



Aromatisation du propane sur des catalyseurs bifonctionnels de type Ga-MFI : impact de la hiérarchisation de la zéolithe ZSM-5

Mira Raad

► To cite this version:

Mira Raad. Aromatisation du propane sur des catalyseurs bifonctionnels de type Ga-MFI : impact de la hiérarchisation de la zéolithe ZSM-5. Matériaux. Université de Poitiers; Université Libanaise, 2017. Français. NNT : 2017POIT2298 . tel-01980882

HAL Id: tel-01980882

<https://theses.hal.science/tel-01980882>

Submitted on 14 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Gay Lussac, Sciences pour l'Environnement

Secteur de Recherche : Chimie des matériaux

Présentée par :

RAAD MIRA

Aromatisation du propane sur des catalyseurs bifonctionnels du type Ga-MFI : Impact de la hiérarchisation de la zéolithe ZSM-5

Directeurs de Thèse : Pinard Ludovic (France) et Toufaily Joumana (Liban)

Codirecteur de Thèse : Hamieh Soumaya (Liban)

Soutenue le 08/12/2017 devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteur	Khodakov Andrei (Dr)	Université de Lille 1
Rapporteur	Roger Anne – Cécile (Pr)	Université de Strasbourg
Examineur	Batiot Dupeyrat Cathérine (Pr)	Université de Poitiers
Examineur	Hamieh Tayssir (Pr)	Université Libanaise
Examineur	Uzio Denis (Dr)	IFP Énergie Nouvelle
Examineur	Pinard Ludovic (Dr)	Université de Poitiers
Examineur	Toufaily Joumana (Pr)	Université Libanaise
Examineur	Hamieh Soumaya (Dr)	Université Libanaise

A ma mère...

REMERCIEMENTS

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti-chercheur ».

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) à l'Université de Poitiers dans l'équipe E3-zéolithe. Cette thèse est réalisée en cotutelle avec l'Université Libanaise (UL) – Liban, au sein du laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthode Analytique (MCEMA).

Ma reconnaissance s'adresse à la France qui m'a accueillie et m'a permis d'enrichir et d'approfondir mes connaissances scientifiques dans le domaine de la recherche.

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements les plus sincères à mes encadrants de thèse : Docteur **Ludovic PINARD** pour m'avoir donnée l'opportunité de me lancer dans cette grande aventure ! Merci pour le temps que tu m'as consacré et pour toutes nos discussions scientifiques. Mes remerciements vont aussi au Professeur **Tayssir HAMIEH**, Professeur **Joumana TOUFAILY** et docteur **Soumaya HAMIEH** qui m'ont guidée et soutenue tout au long de ce travail.*

*Tout au long de ce travail, j'ai également bénéficié de l'assistance technique et du soutien de plusieurs membres de l'IC2MP. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur précieuse aide. Je pense plus particulièrement à tous les doctorants, les post-doctorants et les membres du laboratoire avec qui j'ai partagé de très bons moments : **Céline, Hussein, Amir, Issa, Aurélien, Amine, Hugo, Christian, Hugo, Karima, Zeynab**...*

Je remercie également tous les libanais à Poitiers avec qui j'ai partagé de très bons moments, on a commencé la thèse en même temps, et là on est à la dernière ligne droite. Je vous souhaite une bonne continuation.

Je tiens aussi à remercier toutes les autres personnes qui m'ont aidée de près ou de loin à réaliser cette thèse. Je pense évidemment à mes parents, je vous suis infiniment reconnaissante pour votre soutien inconditionnel, votre patience et vos encouragements.

Tableau de matières

Liste des tableaux	i
Liste des figures	iii
Introduction Générale	3
Références	6

Chapitre I

I. Chapitre I : Etude Bibliographique	11
1. Aromatisation des alcanes légers	11
1.1. Choix de la fonction acide	12
1.2. Choix de la fonction déshydrogénante	12
1.3. Procédés industriels pour l'aromatisation des alcanes légers	13
1.3.1. M2-Forming de Mobil ^[3]	13
1.3.2. Cyclar d'UOP/PB ^[10]	14
1.3.3. Aroforming et Alpha process ^[3]	15
2. Aromatisation du propane par Ga-HMFI	15
3. Préparation du catalyseur et performances catalytiques	22
3.1. Les localisations possibles du gallium	22
3.2. Impact de la synthèse sur les performances catalytiques	23
4. Effet du prétraitement sur la dispersion du gallium	24
4.1. La réduction à température programmée (RTP)	24
4.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	29
4.3. La spectrométrie photoélectronique X (XPS)	29
4.4. La spectroscopie EXAFS	31
4.5. Conclusion	32
5. Aromatisation du propane	32
5.1. Le schéma réactionnel	32
5.2. Les réactions secondaires	34
6. Déshydrogénation du propane	35
6.1. Activation du propane sur une zéolithe protonique	35
6.2. Activation du propane par les cations gallium extra réseau	39
6.3. Mécanismes de déshydrogénation des sites bifonctionnels	39
7. Influence de l'ajout d'une porosité secondaire sur les performances catalytiques des zéolithes ...	45
8. Conclusion	46
Références	48

