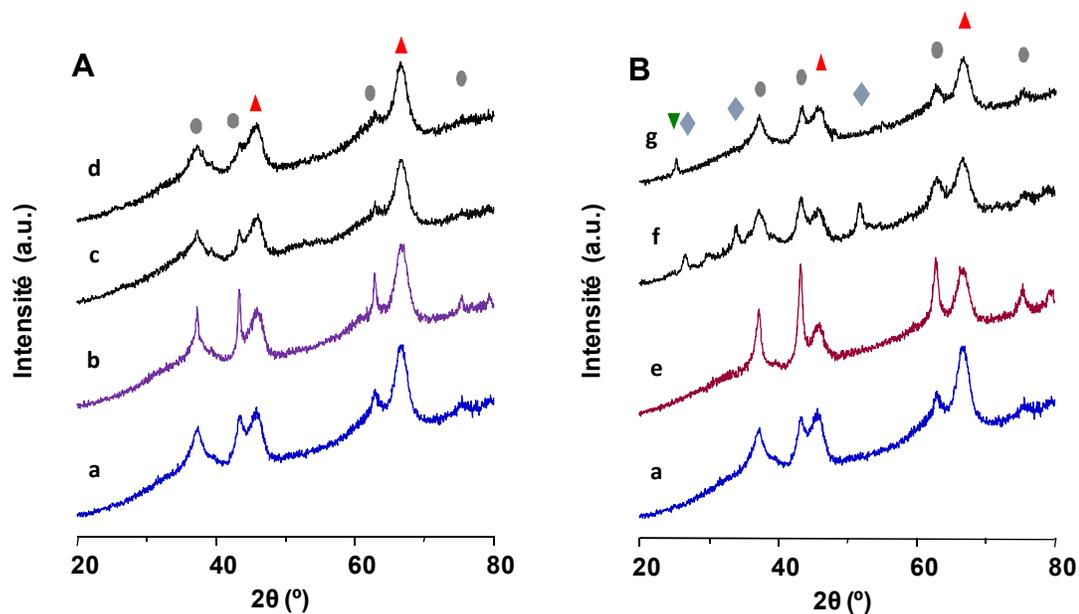


Figure 5.11. Spectres XRD des catalyseurs NiO supporté sur Al_2O_3 : a) 15Ni/AL; b) (Ni+Nb)/AL; c) (Ni+Sn)/AL; d) (Ni+Ti)/AL; e) Ni/Nb/AL; f) Ni/Sn/AL; g) Ni/Ti/AL. Les lignes de diffraction de NiO (\bullet), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (\blacktriangle), SnO_2 (\blacklozenge) et TiO_2 (\blacktriangledown) ont été marquées.

En dehors des pics de diffraction liés au NiO et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les diagrammes de diffraction des catalyseurs **Ni/M/AL** (échantillon Ni/Sn/Al et Ni/Ti/Al) affichent des signaux supplémentaires, qui peuvent être attribués à la présence de quantités de SnO_2 (JCPDS: 00-046-1088) (Fig. 3.12-B, spectre f) ou TiO_2 -anatase (JCPDS: 84-1286) (**Fig. 5.11-B**, spectre g). L'augmentation de l'intensité relative des pics attribuée au NiO dans les échantillons activés par Nb c'est-à-dire (Ni+Nb)/AL et Ni/Nb/AL suggère une augmentation de la taille des cristaux de NiO (**Fig. 5.11**, spectre b et e). Dans le cas des catalyseurs activés par Sn et Ti, cette caractéristique n'a pas été observée, montrant une faible intensité des maxima de NiO.

5.2.2.2. Spectroscopie Raman

Les spectres UV Raman des catalyseurs (Ni+M)/AL et Ni/M/AL sont représentés sur la **Figure 5.12**. On peut observer que tous ces matériaux présentent les mêmes signaux.

Il a été précédemment conclu que ces bandes sont attribuées à NiO avec différents modes optiques en fonction de la position des pics :

i) mode à un phonon (1P) à ~ 510 et 580 cm^{-1} attribué aux modes optique transverse (TO) et optique longitudinal (LO), ii) mode à deux phonons (2P) attribués aux modes optique 2TO à $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$, TO + LO à $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ et 2LO à $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ [23, 24].

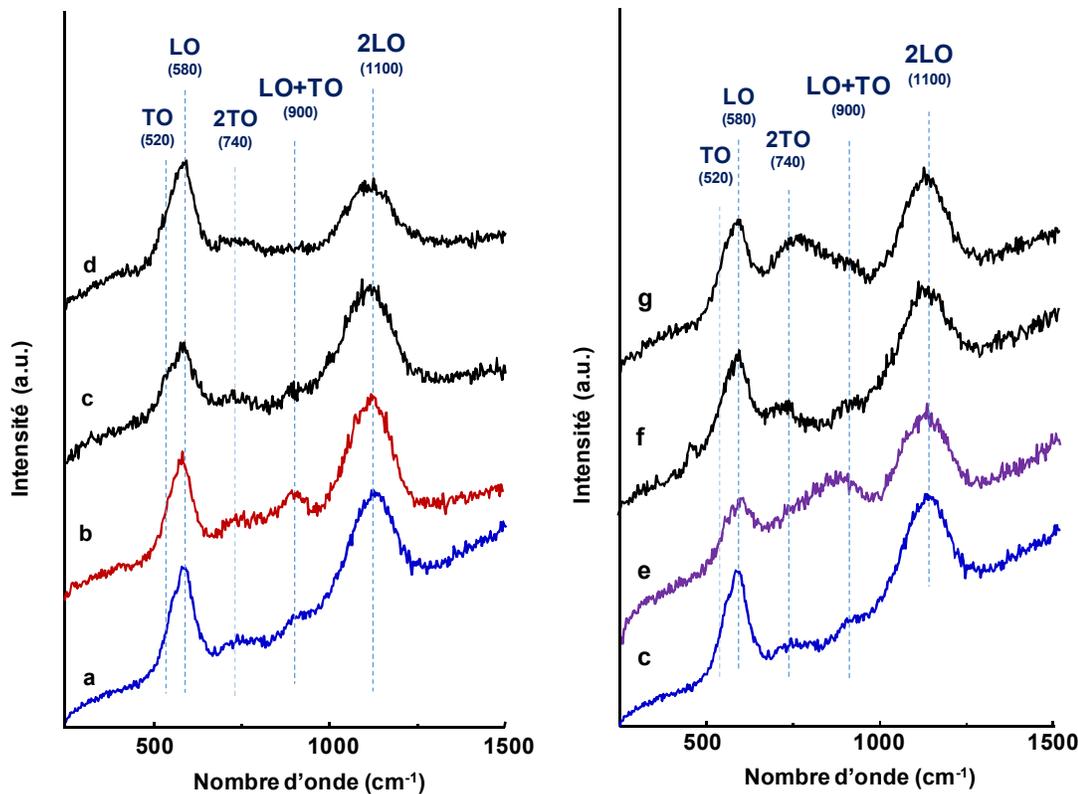


Figure 5.12. Spectres UV Raman des catalyseurs NiO supportés sur Al_2O_3 : a) 15Ni/AL; b) (Ni+Sn)/AL; c) (Ni+Ti)/AL; d) (Ni+Ti)/AL; e) Ni/Nb/AL; f) Ni/Sn/Al; g) Ni/Ti/Al.

Les bandes les plus intenses sont celles situées à 580 et à 1100 cm^{-1} . Cependant, la croissance relative de ces deux bandes diffère en fonction du type de promoteur et de la méthode de préparation. L'intensité relative de ces signaux peut fournir des informations sur le désordre structural et la taille des particules de NiO. L'intensité relative du signal à un phonon 1P LO à environ 580 cm^{-1} observée par UV Raman, est plus faible dans le cas des catalyseurs Ni/M/AL, notamment avec le catalyseur Ni/Nb/AL (Fig. 5.12, spectres e). Par ailleurs, les catalyseurs (Ni+M)/AL NiO promus avec (Nb^{5+} , Sn^{4+} et Ti^{4+}) présentent

une augmentation de l'intensité de ce mode 1P (Fig. 5.12, spectres b, c et d). Ceci suggère que les catalyseurs préparés en une seule étape (les catalyseurs (Ni+M)/AL) présentent une taille de particule NiO plus petite, une concentration plus élevée de défauts et un désordre structurel supérieur [6]. Cependant, le catalyseur de référence **15Ni/AL** révèle l'intensité la plus élevée de la bande 1P LO.

5.2.2.3. La spectroscopie DR-UV-Vis

La **Figure 5.13** montre les spectres DR-UV-Vis des catalyseurs NiO supporté sur Al_2O_3 activés par Nb, Sn et Ti avec une charge fixe d'oxyde de nickel (15wt%NiO).

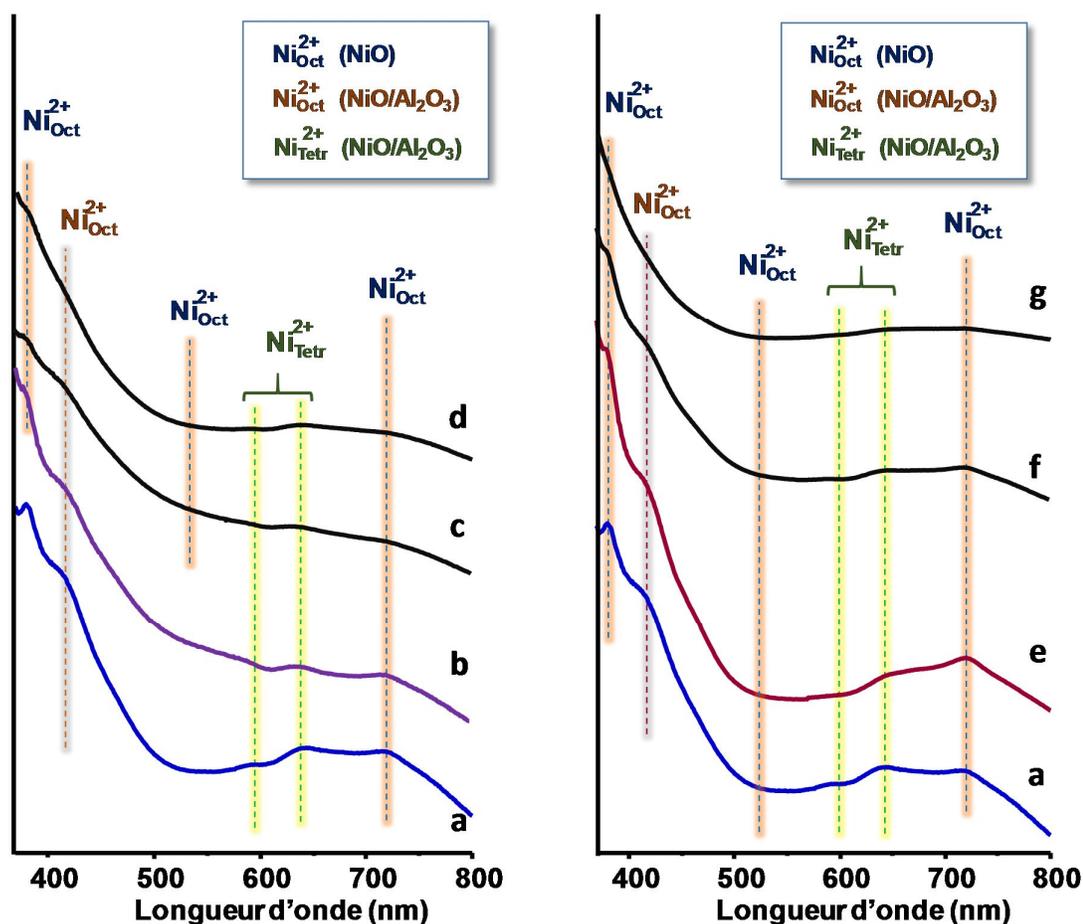


Figure 5.13. Spectres DR-UV-VIS des catalyseurs NiO supportés sur Al_2O_3 : a) 15Ni/AL; b) (Ni+Nb)/AL; c) (Ni+Sn)/AL; d) (Ni+Ti)/AL; e) Ni/Nb/Al; f) Ni/Sn/Al; g) Ni/Ti/Al.

Comme il a déjà été mentionné, le NiO non supporté présente deux bandes à 715 et 377 nm, attribuées à la présence d'espèces Ni^{2+} à coordination octaédrique dans les réseaux NiO [9, 10-12, 15]. De plus, une légère bande est observée à 510nm, liée au transfert de charge dans NiO [12,13].

Selon nos résultats, on remarque que, dans le cas des catalyseurs activés par Sn et Ti, la méthode de préparation n'influe guère sur la nature des espèces de Ni^{2+} , contrairement aux catalyseurs activés par Nb où des changements dans l'intensité des bandes a été observée. Le spectre de l'échantillon **Ni/Sn/AL** montre une bande légèrement plus intense à 715 nm, Ni^{2+} (Od) et une faible bande à 630 nm, Ni^{2+} (Td) (**Fig. 3.13**, spectre f).

5.2.2.4. La réduction en température programmée (TPR- H_2)

Les profils TPR- H_2 des catalyseurs NiO supporté sur Al_2O_3 activés et non activés, avec une charge fixe d'oxyde de nickel (15wt% NiO) sont présentés sur la **Figure 5.14**: (A) (Ni+M)/AL et (B) Ni/M/AL avec M= Nb, Sn ou Ti.

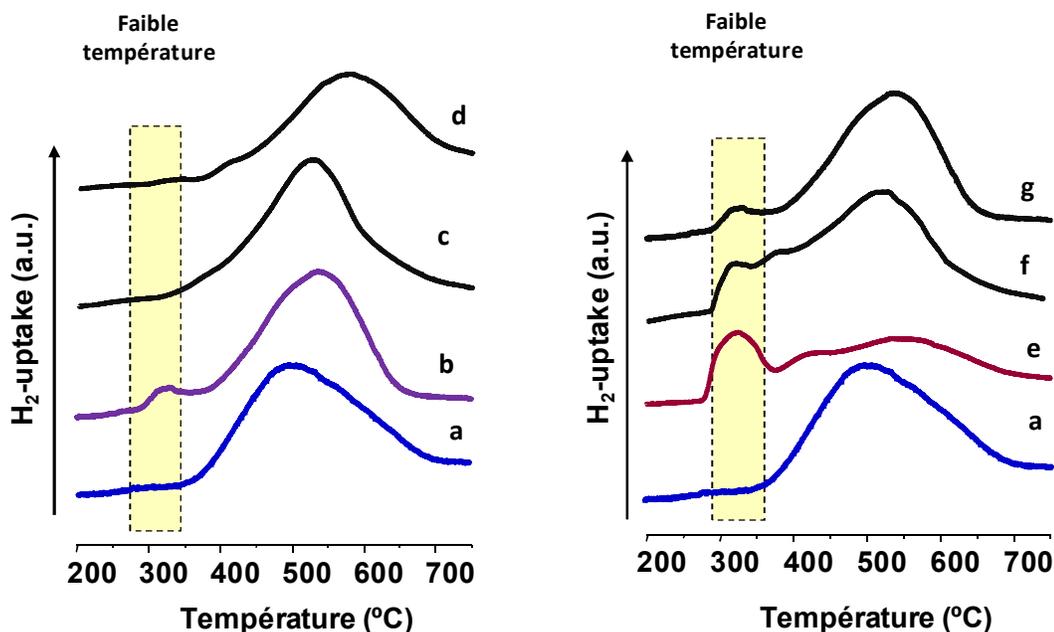


Figure 5.14. Profils TPR- H_2 des catalyseurs des catalyseurs NiO supportés sur Al_2O_3 : a) 15Ni/AL; b) (Ni+Nb)/AL; c) (Ni+Sn)/AL; d) (Ni+Ti)/AL; e) Ni/Nb/Al; f) Ni/Sn/Al; g) Ni/Ti/Al.

On observe que l'introduction des promoteurs entraîne des changements significatifs dans les caractéristiques de réduction des échantillons. Les résultats TPR indiquent que, mis à part le pic principal à environ 500-520 °C (présent dans le catalyseur de référence 15Ni/AL), un signal de réduction à une température plus basse ~ 330 °C est également observé dans les échantillons promus. Cela suggère qu'au moins deux types d'espèces de Ni sont présents lors de l'ajout des promoteurs. Les pics à basse température sont liés aux espèces Ni^{2+} avec une faible interaction avec le support. On observe également que, l'intensité relative du signal de réduction à basse température est plus élevée pour les catalyseurs **Ni/M/AL (Fig.5.14b)**.

Si l'on compare les profils TPR- H_2 , on constate que pour les échantillons activés avec Nb, Sn et Ti, l'interaction NiO-support diminue de telle sorte que plus l'intensité de la bande à 330°C est élevée plus l'interaction NiO-support est faible.

5.3. Résultats des tests catalytiques dans l'ODH de l'éthane des catalyseurs NiO supporté

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'effet de la température de la réaction, de la charge de NiO, de l'ajout de l'acide oxalique comme additif organique et de l'incorporation de Nb^{5+} dans le mode de synthèse sur les performances catalytiques du système **xNi/AL**. Les résultats des tests catalytiques de l'ODH de l'éthane à 400°C sur ces catalyseurs à base d'oxyde de nickel supporté sont résumés dans le **Tableau 5.3**. (Voir Fig. S10 annexe).

Tableau 5.3. Les résultats catalytiques dans l'ODH de l'éthane des catalyseurs NiO supporté.

Catalyseurs	Conversion Ethane (%)	Sélectivité éthylène (%)	Sélectivité éthylène (%) ^b	Activité catalytique ^c	Activité catalytique/NiO ^d	V _{C₂H₄} ^j
5Ni/AL	0.92	88	88	14.6	293	13.7
10Ni/AL	1.2	94.7	88	19.1	191	16.7
15Ni/AL	3.4	95	93	54.1	361	47.3
20Ni/AL	4.4	91.5	88	70.1	350	59.8
30Ni/AL	7.7	70.9	72	123	409	81.1
15Ni/AL(o1) ^b	6.8	78	78	108	722	78.8
15Ni/AL(o3) ^c	5.3	63.6	63	84.4	563	50.1
Ni+Al(PM) ^d	8.6	39.4	39	137	913	50.4
Ni/Nb/Al	2.1	78.6	71	33.4	223	24.5
(Ni+Nb)/AL	4.5	88.5	86	71.6	478	59.2

a) À 400 °C et un temps de contact, W/F, de 20.5 gcat h molC₂H₆⁻¹ b) Sélectivité en éthylène à 400 °C à isoconversion de 10%; c) Activité catalytique (en g_{C₂H₆} kgcat⁻¹ h⁻¹); d) Activité catalytique par chargement de NiO (en g_{C₂H₆} kgNiO⁻¹ h⁻¹); j) La vitesse de formation de l'éthylène, V_{C₂H₄} ou STY (en g_{C₂H₄} kgcat⁻¹ h⁻¹).

À partir de ces résultats on observe que la conversion de l'éthane et la sélectivité en éthylène dépendent fortement de la charge de Ni et de la méthode de préparation des catalyseurs. L'éthylène est le principal produit de la réaction et le CO₂ n'est observé qu'en faible quantité.

La **Figure 5.15** montre la variation de la conversion de l'éthane en fonction de la température de réaction dans l'intervalle de température de 400 à 450°C sur les catalyseurs d'oxyde de nickel supporté: a) série **xNi/AL**; b) catalyseurs NiO supporté par Al₂O₃ synthétisés en présence d'ions oxalate dans le gel de synthèse (c'est-à-dire les échantillons, (Ni+Nb)/AL, Ni/Nb/AL, 15Ni/AL-o1 et 15Ni/AL-o3).

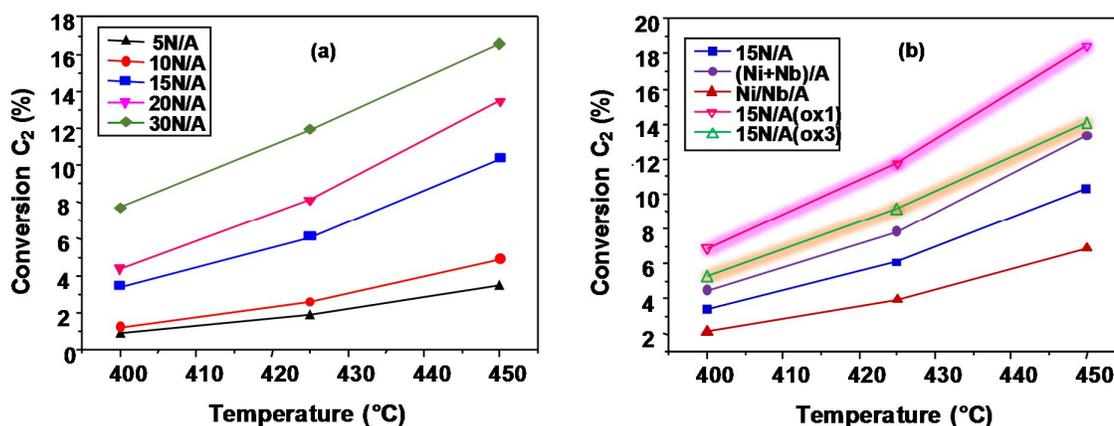


Figure 5.15. Variation de la conversion de l'éthane en fonction de la température de réaction des catalyseurs : a) **xNi/AL**, b) avec une charge fixe de NiO (15wt%Ni) activés et non activés par Nb. Les conditions de la réaction: rapport molaire C₂/O₂/He = 3/1/26 et W/F = 20.5 g_{cat} h mol_{C₂}⁻¹.

On observe que la conversion de l'éthane croît lorsqu'on augmente la température de réaction pour tous les catalyseurs étudiés. On note également que, pour la série des catalyseurs **xNi/AL** (**Fig. 5.15a**), l'augmentation de la charge de NiO améliore la réactivité. Ainsi, la conversion de l'éthane augmente avec l'augmentation de la charge de NiO. Cet effet peut être attribué à la présence de gros cristaux de NiO à la surface du catalyseur, comme indiqué par les résultats de la caractérisation.

De plus, les catalyseurs préparés en présence d'anions oxalate dans le gel de synthèse (échantillons (Ni+Nb)/AL, Ni/Nb/AL, 15Ni/AL-o1 et 15Ni/AL-o3) ont présenté

une grande variation du comportement catalytique. Il est donc évident que la présence d'anions oxalate dans le gel de synthèse affecte considérablement les propriétés et la capacité des sites de nickel à activer l'éthane. Le catalyseur **15Ni/AL-o1** présente la conversion d'éthane la plus élevée. La réactivité des catalyseurs étudiés préparés avec 15wt%NiO suit l'ordre suivant : **15Ni/AL-o1** > **15Ni/AL-o3** > **(Ni+Nb)/AL** > **15Ni/AL** > **Ni/Nb/AL**.

L'effet de la charge de NiO sur le comportement catalytique des catalyseurs **xNi/AL** a également été étudié. La variation de l'activité catalytique et celle de la sélectivité en éthylène à isoconversion de 10% en fonction de la charge de NiO sont représentées sur la **Figure 5.16 (a, b)** (voir annexe Fig. S8).

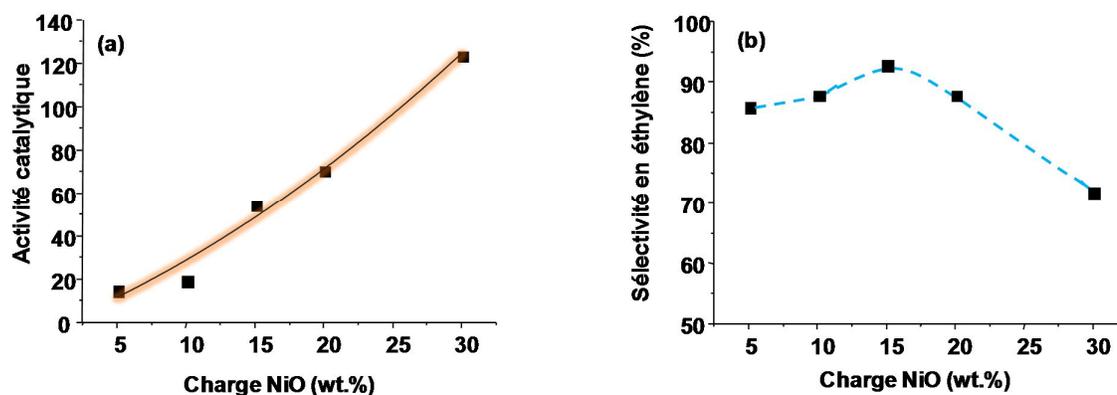


Figure 5.16. Influence de la charge de NiO (a) sur l'activité catalytique (en $\text{g}_{\text{C}_2\text{H}_6} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$) et (b) la sélectivité en éthylène pendant l'ODH de l'éthane. Les conditions de la réaction: $T = 400^\circ\text{C}$, rapport molaire $\text{C}_2/\text{O}_2/\text{He} = 3/1/26$, $W/F = 20,5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h molc}_2^{-1}$.

On observe que l'activité catalytique augmente lorsque la charge de NiO augmente de 5 à 30wt% (**Fig. 5.16a**). Par ailleurs, la sélectivité en éthylène augmente progressivement avec la teneur de NiO atteignant une sélectivité maximale de 95% pour une charge de NiO de 15% en poids (échantillon 15Ni/AL). Au delà, de 15% en poids de NiO, la sélectivité diminue pour atteindre 70% environ pour l'échantillon 30Ni/AL

Afin d'étudier l'effet du taux de conversion sur la sélectivité de la réaction, nous avons mené une série d'expériences à $T=400^\circ\text{C}$ et à différents temps de contact.

La **Figure 5.17a** présente la variation de la sélectivité en éthylène en fonction de la conversion de l'éthane au cours de l'ODH sur des catalyseurs avec différentes charge d'oxyde de nickel supporté par γ - Al_2O_3 . À titre comparatif, les résultats catalytiques de l'ODH de l'éthane obtenus sur les catalyseurs avec 15% en poids de NiO : i) activé par Nb, c'est-à-dire **(Ni+Nb)/AL** et ii) préparés à partir de gel de synthèse contenant de l'acide oxalique, c'est-à-dire les échantillons **15Ni /AL-o1** et **15Ni / AL-o3** ont également été inclus (Fig.5.17b).

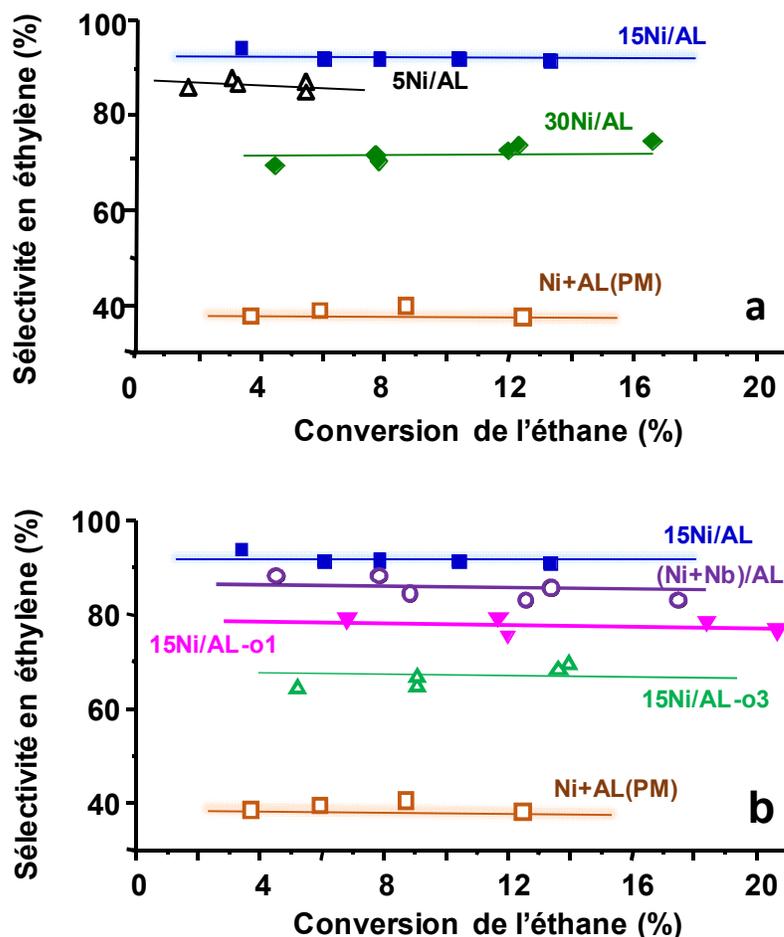


Figure 5.17. Variation de la sélectivité en éthylène en fonction de la conversion de l'éthane sur : a) les catalyseurs $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec différentes charges de nickel et b) sur les catalyseurs $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopés avec Nb^{5+} et les catalyseurs $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par addition d'acide oxalique. Les conditions de la réaction $T=400^\circ\text{C}$, rapport molaire éthane/ O_2 / $\text{He}=3/1/26$. Catalyseurs: **5Ni/AL** (Δ); **15Ni/AL** (\blacksquare); **30Ni/AL** (\blacklozenge); **15Ni/AL-o1** (\blacktriangledown); **15Ni/AL-o3** (\blacktriangle); **(Ni+Nb)/AL** (\circ). Les résultats correspondant au mélange mécano chimique, **Ni+AL(PM)** (\square), ont été inclus à des fins de comparaison.

Sur tous catalyseurs étudiés, on observe une faible influence de la conversion de l'éthane sur la sélectivité en éthylène : la sélectivité en éthylène reste constante le long de la plage de conversion étudiée, c'est-à-dire qu'elle ne change pas avec la conversion d'éthane, même pour le catalyseur le moins sélectif (Ni+AL(PM)). À noter que, sur les catalyseurs étudiés, aucune influence de la température de réaction sur la sélectivité en éthylène n'a été observée.

L'oxydation profonde consécutive de l'éthylène doit être très faible par rapport à la formation d'oléfine au cours de la réaction, où le CO₂ était le seul sous-produit observé sous ces conditions de réaction et qui semble se former directement à partir de la combustion d'éthane. Ce comportement est complètement différent de celui obtenu sur des catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté [36-40], dans lesquels il est bien connu que la conversion d'alcane a une forte influence sur la sélectivité en oléfines. Le CO est généralement observé comme produit secondaire de la réaction, suite à de l'oxydation profonde de l'éthylène [41] contrairement à notre cas où le CO n'est pas détecté. L'absence de CO pourrait s'expliquer par une oxydation totale rapide du CO en CO₂, qui en effet se produit sur le NiO à des températures de réaction beaucoup plus basses que celles utilisées dans ces expériences [42,43]. Cette faible réactivité vis-à-vis des produits d'oxydation totale est en accord avec les résultats rapportés sur d'autres systèmes à base de NiO pour l'ODH de l'éthane [15, 24, 31,44].

Les catalyseurs de la série **xNi/AL** présentent une sélectivité en éthylène élevée (90-95%) dans un intervalle de conversion de 0 à 20%. Une diminution plus prononcée de la sélectivité a été observée pour le catalyseur à 30% en poids de NiO (sélectivité en éthylène d'environ 72%).

Dans le cas des catalyseurs activé par Nb, il a été observé que l'échantillon **(Ni+Nb)/AL** (synthétisé en une seule étape) présente une légère diminution de la sélectivité en éthylène (sélectivité en éthylène 86%) par rapport à celle obtenue avec l'échantillon de référence **15Ni/AL**. Cependant, le catalyseur **Ni/Nb/AL** (préparé en deux étapes) présente une sélectivité remarquablement plus faible (une sélectivité en éthylène de 71%).

A ce stade, il est intéressant d'indiquer que la méthode de préparation des catalyseurs supportés par Al₂O₃, et en particulier la présence d'acide oxalique dans le gel de synthèse, peuvent avoir une grande influence sur les performances catalytiques. De ce fait, les catalyseurs **Ni/AL** dopés par Nb (où les ions oxalate proviennent du sel de niobium) et les catalyseurs **Ni/AL** sans Nb (où l'acide oxalique a été directement ajouté)

montrent une sélectivité en éthylène inférieure à celle obtenu avec le catalyseur **15Ni/AL**. L'addition d'acide oxalique lors de la synthèse a conduit à une diminution de la sélectivité en éthylène (particulièrement lorsque des teneurs élevées en acide oxalique ont été utilisées, comme dans le cas du catalyseur **15Ni/AL-o3** ce qui indique qu'en présence d'acide oxalique, NiO n'est pas capable de fournir une bonne interaction avec le support. De plus, la sélectivité des catalyseurs étudiés est directement liée à la force d'interaction NiO-support, étant plus élevée à forte interaction. Ainsi, la sélectivité de l'éthylène pour les catalyseurs préparés avec 15% en poids de NiO suit la tendance suivante: **15Ni/AL > (Ni+Nb)/AL > 15Ni/AL-o1 > Ni/Nb/AL > 15Ni/AL-o3 > Ni+AL(PM)**.

D'autre part, une plus faible sélectivité en éthylène a été obtenue avec le catalyseur de synthèse mécano-chimique, dans lequel NiO et l'alumine ont été mélangés dans un mortier d'agate puis calcinés. Dans ce cas, la sélectivité en éthylène obtenue s'est avérée la plus faible (<50%) et très similaire à celle obtenue sur un NiO non modifié [15, 24, 28, 29]. Ces résultats confirment qu'en fonction de la synthèse des catalyseurs, la sélectivité en éthylène dans l'ODH de l'éthane varie fortement.

La **Figure 5.18** montre la variation du rendement spatio-temporel de la formation (STY) d'éthylène des catalyseurs étudiés.

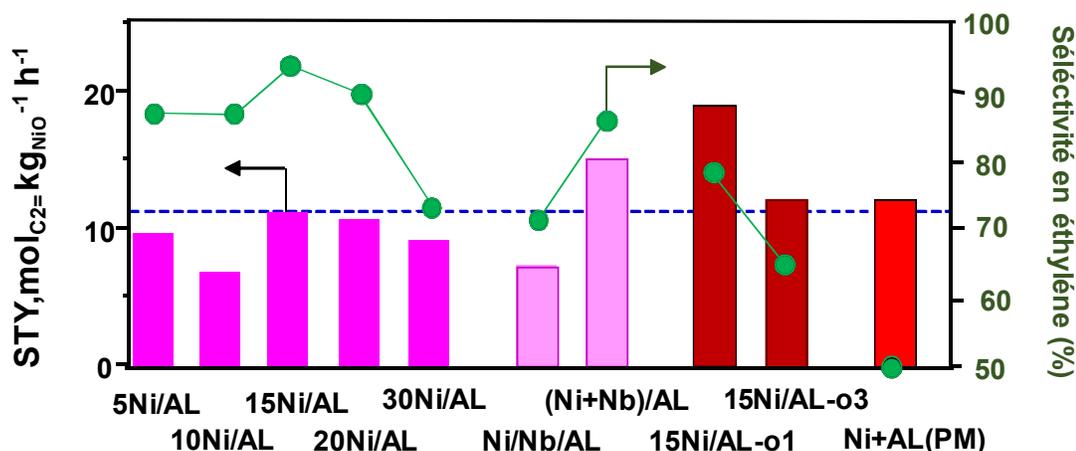


Figure 5.18. Variation de la vitesse de formation d'éthylène sur des catalyseurs NiO/Al₂O₃ de la série xNi/AL et des catalyseurs avec 15% en poids de NiO synthétisés par différents modes opératoires. Les conditions de réaction: rapport molaire éthane/O₂/He= 3/1/26, T = 400 °C, différents temps de contact. Variation de la sélectivité en éthylène à iso conversion d'éthane de 10% (température de réaction 400°C) (●). Note : sélectivité de Ni+AL(PM) est de 39%.

Pour les échantillons de la série **xNi/AL**, la formation d'éthylène par site de nickel augmente avec le chargement de NiO. Le maximum est atteint pour le catalyseur **20Ni/AL**. Cependant, le STY le plus élevé pour la formation d'éthylène a été observé pour les échantillons **15Ni/AL-01** et **(Ni+Nb)/AL**. Selon les différentes caractéristiques physico-chimiques observées, le STY élevé est probablement dû aux vitesses de réaction C₂H₆ plus élevées (Fig. S12, voir annexe).

De même, nous avons également étudié le comportement catalytique des catalyseurs **Ni/M/AL** et **(Ni+M)/AL** activés par : Sn⁴⁺ et Ti⁴⁺ dans l'ODH de l'éthane. Le **Tableau 5.4** montre la variation de la conversion d'éthane et de la sélectivité de l'éthylène. De plus, la variation de la sélectivité en éthylène et de la vitesse de formation de l'éthylène de ces catalyseurs est présentée dans le **Figure S11** (voir annexe).

Tableau 5.4. Les résultats catalytiques des catalyseurs **Ni/M/AL** et **(Ni+M)/AL** activés par Nb, Sn et Ti.

Catalyseurs	Conversion de l'éthane (%)	Sélectivité de l'éthylène (%)
15Ni/AL	3.4	95.0
Ni/Nb/AL	2.1	78.6
Ni/Sn/AL	2.7	84.3
Ni/Ti/AL	1.7	77.6
(Ni+Nb)/AL	4.5	88.5
(Ni+Sn)/AL	2.8	86.8
(Ni+Ti)/AL	3	84.6

Conditions de réaction : T= 400 ° C et ; temps de contact, W /F, de 20.5 gcat min mlC₂H₆⁻¹

Les résultats catalytiques dans l'ODH de l'éthane des catalyseurs **Ni/M/AL** et **(Ni+M)/AL** activés par Nb, Sn et Ti sont résumés dans le **Tableau 5.4**. Ces catalyseurs présentent une grande variation du comportement catalytique, en fonction du métal promoteur et de la synthèse. On observe que les catalyseurs promus présentent une sélectivité en éthylène plus faible que le catalyseur de référence (échantillon 15Ni/AL) quelle que soit la méthode de préparation du catalyseur.

Les catalyseurs synthétisés en deux étapes activés par Nb et Ti (c'est-à-dire Ni/Nb/AL et Ni/Ti/AL) montrent une sélectivité pour l'éthylène relativement faible (une

sélectivité de 78.6 et 77.6%, respectivement). Cependant, les catalyseurs (Ni+M)/AL, synthétisés en une seule étape, activés par Nb, Sn et Ti, présentent une sélectivité en éthylène beaucoup plus élevés. Cette sélectivité diminue selon la tendance suivante: **15Ni/AL** > (Ni+Nb)/AL > (Ni+Sn)/AL > (Ni+Ti)/AL > Ni/Sn/AL > Ni/Nb/AL > Ni/Ti/AL.

Bien que le NiO non promu (c'est-à-dire 15Ni/AL) soit le plus prometteur, ces catalyseurs présentent un impact important sur les performances catalytiques. Dans tous les cas, la sélectivité en éthylène dans l'ODH de l'éthane augmente fortement suivant les deux approches de synthèse, par rapport au NiO non modifié ($S_{\text{éthylène}} < 40\%$) [15, 24, 28, 29]. De plus, l'éthylène formé a montré une très faible réactivité dans la plage de conversion étudié, le CO₂ été le seul sous produit observé.

La stabilité est un paramètre très important qui définit souvent un matériau catalytique pour une application industrielle potentielle. Dans une dernière étape, la stabilité du meilleur catalyseur **15Ni/AL** a été étudiée en enregistrant en continu les performances catalytiques pendant 9 h en ligne à des conditions de réaction constantes (T = 400 °C) (Fig. 5.19). De plus, la stabilité des catalyseurs **15Ni/AL** calcinés à 400 et 600°C a également été testée (Fig. S9, voir annexe).

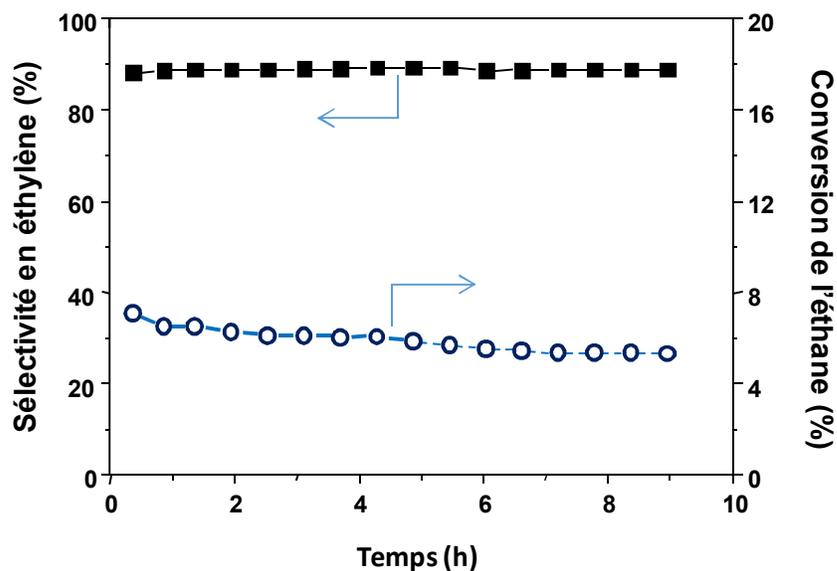


Figure 5.19. Evolution de la conversion de l'éthane et de la sélectivité en éthylène en fonction du temps pour le catalyseur **15Ni/AL**. Conditions expérimentales : T= 400 °C, W/F= 41 g_{cat} h mol_{c2}⁻¹.

Les résultats du test de stabilité présentés sur la **Figure 5.20** montrent clairement une grande stabilité du catalyseur et une légère diminution de la conversion d'éthane de 7% à 6.1%. Cependant, après des tests prolongés, aucune désactivation supplémentaire n'a été observée tandis que la sélectivité a été maintenue constante et autour de 90% durant toute l'expérience.

5.4. Discussion

Les catalyseurs d'oxyde de nickel supporté sur alumine ($\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) préparés par imprégnation humide conventionnelle (sans acide oxalique dans le gel de synthèse) ont montré une sélectivité élevée en éthylène pendant l'ODH de l'éthane. Les catalyseurs avec des charges de NiO de 15 à 20% en poids présentent des propriétés catalytiques intéressantes, avec une sélectivité en éthylène dépassant 90%, ce qui est en accord avec les résultats d'autres auteurs précédents [8, 9, 15, 45]. Par ailleurs, la sélectivité légèrement inférieure en l'éthylène observée dans les catalyseurs avec 5 à 10% en poids de NiO pourrait être liée à la présence de $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})$ hautement dispersé et aux sites d'alumine non sélectifs disponibles qui présentent une faible activité catalytique dans nos conditions de réaction.

Cependant, la plus faible sélectivité à l'éthylène observée sur les catalyseurs avec une charge de Ni supérieure à 20% en poids de NiO peut être liée à la présence de gros cristaux de NiO, comme déduit des spectres UV Raman, DR-UV-vis et du TEM avec une faible interaction NiO-support, présentant une grande réductibilité (**Fig. 5.6**).

Les expériences TPR entreprises confirment une relation étroite entre la réductibilité des espèces NiO et l'interaction des particules de NiO avec le support, cette interaction semble être un facteur déterminant de la sélectivité en éthylène au cours de l'ODH de l'éthane. La **Figure 5.20** représente la consommation relative d'hydrogène de la bande à 330°C (degré de réduction), liée au NiO avec une faible interaction avec le support d'alumine et la sélectivité en éthylène, dans des conditions d'isoconversion.

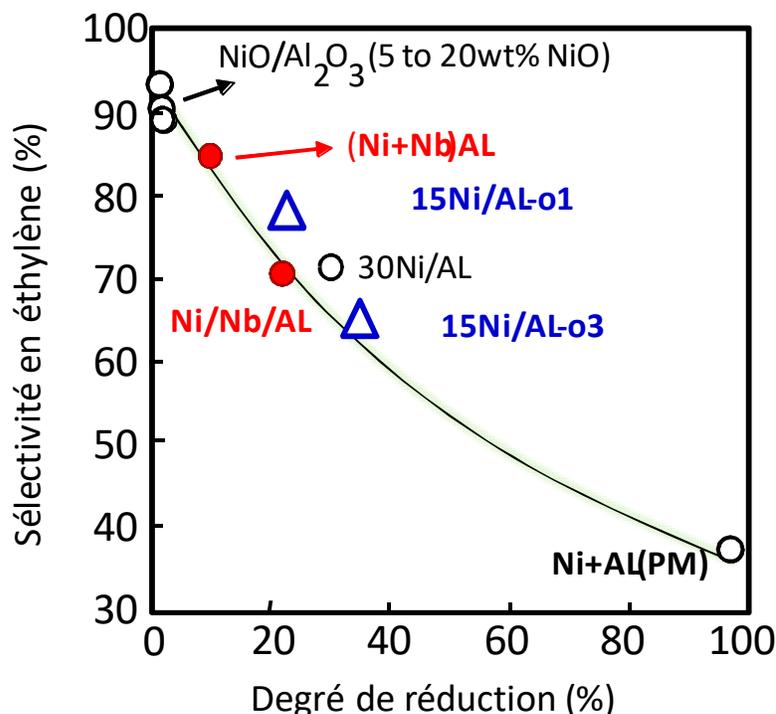


Figure 5.20. Relation entre la sélectivité d'éthylène pendant l'ODH de l'éthane et le degré de réduction (calculé à partir du pic TPR à environ 330 ° C). Conditions de réaction : à isoconversion d'éthane 10%, T= 400 ° C.

De ces résultats, on constate que la présence de NiO à faible interaction avec le support d'alumine doit être évitée pour obtenir une formation d'éthylène élevée. Une relation inverse entre la consommation d'hydrogène du pic de réduction de NiO et la sélectivité en oléfine a été observée. En conséquence, une interaction plus élevée entre les particules de NiO et le support diminue la réductibilité des espèces Niⁿ⁺ et la concentration des espèces électrophiles d'oxygène, favorisant ainsi une alimentation en oxygène plus contrôlée pendant les cycles catalytiques et une sélectivité plus élevée pour l'oléfine.

L'interaction NiO-support détermine non seulement la taille des cristaux de NiO mais également la définition /cristallinité des cristaux et la concentration des défauts dans la phase active. Comme discuté à partir des spectres UV Raman, une augmentation de l'intensité relative de la bande 1P LO (I₅₈₀) par rapport à celle de la bande 2P 2LO (I₁₁₀₀) signifie que la taille des cristallites de NiO diminue et/ou la quantité de défauts d'oxygène augmente. Comme la taille des cristaux dans tous les catalyseurs n'est pas constante, une

estimation précise du nombre de défauts ne peut pas être entreprise par cette technique. De plus, comme observé par microscopie TEM, le catalyseur de référence **15Ni/AL** et ceux contenant de l'acide oxalique (échantillons **15Ni/AL-o1** et **15Ni/AL-o3**) présentent une taille de cristal de NiO très similaire (**Fig. 5.2**). Cependant, le rapport I_{580}/I_{1100} dans le spectre UV Raman correspondant à **15Ni/AL** (**Fig. 5.4**, spectre c) est remarquablement plus élevé que celui observé pour les catalyseurs **15Ni/AL-o1** et **15Ni/AL-o3** (**Fig. 5.4**, spectres h et i). En conséquence, une concentration d'oxygène plus faible peut être conclue pour le catalyseur de référence (**15Ni/AL**). De même, les deux catalyseurs contenant du Nb présentent une taille de cristal de NiO similaire (**Fig.5.2**) mais le catalyseur préparé en une seule étape (**Ni+Nb**)/AL affiche un rapport I_{580}/I_{1100} plus élevé dans les spectres UV Raman correspondants que celui préparé en deux étapes (**Ni/Nb/AL**) (**Fig. 5.4**, spectres f et g), ce qui entraîne également une sélectivité d'éthylène plus élevée.

D'autre part, l'effet positif de l'incorporation de Nb^{5+} dans les catalyseurs NiO (Ni-Nb-O) avec des rapports Ni/Nb d'environ 85/15 [29, 30, 31, 35, 46-48] n'est pas observé dans le cas des catalyseurs NiO/Al₂O₃ dopés par Nb, quelle que soit la méthode de préparation. En effet, le catalyseur (**Ni+Nb**)/AL (catalyseur dans lequel le nickel et le niobium sont supportés en même temps) ainsi que le catalyseur **Ni/Nb/AL** (c'est-à-dire lorsque NiO est supporté sur un matériau NbOx/Al₂O₃) présentent une sélectivité en éthylène inférieure à celles observées pour les catalyseurs avec une charge de Ni de 10 à 20 wt%NiO.

A ce stade, il est important de comparer les catalyseurs préparés en présence et en absence d'anions oxalate dans le gel de synthèse. Ainsi, le catalyseur préparé par imprégnation humide conventionnelle sans acide oxalique dans le gel de synthèse (catalyseur **15Ni/AL**) a montré la sélectivité la plus élevée pour l'éthylène (**Fig. 5.17a**), dépassant 90%. Cependant, l'ajout d'acide oxalique dans le gel de synthèse (c'est-à-dire les catalyseurs **15Ni/AL-o1** et **15Ni/AL-o3**) a conduit à une diminution de la sélectivité en éthylène particulièrement notoire lorsque des teneurs élevées en acide oxalique ont été utilisées, comme dans le cas du catalyseur **15Ni/AL-o3** (**Fig. 5.17b**). A noter qu'une plus faible sélectivité en éthylène (<50%) a été obtenue sur le catalyseur de synthèse mécanochimique, c'est-à-dire **Ni+Al (PM)** (**Tableau 5.3**), qui est similaire à celle obtenue sur un NiO non supporté [29, 30, 31, 36, 46-48]. Ces résultats catalytiques sont en accord avec les résultats de la caractérisation et peuvent être expliqués sur la base de la force d'interaction

entre les particules NiO et le support, cette dernière dépend fortement de la méthode de préparation du catalyseur.

Lors des essais catalytiques, la variation de la sélectivité en éthylène avec la conversion de l'éthane était relativement faible, suggérant une faible extension de la décomposition consécutive de l'éthylène, au moins jusqu'à des conversions d'éthane de 20%. De plus, le CO₂ était le seul sous-produit formé par suroxydation de l'éthane et dans une moindre mesure de l'éthylène. Le coke formé après réaction sur la surface des catalyseurs contenant du nickel a été déterminé pour certains catalyseurs représentatifs (échantillons **15Ni/AL** et **15N/Nb/AL**). La quantité de carbone détectée à la surface des catalyseurs après réaction était très faible et pas très différente de celle du catalyseur frais (avant réaction). L'apport d'oxygène moléculaire dans les conditions réactionnelles a conduit à la régénération in situ des sites métalliques réduits mais aussi à la formation de dioxyde de carbone, le dépôt de coke étant sans importance. Cette formation négligeable de coke détectée à la surface des catalyseurs au nickel est en accord avec celle observée ailleurs [49].

La comparaison des catalyseurs avec 15% en poids de NiO préparés en absence (échantillon **15Ni/AL**) ou en présence d'acide oxalique dans le gel de synthèse (échantillons **15Ni/AL-o1** et **15Ni/AL-o3**) peut également aider à comprendre les performances catalytiques observées pour les catalyseurs activés par Nb⁵⁺, Sn⁴⁺ et Ti⁴⁺ qui sont préparés en utilisant le Nb-oxalate, Sn-oxalate et Ti-butoxide comme précurseur. Les résultats de caractérisation des catalyseurs, par XRD, UV-DRS et H₂-TPR, indiquent clairement la présence de particules de NiO avec une faible interaction avec le support, dans laquelle la réductibilité et la cristallinité des particules de NiO augmentent lors de l'augmentation de la concentration d'additif organique dans le gel de synthèse.

A titre d'exemple, un comportement similaire est également observé sur le catalyseur Nb-promu préparé en une seule étape (**Ni+Nb**)/AL, dans lequel on note une forte interaction Ni-Nb (qui est apparemment positive) mais une faible interaction Ni-support (qui est nocif), conduisant à un faible effet de promoteur (atomes de niobium), bien que ces catalyseurs présentent une sélectivité relativement élevée en éthylène avec un rendement spatio-temporel élevé (**Figs. 5.17 et 5.18**).

Un comportement différent se produit avec l'échantillon **Ni/Nb/AL**, dans lequel le NiO était supporté sur NbOx/Al₂O₃. En effet, une faible capacité d'interaction avec le support Nb₂O₅/Al₂O₃ par rapport à Al₂O₃ favorise une plus faible dispersion des particules de NiO sur la surface du catalyseur [3]. Ainsi, le modèle TPR-H₂ du catalyseur **Ni/Nb/AL** montre la présence du pic de réduction principal à environ 540°C (observé dans le catalyseur standard 15Ni/AL), en plus d'un signal de réduction à une température plus basse (environ 330°C), (**Fig. 5.14b**) (également observé avec les catalyseurs **Ni/Sn/AL**, **Ni/Ti/AL** et **(Ni+Nb)/AL**). Cela suggère qu'au moins deux types différents d'espèces de Ni sont présents:

i) un pic à faible température de réduction lié aux espèces Ni²⁺ dans le NiO, avec une faible interaction avec le support et par conséquent, avec des sites non sélectifs dans l'ODH de l'éthane (l'intensité de ce pic est nettement plus élevée avec Nb⁵⁺ comme promoteur) ;
 ii) un pic de température de réduction élevé, lié aux espèces Ni²⁺ dans des cristaux NiO amorphes ou à faible cristallinité, interagissant fortement avec l'alumine (comme dans le catalyseur **15Ni/AL**), qui présente une densité élevée de sites sélectifs pour l'ODH de l'éthane. Cette tendance est en accord avec la sélectivité en éthylène observée sur cet échantillon, de telle sorte que plus l'intensité de la bande à ≈ 330 °C est élevée, plus la sélectivité vis-à-vis l'oléfine est faible.

Les performances catalytiques dans l'ODH de l'éthane de ces matériaux pourraient être liées à la modification de la nature chimique des cristaux de NiO du fait de leur interaction avec le support. Cette interaction NiO-support détermine non seulement la taille des cristaux de NiO mais également la définition/cristallinité des cristaux (le nombre de défauts dans le cristal). Les résultats catalytiques obtenus peuvent être expliqués sur la base de ces caractéristiques. Les catalyseurs les plus sélectifs sont ceux qui présentent l'interaction NiO-alumine la plus forte, comme le confirme les spectres TPR dans lequel la sélectivité en éthylène la plus élevée correspond à des catalyseurs présentant la plus faible réductibilité.

Dans les catalyseurs d'oxyde de nickel supporté par Al₂O₃, lorsque la quantité d'acide oxalique dans le gel de synthèse augmente, la sélectivité en éthylène diminue. Cette observation peut être interprétée en termes d'augmentation de la réductibilité des sites Niⁱⁱⁱ due à une plus faible interaction NiO-support qui n'est pas liée à la taille des particules mais à la cristallinité. Enfin, le catalyseur synthétisé mécano chimiquement présente la formation d'oléfine la plus faible, du fait de sa faible interaction NiO-alumine.

L'ajout d'un additif organique, tel que l'acide oxalique, dans le gel de synthèse, pendant la préparation des matériaux non supportés, pourrait aider à diminuer la taille des particules de NiO, conduisant ainsi à un matériau plus défectueux, comme observé dans les catalyseurs SnO₂-NiO en vrac [30]. Cependant, la présence d'un support peut gêner l'interaction de l'additif organique avec la phase active, du fait d'un couplage privilégié entre l'additif et le support. Ce fait peut conduire, comme dans le cas du système NiO/Al₂O₃, à un NiO moins défectueux c'est-à-dire présentant une granulométrie plus grande et une cristallinité plus élevée, même lorsque des quantités élevées d'acide oxalique sont utilisées, conduisant ainsi à une plus faible sélectivité pour l'oléfine dans l'ODH de l'éthane. Ceci est en accord avec les résultats de caractérisation par XRD, DR-UV-vis et UV Raman.

Ainsi, lorsque l'oxyde de nickel est supporté sur de l'alumine en présence d'une grande quantité d'acide oxalique **15Ni/AL-03**, une faible sélectivité en éthylène (d'environ 64%) est obtenue, ce qui indique qu'en présence d'acide oxalique, NiO n'est pas en mesure de fournir une bonne interaction avec le support. La sélectivité en éthylène pendant l'ODH de l'éthane dépend fortement de l'interaction entre les particules de NiO et le support. Cette interaction diminue la réductibilité des espèces Ni²⁺ et la présence d'espèces d'oxygène électrophile, favorisant ainsi un apport en oxygène plus contrôlé lors des cycles catalytiques.

D'autre part, à partir des résultats XPS des catalyseurs étudiés (**Figs. 5.7 à 5.9**), on peut également conclure que les échantillons à faible réductibilité c'est-à-dire les échantillons de la série **xNi/AL** avec une charge de Ni inférieure à 20% en poids, présentent:

i) les caractéristiques de NiO (avec une bande à environ 856 eV) et de deux satellites, Sat I et Sat II (à 1,5 et 7,0 eV, respectivement, au-dessus du pic principal) avec l'intensité relative la plus élevée du pic Sat I [5, 8, 9, 15, 24, 25, 30, 31], ii) une plus grande contribution du signal d'alumine O1s, selon une forte dispersion de NiO et iii) un déplacement vers une énergie de liaison plus élevée dans le signal Al 2p + Ni3p, confirmant également l'interaction entre les particules NiO et le support Al₂O₃ [32]. Toutes ces caractéristiques suggèrent la présence d'une quantité élevée de défauts ou d'une faible taille de particules de NiO et une interaction NiO-Al₂O₃ plus élevée et plus efficace. Les catalyseurs préparés en présence d'anions oxalate dans le gel de synthèse, à la fois non

dopés et dopés par Nb présentent une interaction plus faible entre les particules de NiO et le support.

En conséquence, le rôle positif des promoteurs tel que Nb, Sn ou Ti avec des catalyseurs d'oxyde de nickel non supporté rapporté dans la littérature [29, 30, 31, 36, 46-48] n'a pas lieu dans les matériaux à base de NiO supporté sur l'alumine. Les matériaux préparés en présence d'acide oxalique présentent une réductibilité élevée dans les expériences TPR-H₂, montrant une plus grande sélectivité en CO_x dans l'ODH de l'éthane que les échantillons préparés en absence d'acide oxalique. Cependant, les échantillons contenant du Nb et Sn qui utilisent des précurseurs d'oxalate comme source de niobium et étain, ainsi que les échantillons contenant du Ti avec un précurseur butoxide, montrent une meilleure sélectivité pour l'éthylène que les échantillons NiO en masse mais n'excèdent pas celle obtenue avec le catalyseur de référence **15Ni/AL**. Cela suggère que la présence d'additif organique pourrait entraver l'interaction entre NiO et γ -Al₂O₃.

5.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'effet de la méthode de préparation des catalyseurs à base d'oxyde de nickel supporté et les performances catalytiques dans la déshydrogénation oxydante (ODH) a été étudié. Les résultats obtenus ont montré une corrélation étroite entre l'interaction NiO-Al₂O₃ et la sélectivité en éthylène lors de l'ODH de l'éthane. Cette interaction dépend non seulement de la taille des cristaux de NiO et de la charge en NiO mais également de la méthode de synthèse employée. Des cristaux de NiO de taille similaire ont conduit à des interactions remarquablement différentes avec le support et par conséquent à des niveaux de formation d'éthylène différents. La méthode de préparation s'est révélée d'une importance exceptionnelle pour la synthèse de catalyseurs sélectifs. De même, l'utilisation d'acide oxalique dans la préparation des catalyseurs **NiO/ γ -Al₂O₃** a conduit à :

i) une interaction NiO-alumine plus faible, ii) une cristallinité plus élevée des particules NiO et par la suite, iii) une sélectivité plus faible en éthylène lors de l'éthane ODH. L'addition de Nb⁵⁺, Sn⁴⁺ et Ti⁴⁺ aux catalyseurs **NiO/ γ -Al₂O₃** n'a pas amélioré la sélectivité en éthylène par rapport au catalyseur sans promoteur correspondant (c.-à-d. 15Ni/AL), contrairement à l'effet positif rapporté avec les catalyseurs NiO en masse. Néanmoins, les catalyseurs Ni-Nb-O Ni-Sn-O sur support d'alumine, également préparés en présence d'anions oxalate, sont plus sélectifs vis-à-vis de l'éthylène que les échantillons

correspondants sans Nb et Sn préparés avec de l'acide oxalique dans le gel de synthèse (c'est-à-dire 15Ni /AL-o1 et 15Ni /AL-o3), de même pour l'oxyde de nickel supporté sur NbOx/ γ -Al₂O₃ et SnOx/ γ -Al₂O₃ (échantillon **Ni/Nb/AL** et **Ni/Sn/AL**). De plus, les catalyseurs **NiO/ γ -Al₂O₃** activé par Ti⁴⁺ ont montré un comportement catalytique similaire. Par conséquent, il est clair que la présence d'additif organique dans le gel de synthèse entrave l'interaction entre NiO et γ -Al₂O₃, favorisant la formation de particules de NiO de cristallinité plus élevée, supportées sur l'alumine.

En résumé, une diminution de la cristallinité du NiO pourrait expliquer la plupart des caractéristiques du catalyseur qui ont été corrélées à une sélectivité élevée en éthylène dans l'ODH de l'éthane. Par exemple, des rapports reliant une concentration élevée de défauts [15], une acidité de Lewis de surface (c'est-à-dire une concentration élevée de sites coordonnés insaturés, CUS) [20], une petite taille de particules [20] ou l'élimination de sites d'oxygène électrophiles non sélectifs [3-7, 28], peuvent être compris en termes de perte de connectivité des liaisons Ni-O-Ni dans la structure de l'oxyde de nickel. En effet, l'ajout de dopants ou de supports présentant une interaction efficace avec NiO fonctionnerait de cette manière, en modifiant la structure d'origine de NiO.

CONCLUSION GENERALE

La déshydrogénation oxydative (ODH) est promise à un bel avenir dans le domaine de la valorisation des alcanes légers. Mais comme nous avons pu le voir, le frein principal au développement de cette technique pour une mise en œuvre industrielle est la faible sélectivité en éthylène. À cet effet, différents systèmes catalytiques ont été développés.

L'étude bibliographique a révélé que les catalyseurs multifonctionnels, MoVTeNbO sont avec les oxydes de métaux à base de NiO les plus prometteurs, à la faveur de rendements en éthylène allant jusqu'à 75% et 40%, respectivement.

Notre présente thèse a eu pour objectif principal le développement de nouveaux systèmes catalytiques à base de NiO plus actifs et plus sélectifs dans l'ODH de l'éthane, dans lesquels l'accent a été mis sur les fonctionnalités physico-chimiques et catalytiques des catalyseurs.

À la lumière des résultats obtenus, nous avons pu établir qu'une modulation des propriétés des matériaux à base de NiO permet de concevoir des systèmes catalytiques particulièrement sélectifs dans l'ODH de l'éthane.

Dans un premier temps, en utilisant les catalyseurs NiO massiques, nous avons démontré qu'il est possible de transformer un matériau de faible sélectivité en un catalyseur plus sélectif pour l'ODH de l'éthane, grâce au contrôle de la méthode de préparation (ajout d'acide oxalique) et de la température de calcination (350°C). Ces catalyseurs ont présenté une réactivité catalytique élevée à des températures de réaction relativement basses autour de 350°C. Une sélectivité en oléfine de 72% à iso conversion de 10%, ainsi qu'un comportement très stable ont été atteints avec le catalyseur optimal. Toutefois, plusieurs autres facteurs influencent les performances catalytiques en particulier, la sélectivité en éthylène de ces catalyseurs. Des cristallites de NiO de petites tailles peuvent être nécessaires pour obtenir une sélectivité élevée en éthylène. En effet, cette tendance n'est pas générale dans le cas des catalyseurs préparés en présence d'acide oxalique dans le gel de synthèse. De même, il a été conclu que les catalyseurs les plus sélectifs sont ceux qui présentent la plus faible concentration en oxygène non stœchiométrique normalisée par surface, c'est-à-dire que les espèces d'oxygène non stœchiométriques sont plus isolées

conduisant à un caractère semi-conducteur de type p plus faible. Ces espèces électrophiles sont nécessaires à l'activation de l'éthane. En revanche, elles doivent être isolées et ce, pour éviter la transformation de l'éthane en dioxyde de carbone. Par conséquent, des surfaces spécifiques plus élevées sont nécessaires pour une plus grande dispersion de ces espèces électrophiles.

L'étude a été étendue à une série de catalyseurs NiO dopé par Nb (Ni-Nb-O). Au cours de cette expérience, nous avons démontré que l'utilisation à la fois d'une température de calcination relativement élevée (500 °C) et l'incorporation d'une charge appropriée d'acide oxalique dans le gel de synthèse pendant l'étape de préparation conduisent à une excellente sélectivité en éthylène d'environ 89% (rapport optimal oxalate/Ni égal à 1). De même, il a été conclu que la présence de Nb⁵⁺ dans le Ni-Nb-O favorise une faible réductibilité des liaisons Ni-O et permet de contrôler les espèces d'oxygène hautement réactives (O²⁻ ou O⁻ espèces électrophiles) présente à la surface du catalyseur. Par conséquent, les catalyseurs les plus sélectifs sont ceux qui présentent à la fois une forte concentration de défauts en nickel, une concentration minimale d'espèces électrophiles de l'oxygène ainsi que la quantité la plus élevée d'espèces Nb⁵⁺ à la surface du catalyseur.

En fin, les catalyseurs NiO supporté sur alumine préparés par imprégnation humide suivant différents approches ont été étudiés. Les résultats obtenus ont révélé une corrélation étroite entre l'interaction NiO-Al₂O₃ et la sélectivité en éthylène lors de l'ODH de l'éthane. Il apparait que les catalyseurs les plus sélectifs sont ceux qui présentent l'interaction NiO-alumine la plus forte. De plus, il a également été démontré que cette interaction détermine non seulement la taille des cristaux de NiO mais également la cristallinité des cristaux ainsi que la concentration des défauts dans la phase active. Par ailleurs, l'ajout d'acide oxalique dans la préparation des catalyseurs NiO/ γ -Al₂O₃ a conduit à une faible interaction NiO-alumine et par suite à une faible sélectivité en éthylène. De même, l'effet positif de l'incorporation de Nb⁵⁺, Sn⁴⁺ et Ti⁴⁺ dans les catalyseurs NiO en masse n'a pas été observé dans le cas des catalyseurs NiO/ γ -Al₂O₃, quelle que soit la méthode de préparation. En effet, les catalyseurs (Ni+M)/AL et Ni/M/AL présentent une sélectivité en éthylène inférieure à celles observées pour les catalyseurs xNi/AL avec une charge de Ni de 10 à 20 wt%NiO. Cela suggère que la présence d'additif organique dans le gel de synthèse entrave l'interaction entre le NiO et γ -Al₂O₃, favorisant la formation de particules de NiO de cristallinité plus élevée.

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis d'avoir une idée claire et de comprendre le comportement catalytique dans l'ODH de l'éthane des catalyseurs à base de NiO en masse et supporté.

Toutefois, qu'en est-il de la déshydrogénation oxydante du propane ? A ce sujet, l'état de l'art rapporte que les systèmes Ni-Nb-O massique offrent l'avantage d'être des catalyseurs prometteurs mais avec une sélectivité relativement faible en propylène due à la forte réactivité de son groupe Méthyle.

Notre recherche nous permet d'entrevoir de nouvelles perspectives concernant l'ODH du propane, qui peuvent s'énoncer comme suit :

- i) Développement de nouveaux systèmes catalytiques à base de NiO supporté sur des supports basiques.
- ii) Détermination de la nature des dopants optimaux.
- iii) Faire une étude sur la réactivité des alcanes C₂ et C₃ et de leurs oléfines correspondantes (éthylène et propylène) afin d'évaluer la contribution des réactions consécutives secondaires aux profils de la sélectivité.

References

- [1] R.E. Dietz, G.I. Parisot, A.E. Meixner, Infrared Absorption and Raman Scattering by Two-Magnon Processes in NiO, *Physical Review B*, 4 (1971) 2302–2310
- [2] E. Aytan, B. Debnath, F. Kargar, Y. Barlas, M. M. Lacerda, J. X. Li, R. K. Lake, J. Shi, A. A. Balandin, Spin-phonon coupling in antiferromagnetic nickel oxide, *Applied Physics Letters*, 111 (2017) 252402.
- [3] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärss, Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, *Journal of Physics.: Conference Series*, 93 (2007) 012039.
- [4] S. He, X. Zheng, L. Mo, W. Yu, H. Wang, Y. Luo, Characterization and catalytic properties of Ni/SiO₂ catalysts prepared with nickel citrate as precursor, *Materials Research Bulletin*, 49 (2014) 108–113.
- [5] E. Rodriguez-Castellon, D. Delgado, A. Dejoz, I. Vázquez, S. Agouram, J.A. Cecilia, B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, Enhanced NiO Dispersion on a High Surface Area Pillared Heterostructure Covered by Niobium Leads to Optimal Behaviour in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Chemistry: A European Journal*, 26 (2020) 9371-9381.
- [6] D. Delgado, R. Sanchis, B. Solsona, P. Concepción, J.M. López Nieto, Influence of the Nature of the Promoter in NiO Catalysts on the Selectivity to Olefin During the Oxidative Dehydrogenation of Propane and Ethane, *Topics in Catalysis*, 63 (2020) 1731–1742.
- [7] D. Delgado, B. Solsona, R. Sanchis, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto, Oxidative dehydrogenation of ethane on diluted or promoted nickel oxide catalysts: Influence of the promoter/diluter, *Catalysis Today*, 363 (2021) 27–35.
- [8] J. L. Park, S.K. Balijepalli, M.D. Argyle, K.J. Stowers, Low Temperature Oxidative Dehydrogenation of Ethane by Ce-Modified NiNb Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 5234–5240.
- [9] L. Smolakova, M. Kout, E. Koudelkova, L. Capek, Effect of Calcination Temperature on the Structure and Catalytic Performance of the Ni/Al₂O₃ and Ni-Ce/Al₂O₃

Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 12730-12740.

- [10] J.L. Park, K.A. Canizales, M.D. Argyle, B.F. Woodfield, K.J. Stowers, The effects of doping alumina with silica in alumina-supported NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane, *Microporous and Mesoporous Materials*, 293 (2020) 109799.
- [11] F. Iova, Ath. Trutia, On the structure of the NiO–Al₂O₃ systems, studied by diffuse-reflectance spectroscopy, *Optical Materials*, 13 (2000) 455-458.
- [12] J.S. Yoon, M.B. Park, Y. Kim, D.W. Hwang, H.-J. Chae, Effect of Metal Oxide–Support Interactions on Ethylene Oligomerization over Nickel Oxide/Silica–Alumina Catalysts, *Catalysts*, 9 (2019) 933.
- [13] Y. Kathiraser, W. Thisartarn, K. Suttiumporn, S. Kawi, Inverse NiAl₂O₄ on LaAlO₃–Al₂O₃: Unique Catalytic Structure for Stable CO₂ Reforming of Methane, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 8120-8130.
- [14] P. Kim, Y. Kim, H. Kim, I.K. Song, J. Yi, Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas, *Applied Catalysis A: General*, 272 (2004) 157–166.
- [15] E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 159-171.
- [16] Zh. Zhang, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, High-performance Ni-foam-structured Nb₂O₅–NiO nanocomposite catalyst for oxidative dehydrogenation of shale gas ethane to ethylene: Effects of Nb₂O₅ loading and calcination temperature, *Microporous and Mesoporous Materials*, 288 (2019) 109609.
- [17] Z. Boukha, C. Jimenez-Gonzalez, B. de Rivas, J. Gonzalez-Velasco, J.I. Gutierrez-Ortiz, R. López Fonseca, Synthesis, characterisation and performance evaluation of spinel-derived Ni/Al₂O₃ catalysts for various methane reforming reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 158-159 (2014) 190-201.
- [18] J. Wang, L. Dong, Y. Hu, G. Zheng, Z. Hu, Y. Chen, Dispersion of NiO Supported on γ -Al₂O₃ and TiO₂/ γ -Al₂O₃ Supports, *J. Solid State Chem.* 157 (2001) 274-282.

- [19] S. Sathasivam, B.A.D. Williamson, S.A. Althabaiti, A.Y. Obaid, S.N. Basahel, M. Mokhtar, D.O. Scanlon, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, Chemical Vapor Deposition Synthesis and Optical Properties of Nb₂O₅ Thin Films with Hybrid Functional Theoretical Insight into the Band Structure and Band Gaps, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 18031-18038.
- [20] M. Hashem, E. Saion, N. M. Al-Hada, H. M. Kamari, A.H. Shaari, Z. A. Talib, S. B. Paiman, M. A. Kamarudeen, Fabrication and characterization of semiconductor nickel oxide (NiO) nanoparticles manufactured using a facile thermal treatment, *Results in Physics*, 6 (2016) 1024–1030.
- [21] M. N. Siddique, A. Ahmed, T. Ali, P. Tripathi, Investigation of optical properties of nickel oxide nanostructures using photoluminescence and diffuse reflectance spectroscopy, *AIP Conference Proceedings*, 1953 (2018) 030027.
- [22] P. Mallick, R. Biswal, Fe doping induced shrinking of band gap of NiO nanoparticles, *Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (2016) 59-61; [https://doi:10.5923/j.nn.20160604.01](https://doi.org/10.5923/j.nn.20160604.01).
- [23] A. Manikandan, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, Comparative investigation of NiO nano- and microstructures for structural, optical and magnetic properties, *Physica E*, 49 (2013) 117–123.
- [24] B. Solsona, P. Concepcion, J.M. López Nieto, A. Dejoz, J.A. Cecilia, S. Agouram, M.D. Soriano, V. Torres, J. Jimenez-Jimenez, E. Rodriguez Castellon, Nickel oxide supported on porous clay heterostructures as selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 3419-3429.
- [25] D. Delgado, R. Sanchís, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, A. Caballero, B. Solsona, J.M. López Nieto, Support effects on NiO-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane, *Catalysis Today*, 333 (2019) 10–16.
- [26] J.P. Bortolozzi, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, Synthesis of Ni/Al₂O₃ and Ni-Co/Al₂O₃ coatings onto AISI 314 foams and their catalytic application for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Applied Catalysis A: General*, 452 (2013) 179-188.
- [27] J.S. Valente, M. Valle-Orta, H. Armendariz-Herrera, R. Quintana-Solorzano, P. del Angel, J. Ramirez-Salgado, J.R. Montiel-López, Controlling the redox properties of

- nickel in NiO/ZrO₂ catalysts synthesized by sol–gel, *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018) 4070-4082.
- [28] R. Sanchis, D. Delgado, S. Agouram, M.D. Soriano, M.I. Vazquez, E. Rodríguez-Castellon, B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, NiO diluted in high surface area TiO₂ as efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Applied Catalysis A: General*, 536 (2017) 18-26.
- [29] D. Delgado, B. Solsona, A. Ykrelef, A. Rodríguez-Gomez, A. Caballero, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellon, J. M. López Nieto, Redox and Catalytic Properties of Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 25132-25142.
- [30] J. M. López Nieto, B. Solsona, R. K. Grasselli, P. Concepción, Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *Topics in Catalysis*, 57 (2014) 1248–1255.
- [31] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 162-174.
- [32] G. Garbarino, P. Riani, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, G. Busca, On the detectability limits of nickel species on NiO/ γ -Al₂O₃ catalytic materials *Applied Catalysis A: General*, 525 (2016) 180–189.
- [33] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?, *Catalysis Today*, 127 (2007) 113.
- [34] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Ni–Me–O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 67.
- [35] a) H. Zhu, D.C. Rosenfeld, M. Harb, D.H. Anjum, M.N. Hedhili, S. Ould-Chikh, J.-M. Basset, Ni–M–O (M = Sn, Ti, W) Catalysts Prepared by a Dry Mixing Method for Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 2852-2866; b) H. Zhu, H. Dong, P. Laveille, Y. Saih, V. Caps, J.-M. Basset, Metal oxides modified NiO

- catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, *Catalysis Today*, 228 (2014) 58–64.
- [36] T. Blasco, J.M. López Nieto, Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 157 (1997) 117–142.
- [37] 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. *Journal of Catalysis*, 208 (2002) 139–149.
- [38] M. Zboray, A.T. Bell, E. Iglesia, Role of C-H bond strength in the rate and selectivity of oxidative dehydrogenation of alkanes. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 12380–12386.
- [49] X. Rozanska, R. Fortrie, J. Sauer, Size-dependent catalytic activity of supported vanadium oxide species: oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 7751–7761.
- [40] B. Solsona, T. Blasco, J.M. López Nieto; M. L. Peña, F. Rey, A. Vidal-Moya, Vanadium-containing MCM-41 for partial oxidation of lower alkanes. *Journal of Catalysis*, 203 (2001) 443–452.
- [41] C.A. Gärtner, A.C. van Veen, J.A. Lercher, Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3196–3217.
- [42] M.-G. Jeong, I.H. Kim, S.W. Han, D.H. Kim, Y.D. Kim, Room temperature CO oxidation catalyzed by NiO particles on mesoporous SiO₂ prepared via atomic layer deposition: Influence of pre-annealing temperature on catalytic activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 414 (2016) 87–93.
- [43] S.W. Han, D.H. Kim, M.-G. Jeong, K.J. Park, Y.D. Kim, CO oxidation catalyzed by NiO supported on mesoporous Al₂O₃ at room temperature, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 992–998.
- [44] D. Ipsakis, E. Heracleous, L. Silvester, D.B. Bukur, A.A. Lemonidou, Reduction and oxidation kinetic modeling of NiO-based oxygen transfer materials, *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 840–852.

- [45] X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie, Oxygen species on NiO/Al₂O₃ and their reactivities, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180 (2002) 293–298.
- [46] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Unraveling the contribution of structural phases in Ni–Nb–O mixed oxides in ethane oxidative dehydrogenation, *Catalysis Today*, 192 (2012) 169–176.
- [47] Z. Skoufa, G. Xantri, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, A study of Ni–Al–O mixed oxides as catalysts for the oxidative conversion of ethane to ethylene, *Applied Catalysis A: General*, 471 (2014) 107–117.
- [48] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts via isotopic labeling and methanol sorption studies, *Journal of Catalysis*, 322 (2015) 118–129.
- [49] S. Agouram, A. Dejoz, F. Ivars, I. Vázquez, J.M. López Nieto, B. Solsona, Oxidative dehydrogenation of ethane: A study over the structure and robustness of Ni–W–O catalysts, *Fuel Processing Technology*, 119 (2014) 105–113.

ANNEXE

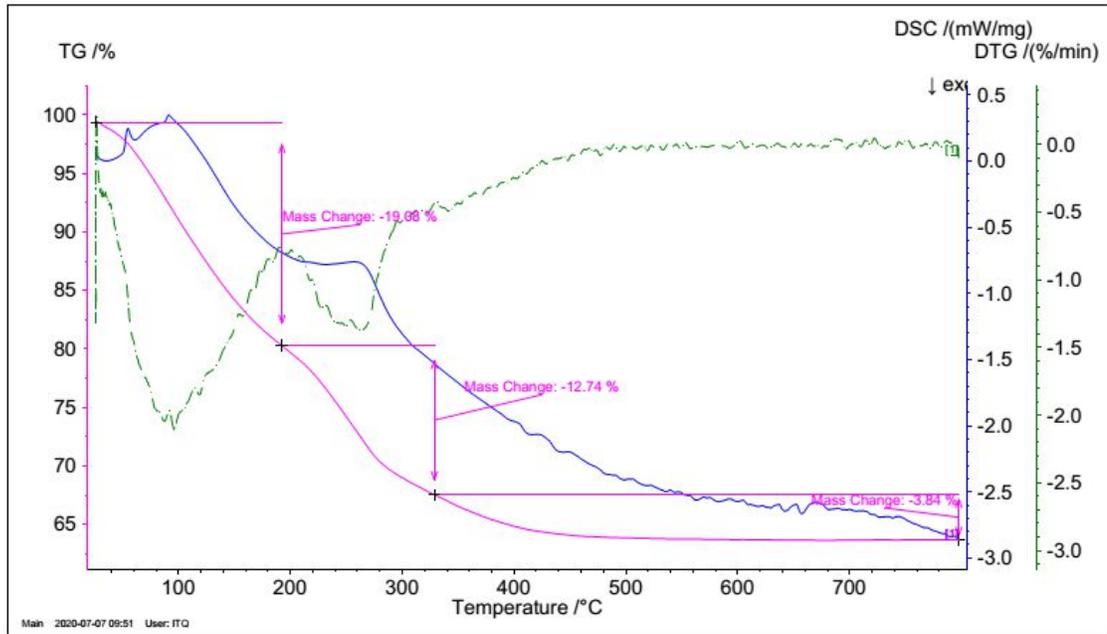


Figure S1. Résultats ATG du catalyseur 15Ni/AL avant calcination.

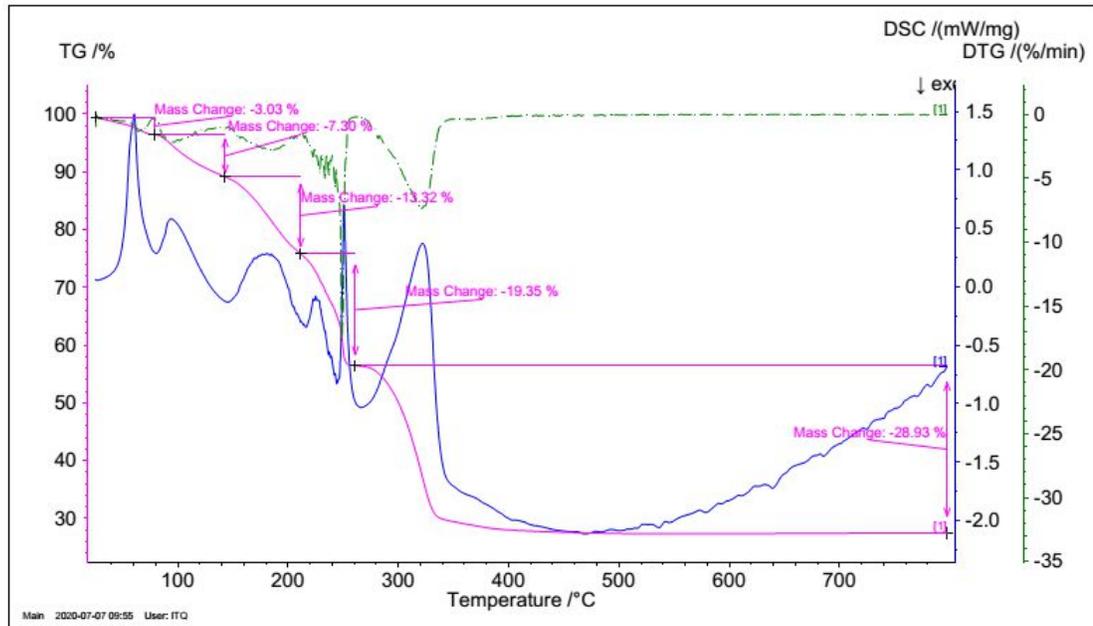


Figure S2. Résultats ATG du catalyseur NiO avant calcination.

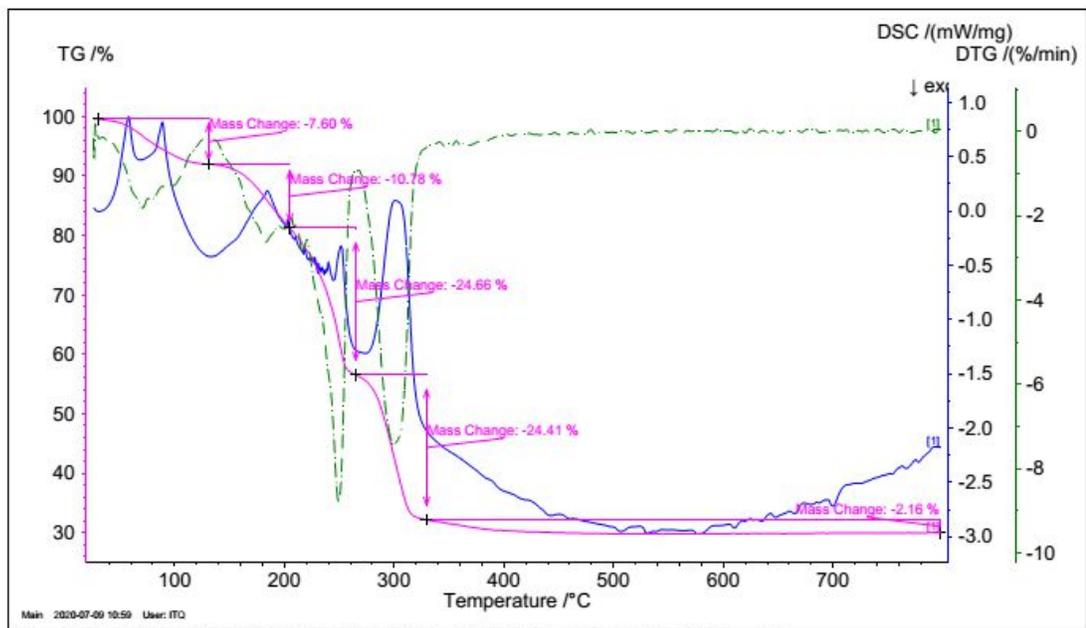


Figure S3. Résultats ATG du catalyseur Ni-Nb-O avant calcination.

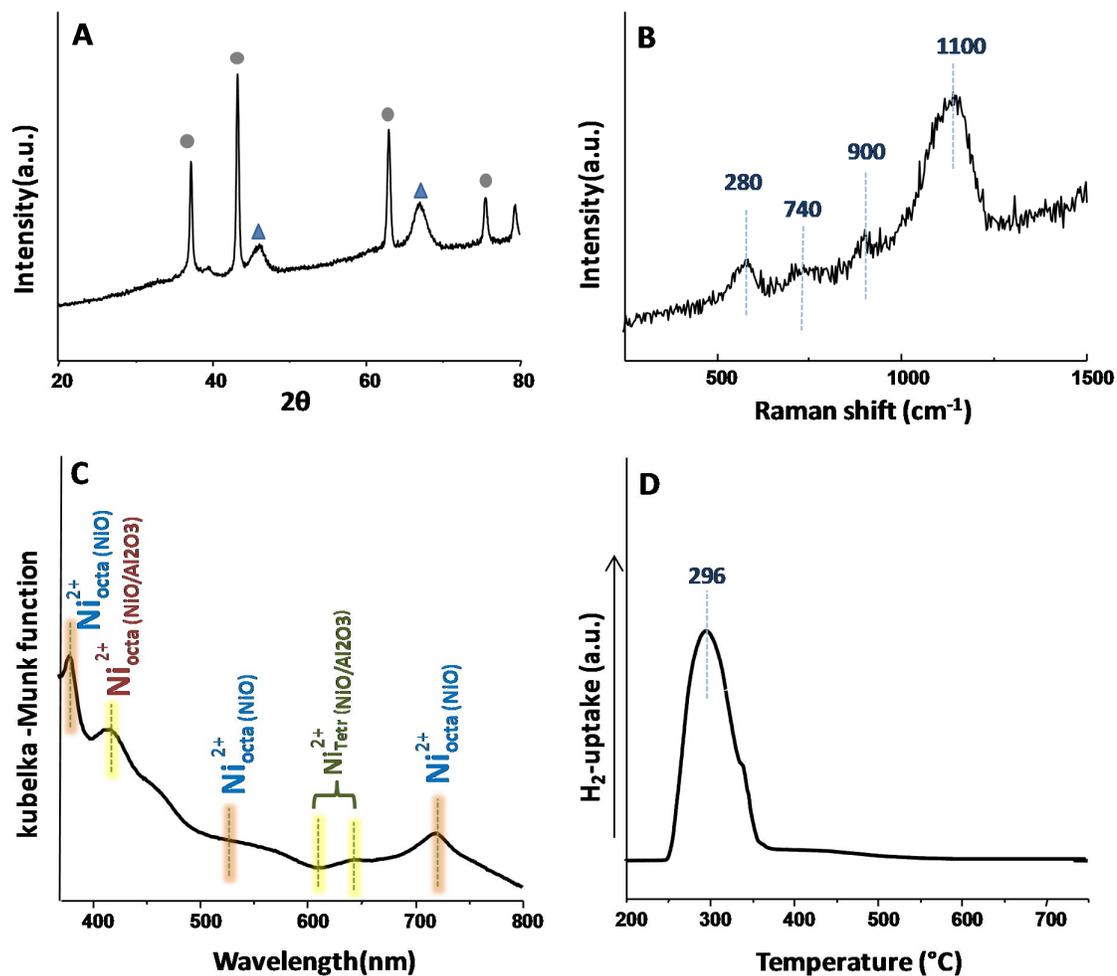


Figure S4. Résultats de la caractérisation du catalyseur Ni+AL(PM) : A) diagramme XRD; B) Spectre UV Raman; C) Spectre UV-vis de réflectance diffuse; D) Modèle TPR-H₂. Les raies de diffraction de NiO (●) et γ -Al₂O₃ (▲) ont été marquées.

Procédure expérimentale pour les spectres UV-vis (calcul de la bande interdite)

La valeur de la bande interdite E_g est obtenue en extrapolant la région ajustée linéaire à $[F(R(\infty))h\nu]^2 = 0$ dans le graphique de $[F(R(\infty))h\nu]^2$ par rapport à $h\nu$ (voir Figure S2), dans laquelle $F(R(\infty))$ est le « paramètre d'émission », ou fonction de Kubelka-Munk et $h\nu$ représente l'énergie du photon incident. $A_{R\infty}$ est la réflectance diffuse dérivée de $R_{\infty} = R_{\text{chantillon}} / R_{\text{standard}}$ [1,2].

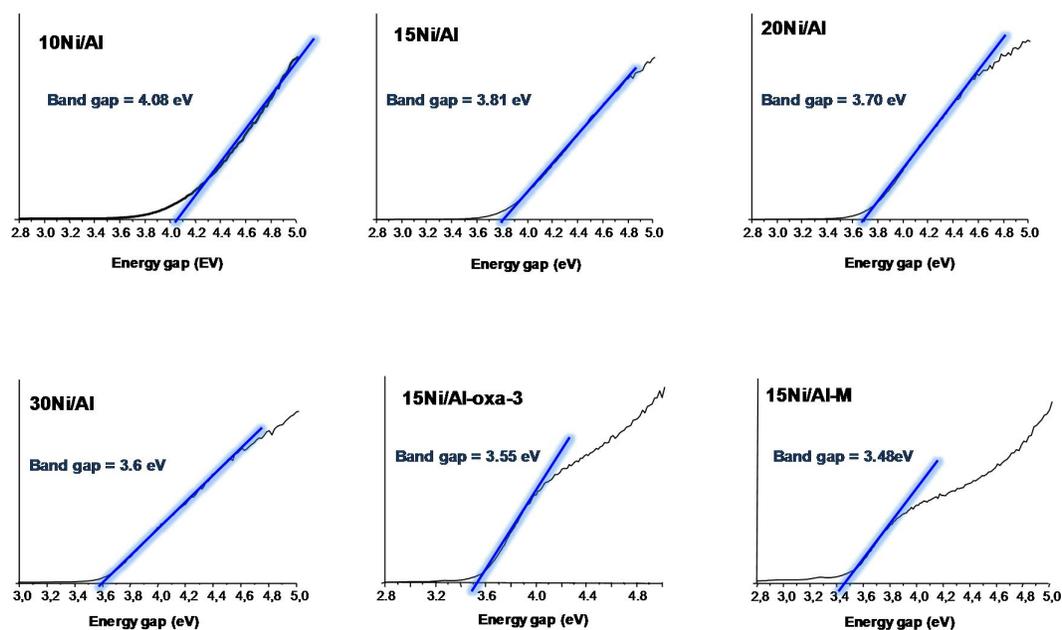


Figure S5. Bande interdite pour quelques catalyseurs NiO supportés. Caractéristiques des catalyseurs dans la section 5.2.

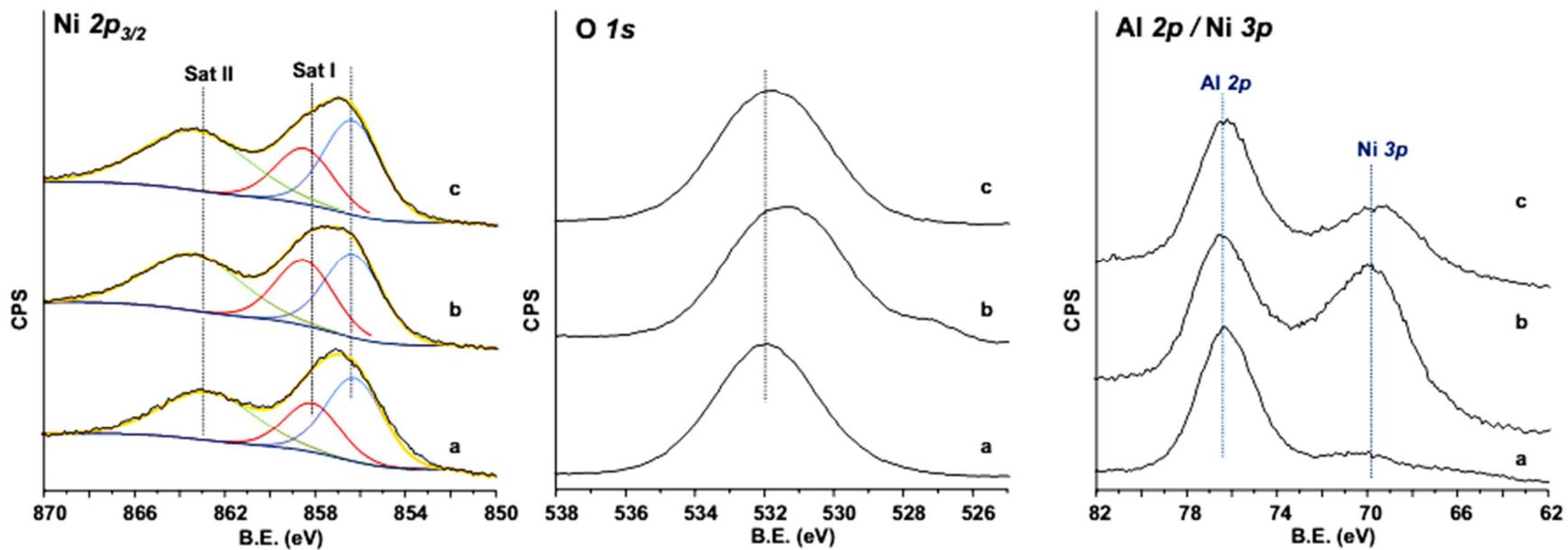


Figure S6. Résultats XPS ($\text{Ni } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$ et $\text{Al } 2p / \text{Ni } 3p$) des catalyseurs NiO supportés: a) $15\text{Ni}/\text{AL}$; b) $30\text{Ni}/\text{AL}$; et c) $\text{Ni}+\text{AL}$ (PM).

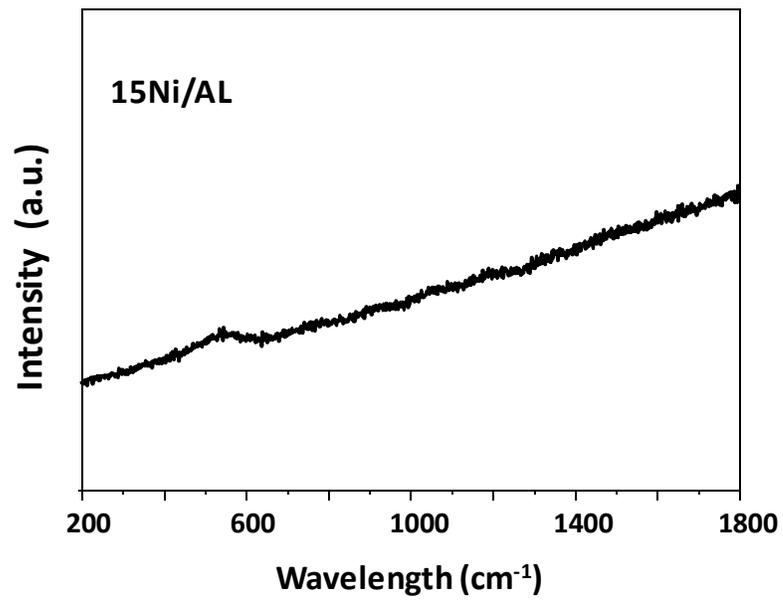


Figure S7. Spectre RAMAN du catalyseur **15Ni/AL**.

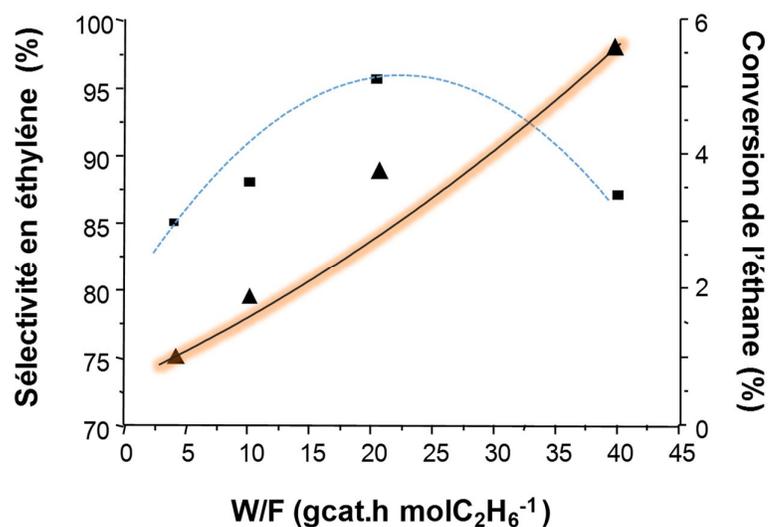


Figure S8. Variation de la sélectivité en éthylène en fonction du temps de contact pour le catalyseur 15Ni/AL. Les conditions de la réaction: rapport molaire C₂/O₂/He = 3/1/26 et T=400°C

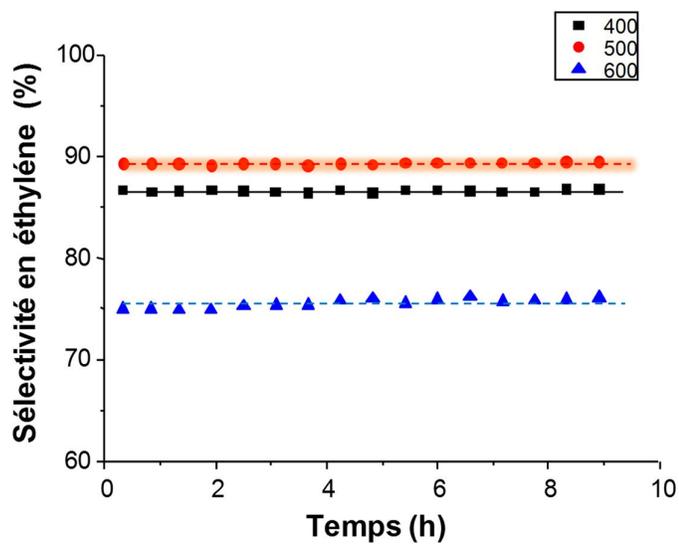


Figure S9. Evolution de la sélectivité en éthylène en fonction du temps pour le catalyseur 15Ni/AL calciné à 400, 500 et 600°C. Conditions expérimentales : T= 400 °C, W/F= 41 g_{cat} h mol_{c₂}⁻¹.

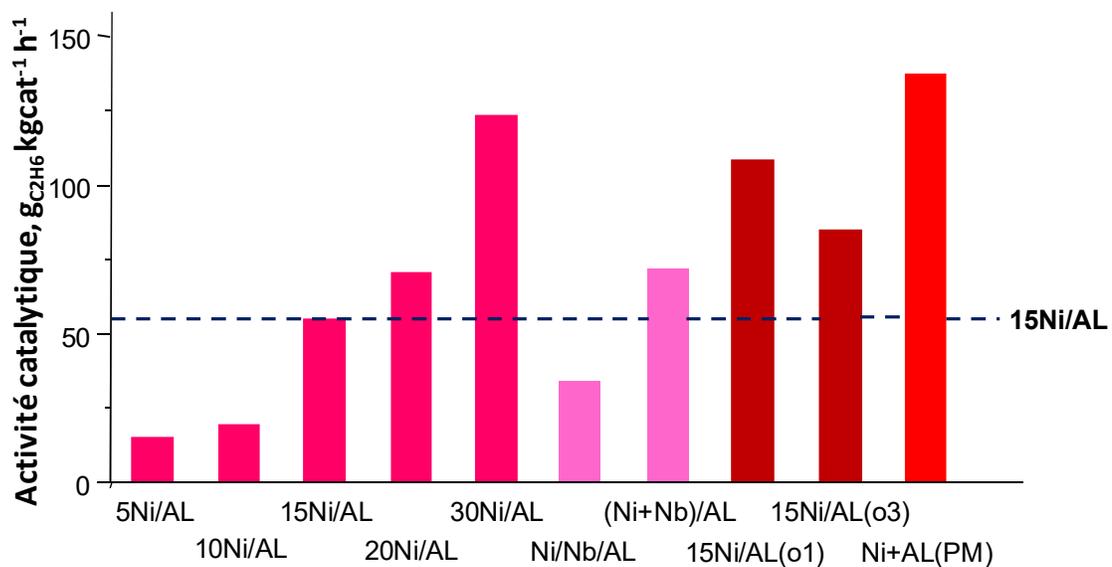


Figure S10. Variation de l'activité catalytique par gramme de catalyseur de NiO/alumine. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction : 400°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

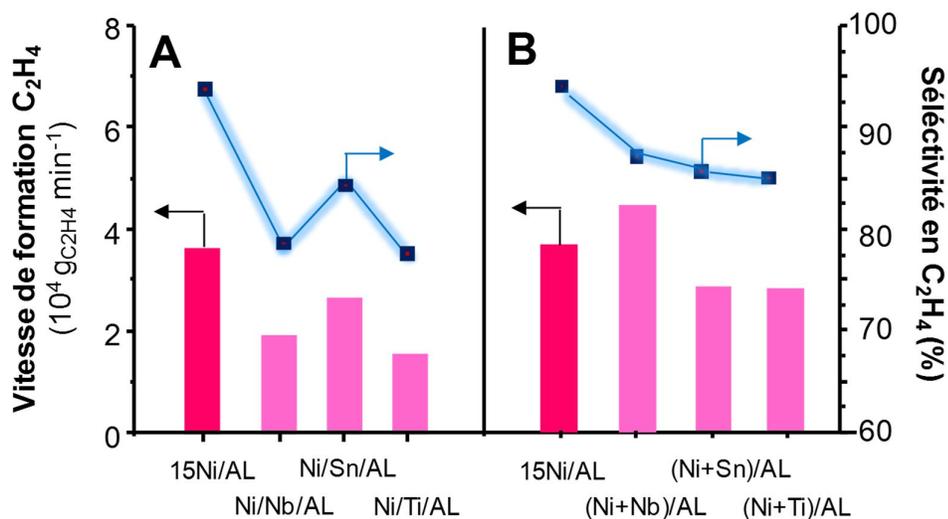


Figure S11. Variation de la vitesse de formation d'éthylène et de la sélectivité de l'éthylène des catalyseurs NiO/alumine à isoconversion d'éthane de 10%. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. A) Ni/M/AL; B) (Ni+M)/AL Conditions de réaction: 400°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

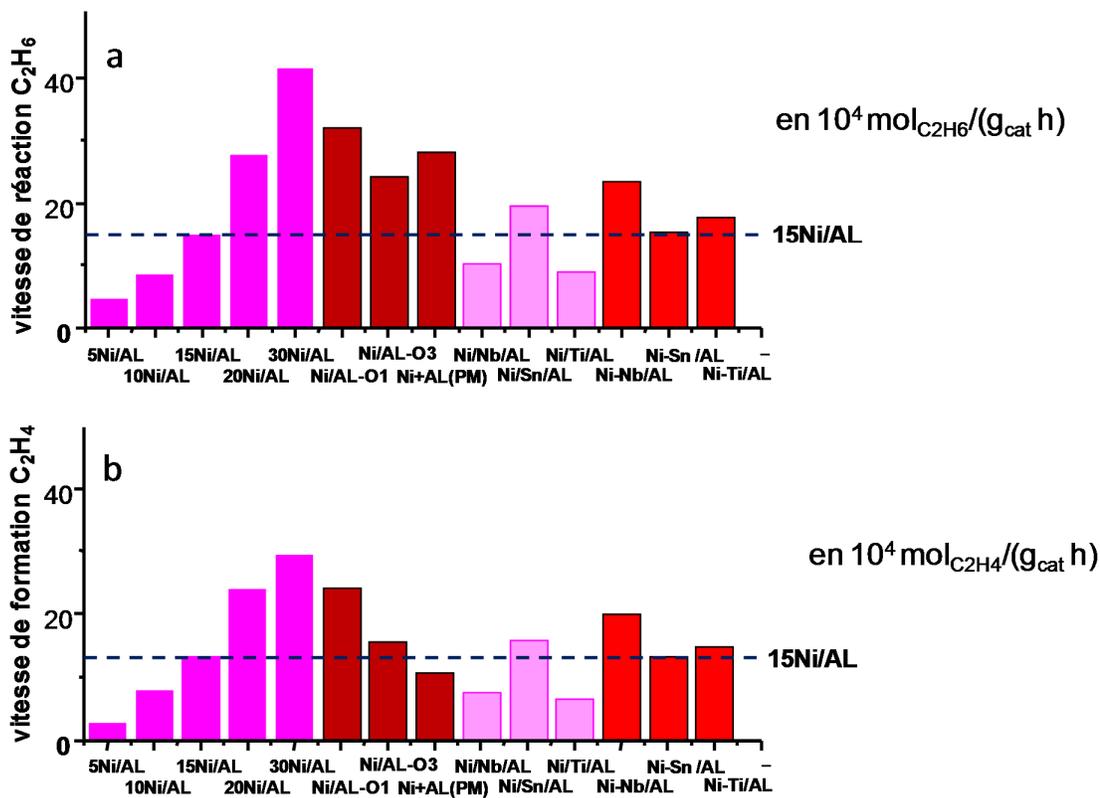


Figure S12. Variation de a) la vitesse de réaction pour la conversion de l'éthane en $10^4 \text{ mol}_{C_2H_6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ainsi que b) la vitesse de réaction pour la formation de l'éthylène en $10^4 \text{ mol}_{C_2H_4} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ lors de l'ODH de l'éthane sur des catalyseurs NiO supporté à 400°C . Les conditions de la réaction: 400°C , différents temps de contact et rapport molaire $C_2/O_2/He = 3/1/26$.

Tableau S1. Résultats catalytiques : conversion d'éthane, la sélectivité en éthylène et CO₂ des catalyseurs NiO/alumine. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 400°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F g _{cat} h/molC ₂	Ethane ODH at 400 °C		
			Conversion ethane (%)	Selectivité ethylène (%)	Selectivité CO ₂ (%)
Ni/Al	5	40.1	1.7	58.8	41.2
Ni/Al	10	40.1	3.2	91.6	8.4
Ni/Al	15	40.1	5.6	88.5	11.5
Ni/Al	20	40.1	10.3	86.5	13.4
Ni/Al	30	20.5	7.7	70.9	29.0
Ni/Al-1	15	40.1	12.0	74.7	25.2
Ni/Al-3	15	40.1	9.1	64.0	35.9
Ni/Al-M	15	40.1	10.5	38.4	61.6
Ni/Al	5	20.5	0.9	59.1	40.9
Ni/Al	10	20.5	1.25	94.0	6.0
Ni/Al	15	20.5	3.4	93.8	6.2
Ni/Al	20	20.5	4.4	91.5	8.5
Ni/Al	30	10.2	4.3	69.3	30.7
Ni/Al-1	15	20.5	6.8	78.0	22.0
Ni/Al-3	15	20.5	5.3	63.6	36.4
Ni/Al-M	15	20.5	8.5	39.5	60.5

Tableau S2. Résultats catalytiques : conversion d'éthane, la sélectivité en éthylène et CO₂ des catalyseurs NiO/alumine. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 425°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F g _{cat} h/molC ₂	Ethane ODH at 425 °C		
			Conversion ethane (%)	Selectivité ethylène (%)	Selectivité CO ₂ (%)
Ni/Al	5	40.1	3.1	75.06	24.6
Ni/Al	10	40.1	5.2	90.6	9.4
Ni/Al	15	40.1	7.7	92.2	7.8
Ni/Al	20	40.1	14.8	84.7	15.2
Ni/Al	30	20.5	11.9	72.9	27.0
Ni/Al-1	15	40.1	18.0	71.3	28.7
Ni/Al-3	15	40.1	13.7	67.6	32.4
Ni/Al-M	15	40.1	12.2	44.3	55.7
Ni/Al	5	20.5	1.9	75.2	24.8
Ni/Al	10	20.5	2.6	93.8	6.2
Ni/Al	15	20.5	6.0	91.0	9.0
Ni/Al	20	20.5	8.1	88.4	11.6
Ni/Al	30	10.2	7.6	72.0	28.0
Ni/Al-1	15	20.5	11.7	78.1	21.9
Ni/Al-3	15	20.5	9.1	66.2	33.8
Ni/Al-M	15	20.5	11.9	41.5	58.5

Tableau S3. Résultats catalytiques : conversion d'éthane, la sélectivité en éthylène et CO₂ des catalyseurs NiO/alumine. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 450°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F g _{cat} h/molC ₂	Ethane ODH at 450 °C		
			Conversion ethane (%)	Selectivité éthylène (%)	Selectivité CO ₂ (%)
Ni/Al	5	40.1	5.4	80.9	19.1
Ni/Al	10	40.1	8.2	86.1	13.8
Ni/Al	15	40.1	13.2	91.5	8.5
Ni/Al	20	40.1	19.5	82.2	17.7
Ni/Al	30	20.5	16.5	74.9	25.0
Ni/Al-1	15	40.1	21.2	75.7	24.2
Ni/Al-3	15	40.1	17.9	70.25	29.7
Ni/Al-M	15	40.1	16.2	42.6	75.4
Ni/Al	5	20.5	3.5	84.2	15.8
Ni/Al	10	20.5	4.9	92.2	7.8
Ni/Al	15	20.5	10.3	92.1	7.9
Ni/Al	20	20.5	13.4	86.2	13.8
Ni/Al	30	10.2	12.2	74.3	25.7
Ni/Al-1	15	20.5	18.4	77.7	22.3
Ni/Al-3	15	20.5	14.0	68.9	31.1
Ni/Al-M	15	20.5	13.3	45.9	54.1

Tableau S4. Résultats catalytiques : conversion d'éthane, la sélectivité en éthylène et CO₂ des catalyseurs NiO/alumine activés et non activés par Nb, Sn et Ti. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 400°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F g _{cat} h/molC ₂	Ethane ODH at 400 °C		
			Conversion ethane (%)	Selectivité éthylène (%)	Selectivité CO ₂ (%)
Ni/Al	15	40.1	5.6	88.5	11.5
Ni/Nb/Al	15	40.1	3.9	72.1	27.9
Ni/Sn/Al	15	40.1	7.3	81.1	18.9
Ni/Ti/Al	15	40.1	3.4	72.3	27.7
Ni-Nb/Al	15	40.1	8.8	84.7	15.3
Ni-Sn Al	15	40.1	5.8	84.8	15.1
Ni-Ti/Al	15	40.1	6.7	82.3	17.7
Ni/Al	15	20.5	3.4	93.8	6.2
Ni/Nb/Al	15	20.5	2.1	78.6	21.4
Ni/Sn/Al	15	20.5	2.7	84.3	15.7
Ni/Ti/Al	15	20.5	1.7	77.6	22.4
Ni-Nb/Al	15	20.5	4.5	88.5	11.5
Ni-Sn Al	15	20.5	2.8	86.9	13.1
Ni-Ti/Al	15	20.5	2.9	84.4	15.6

Tableau S5. Résultats catalytiques : conversion d'éthane, la sélectivité en éthylène et CO₂ des catalyseurs NiO/alumine activés et non activés par Nb, Sn et Ti. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 425°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F g _{cat} h/molC ₂	Ethane ODH at 425°C		
			Conversion ethane (%)	Selectivité ethylène (%)	Selectivité CO ₂ (%)
Ni/Al	15	40.1	7.7	92.2	7.8
Ni/Nb/Al	15	40.1	6.5	69.5	30.5
Ni/Sn/Al	15	40.1	10.3	83.0	16.9
Ni/Ti/Al	15	40.1	6.14	77.3	22.7
Ni-Nb/Al	15	40.1	12.5	83.4	16.5
Ni-Sn Al	15	40.1	9.12	82.0	18
Ni-Ti/Al	15	40.1	10.9	81.6	18.4
Ni/Al	15	20.5	6.0	91.0	9.0
Ni/Nb/Al	15	20.5	3.9	77.0	23.0
Ni/Sn/Al	15	20.5	5.0	85.8	14.2
Ni/Ti/Al	15	20.5	3.3	81.4	18.6
Ni-Nb/Al	15	20.5	7.8	88.5	11.5
Ni-Sn Al	15	20.5	5.1	85.5	14.5
Ni-Ti/Al	15	20.5	5.7	86.8	13.2

Tableau S6. Résultats catalytiques : conversion d'éthane, la sélectivité en éthylène et CO₂ des catalyseurs NiO/alumine activés et non activés par Nb, Sn et Ti. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 450°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F g _{cat} h/molC ₂	Ethane ODH at 450 °C		
			Conversion ethane (%)	Selectivité ethylène (%)	Selectivité CO ₂ (%)
Ni/Al	15	40.1	13.2	91.5	8.5
Ni/Nb/Al	15	40.1	9.5	68.9	31.1
Ni/Sn/Al	15	40.1	14.1	81.0	19.0
Ni/Ti/Al	15	40.1	9.9	77.0	23.0
Ni-Nb/Al	15	40.1	17.4	80.6	19.4
Ni-Sn Al	15	40.1	14.3	81.2	18.8
Ni-Ti/Al	15	40.1	14.6	81.7	18.3
Ni/Al	15	20.5	10.3	92.1	7.9
Ni/Nb/Al	15	20.5	6.8	75.6	24.4
Ni/Sn/Al	15	20.5	9.3	85.4	14.6
Ni/Ti/Al	15	20.5	5.6	83	17
Ni-Nb/Al	15	20.5	13.3	85.9	14.1
Ni-Sn Al	15	20.5	8.8	83.0	17
Ni-Ti/Al	15	20.5	10.0	85.7	14.3

Tableau S7. Variation de la conversion d'éthane, de la sélectivité en éthylène et CO₂ des catalyseurs à base de NiO supporté sur .Conditions de réaction: 450°C, W/F= 8 g_{cat} h/molC₂. C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	S area (m ² g ⁻¹)	W/F g _{cat} h/molC ₂	Ethane ODH at 450 °C		
				Conversion ethane (%)	Selectivité ethylène (%)	Selectivité CO ₂ (%)
Ni/SiO ₂	10	168	8	11.2	29.0	71.0
Ni/Al	15	171	8	4.90	92.2	7.8
Ni/PCH	17	448	8	16.5	58.3	41.7

Tableau S8. Résultats catalytiques : conversion d'éthane et sélectivité en éthylène des catalyseurs NiO. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 250°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	W/F gcat h /molC ₂	Ethane ODH at 250°C	
		Conversion ethane (%)	Sélectivité éthylène (%)
Ni-0-350	8	0.5	51.3
Ni-0.8-350	8	1.1	77.3
Ni-1-350	8	1.3	80.0
Ni-1.5-350	8	1.0	77.3
Ni-3 -350	8	1.7	78.0
Ni-0-350	4	0.3	52.0
Ni-0.8-350	4	0.7	77.4
Ni-1-350	4	0.7	80.0
Ni-1.5-350	4	0.9	77.0
Ni-3 -350	4	0.9	78.8

Tableau S9. Résultats catalytiques : conversion d'éthane et sélectivité en éthylène des catalyseurs NiO. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 300°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	W/F gcat h /molC ₂	Ethane ODH at 300°C	
		Conversion ethane (%)	Sélectivité éthylène (%)
Ni-0-350	8	3.0	50.0
Ni-0.8-350	8	5.9	71.8
Ni-1-350	8	6.0	71.5
Ni-1.5-350	8	5.0	69.0
Ni-3 -350	8	7.5	67.9
Ni-0-350	4	1.8	49.8
Ni-0.8-350	4	3.9	72.1
Ni-1-350	4	3.7	75.0
Ni-1.5-350	4	3.4	71.0
Ni-3 -350	4	4.7	71.9

Tableau S10. Résultats catalytiques : conversion d'éthane et sélectivité en éthylène des catalyseurs NiO. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 350°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	W/F gcat h /molC ₂	Ethane ODH at 350°C	
		Conversion ethane (%)	Sélectivité éthylène (%)
Ni-0-350	8	9.2	48.4
Ni-0.8-350	8	15.3	67.2
Ni-1-350	8	15.5	69
Ni-1.5-350	8	14.5	67.4
Ni-3 -350	8	16.2	67.1
Ni-0-500	8	2.7	46.5
Ni-0.8-500	8	6.4	60.2
Ni-1-500	8	7.1	64.6
Ni-1.5-500	8	6.3	59.1
Ni-3 -500	8	5.4	57.9
Ni-0-350	4	7.0	49.4
Ni-0.8-350	4	13.2	66.5
Ni-1-350	4	12.6	69.3
Ni-1.5-350	4	11.8	66.5
Ni-3 -350	4	13.7	66.9
Ni-0-500	4	1.9	46.5
Ni-0.8-500	4	4.1	59.6
Ni-1-500	4	4.2	64.4
Ni-1.5-500	4	4.1	58.6
Ni-3 -500	4	3.2	57.0

Tableau S11. Résultats catalytiques : conversion d'éthane et sélectivité en éthylène des catalyseurs NiO. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 400°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	W/F gcat h /molC ₂	Ethane ODH at 400°C	
		Conversion ethane (%)	Sélectivité éthylène (%)
Ni-0-500	8	7.9	44.5
Ni-0.8-500	8	13.5	59.6
Ni-1-500	8	13.8	62.1
Ni-0.8-500	8	14.2	60
Ni-3 -500	8	12.2	57.6
Ni-0-500	4	6.6	44.0
Ni-0.8-500	4	11.6	58.8
Ni-1-500	4	11.6	62.6
Ni-0.8-500	4	11.7	58.4
Ni-3 -500	4	9.4	57.2

Tableau S12. Résultats catalytiques : conversion d'éthane et sélectivité en éthylène des catalyseurs Ni-Nb-O. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 250°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F gcat h/molC ₂	Ethane ODH at 250°C	
			Conversion ethane (%)	Sélectivité éthylène (%)
NiNb-0-350	92	8	0.6	63.0
NiNb-1-350	92	8	1.1	87.2
NiNb-3-350	92	8	1.4	76.7
NiNb-0-350	92	4	0.4	66.6
NiNb-1-350	92	4	0.7	87.6
NiNb-3-350	92	4	0.8	82.8

Tableau S13. Résultats catalytiques : conversion d'éthane et sélectivité en éthylène des catalyseurs Ni-Nb-O. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 300°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F gcat h/molC ₂	Ethane ODH at 300 °C	
			Conversion ethane (%)	Sélectivité éthylène (%)
NiNb-0-350	92	8	4.3	70.7
NiNb-1-350	92	8	5.8	85.0
NiNb-3-350	92	8	7.6	77.0
NiNb-0-500	92	8	0.2	71.0
NiNb-1-500	92	8	1.8	89.4
NiNb-3-500	92	8	2.2	83.7
NiNb-0-350	92	4	2.5	73.1
NiNb-1-350	92	4	3.1	85.4
NiNb-3-350	92	4	4.5	80.3
NiNb-0-500	92	4	--	--
NiNb-1-500	92	4	1.0	90.2
NiNb-3-500	92	4	1.2	84.9

Tableau S14. Résultats catalytiques : conversion d'éthane et sélectivité en éthylène des catalyseurs Ni-Nb-O. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 350°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F gcat h /molC ₂	Ethane ODH at 350 °C	
			Conversion ethane (%)	Sélectivité éthylène (%)
NiNb-0-350	92	8	14.3	72.1
NiNb-1-350	92	8	17.3	82.0
NiNb-3-350	92	8	18.5	77.0
NiNb-0-500	92	8	1.21	73.5
NiNb-1-500	92	8	8.0	88.14
NiNb-3-500	92	8	9.0	83.7
NiNb-0-350	92	4	10.0	71.7
NiNb-1-350	92	4	13.4	82.0
NiNb-3-350	92	4	14.0	77.2
NiNb-0-500	92	4	0.7	76
NiNb-1-500	92	4	5.0	89.0
NiNb-3-500	92	4	5.5	84.4

Tableau S15. Résultats catalytiques : conversion d'éthane et sélectivité en éthylène des catalyseurs Ni-Nb-O. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 375°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F gcat h /molC ₂	Ethane ODH at 375 °C	
			Conversion ethane (%)	Sélectivité éthylène (%)
NiNb-0-500	92	8	2.2	76.0
NiNb-1-500	92	8	15.9	87.1
NiNb-3-500	92	8	14.18	80.4
NiNb-0-500	92	4	1.5	77.4
NiNb-1-500	92	4	9.2	87.3
NiNb-3-500	92	4	9.4	82.6

Tableau S16. Résultats catalytiques : conversion d'éthane et sélectivité en éthylène des catalyseurs Ni-Nb-O. Catalyseurs synthétisés par différentes procédures. Conditions de réaction: 400°C, différents temps de contact et rapport molaire C₂/O₂/ He = 3/1/26.

Catalysts	NiO loading wt%	W/F gcat h /molC ₂	Ethane ODH at 400°C	
			Conversion ethane (%)	Sélectivité éthylène (%)
NiNb-0-500	92	8	4.4	77.5
NiNb-1-500	92	8	21.0	84.5
NiNb-3-500	92	8	19.4	80.4
NiNb-0-500	92	4	--	--
NiNb-1-500	92	4	15.0	85.0
NiNb-3-500	92	4	14.9	80.7

References

- [1] M. Hashem, E. Saion, N. M. Al-Hada, H. M.Kamari, A.H. Shaari, Z. A. Talib, S. B. Paiman, M. A. Kamarudeen, *Results in Physics* 6 (2016) 1024–1030.
- [2] M. N. Siddique, A. Ahmed, T. Ali, P. Tripathi, *AIP Conference Proceedings*, 1953 (2018) 030027; <https://doi.org/10.1063/1.5032362>

PUBLICATIONS ET SEMINAIRES

1. Publications internationales

- **Y. Abdelbaki**, A. de Arriba, B. Solsona, D. Delgado, E. García-González, R. Issaadi, J.M. López Nieto, The nickel-support interaction as determining factor of the selectivity to ethylene in the oxidative dehydrogenation of ethane over nickel oxide/alumina catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 623 (2021) 118242.
- **Y. Abdelbaki**, A.de Arriba, R. Issaadi, R. Sánchez-Tovar,B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, Optimization of the performance of bulk NiO catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethane by tuning the synthesis parameters, *Fuel Processing Technology* . (submitted)

2. Communications

➤ Internationales

- **Y. Abdelbaki**, D. Delgado, E. García-González, A.M. Dejoz, R. Issaadi, B. Solsona, J.M. López Nieto , NiO/Al₂O₃ AND NiO/MO_x/Al₂O₃ (M= Nb, Sn, Ti) CATALYSTS FOR THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION (ODH) OF ETHANE. Congreso Iberoamericano de Catálisis, october 2020.

➤ Nationales :

- **Y.Abdelbaki**, R.Issaadi, Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. 1er SEMINAIRE NATIONAL SUR LA CHIMIE ANALYTIQUE, MATERIAUX ET UBSTANCES NATURELLES (CAMSN2019). Université de Blida 01, 17 décembre 2019.
- **Y.Abdelbaki**, R.Issaadi ,Oxidative dehydrogenation (ODH) of light- alkanes. 1^{ère} journée nationale de GEDD2019. Université de Blida 01 ,04 Décembre 2019.