Chapitre II

II.	Chapitre II : Partie Expérimentale	61
1.	Préparation des catalyseurs	61
1.1.	Desilication.....	61
1.2.	Préparation des catalyseurs bifonctionnels.....	61
2.	Caractérisation des catalyseurs	62
2.1.	Méthodes physico-chimiques.....	63
2.1.1.	Etude de la structure zéolitique par Diffraction de rayon X (DRX).....	63
2.1.2.	Composition élémentaire	64
2.1.3.	Composition superficielle mesurée par spectroscopie du photoélectron X (XPS)	65
2.1.4.	Etude de la morphologie par microscopie électronique	65
2.1.5.	Etude de la microporosité par l'adsorption de diazote	66
2.1.6.	Etude de l'acidité par spectroscopie infrarouge	73
2.1.7.	Réduction en température programmée (RTP).....	75
2.2.	Réactions modèles	75
2.2.1.	Transformation du cyclohexane.....	76
2.2.2.	Craquage de <i>n</i> -hexane.....	77
3.	Mise en forme des catalyseurs	79
4.	Aromatisation du propane	79
4.1.	Conditions standards	79
4.2.	Appareillage.....	79
4.3.	Exploitation des données	81
5.	Analyse des catalyseurs désactivés	81
5.1.	Analyse élémentaire	81
5.2.	Microporosité résiduelle	82
5.3.	Acidité résiduelle	82
5.4.	Composition chimique du coke	82
5.4.1.	Extraction du coke soluble en surface externe.....	82
5.4.2.	Extraction de la totalité du coke soluble.....	82
5.4.3.	Identification du « coke » soluble par GC-MS.....	83
5.4.4.	Analyse du macro-coke insoluble par la désorption –ionisation laser assistée par matrice (MALDI).....	84
	Références.....	86

Chapter III

III. Chapter III: Impact of the initial location of gallium on the efficiency of the reductive ionic exchange and the propane aromatization	91
1. Introduction.....	91
2. Experimental part used for this chapter.....	92
2.1. Preparation of catalysts	92
2.2. Characterization of catalysts.....	93
2.2.1. Calcined and reduced catalyst characterization.....	93
2.2.2. Spent catalysts characterizations	94
2.3. Catalytic test	94
3. Results.....	95
3.1. Characterization of fresh and reduced catalysts	95
3.2. Catalytic tests.....	105
3.2.1. Transformation of cyclohexane.....	105
3.2.2. Propane aromatization.....	106
3.3. Characterization of spent catalysts.....	110
4. Discussion	115
5. Conclusion	117
References.....	119

Chapter IV

IV. Chapitre IV: Propane aromatization on hierarchical Ga/H-ZSM-5 catalysts	125
1. Introduction.....	125
2. Experimental part used for this chapter.....	126
2.1. Preparation of catalysts	126
2.2. Characterization methods	127
2.3. Catalytic tests.....	127
3. Results and discussion	128
3.1. Impact of alkaline treatment on the acid and textural properties of acidic zeolites.....	128
3.2. Effect of intracrystalline mesopore on gallium species location.....	134
3.3. Impact of alkaline treatment on acidic properties of bifunctional catalyst.....	136
3.4. Impact of desilication on hydrogenating properties of bifunctional catalysts	142
3.5. Propane dehydrocyclization	146
4. Conclusion	151
Referenes.....	153
Conclusion Générale et Perspectives	159

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 Revue de la littérature scientifique depuis 1986 concernant l'aromatization du propane et de ses intermédiaires sur des catalyseurs MFI dopés au gallium. Résumé des formulations catalytiques, des modes de synthèse (CVD : dépôt chimique en phase vapeur EC : échange cationique, I : imprégnation, SH : synthèse hydrothermale, MP et MM , mélange physique et mécanique), des conditions de prétraitement et opératoire ainsi que les principales conclusions comme la nature du site et le mécanisme.	16
Tableau I.2 Revue de la littérature sur l'attribution des pics de réduction à température programmée des catalyseurs bifonctionnels Ga-ZSM-5: Modes de synthèse (CVD : dépôt chimique en phase vapeur EC : échange cationique, I : imprégnation, SH : synthèse hydrothermale, MM, mélange physique et mécanique), composition chimique des catalyseurs, conditions opératoires de la RTP : composition volumique du gaz, débit, et vitesse de chauffage.....	26
Tableau I.3 Energies de liaison Ga 2p et Ga 3d mesurées par XPS sur du Ga métallique, de l'oxyde de gallium et des catalyseurs bifonctionnels (Ga/ZSM-5, Ga/SiO ₂ , Ga/Al ₂ O ₃ , etc) ayant subi des traitements oxydants puis éventuellement réducteurs : EC : échange cationique, I : imprégnation, S : sonification et MM : mélange mécanique	31
Tableau I.4 Mécanismes monomoléculaires de transformation du propane sur un site de Brønsted.	36
Tableau I.5 Mécanisme bimoléculaire de dimérisation du propène.....	38
Tableau I.6 Liste des différentes espèces actives proposées dans la déshydrogénation du propane	39

Chapitre II

Tableau II.1 Conditions opératoires pour la synthèse des gallosilicates.	62
Tableau II.2 Techniques physico-chimiques et réactions modèles utilisées dans la caractérisation des catalyseurs.	63
Tableau II.3 Conditions opératoires de réactions étudiées.	76

Chapitre III

Table III.1 Molar composition of synthesized gels and hydrothermal conditions for the preparation of ZSM-5 gallosilicate crystal.....	92
Table III.2 Textural and acidic properties of the calcined catalyst series: P, Ga+P, Ga/P and [Ga]-MFI.....	97
Table III.3 Acidic properties of the reduced Ga+P and Ga/P catalyst series and H ₂ -TPR results	102
Table III.4 Textural and acidic properties of spent catalysts	111
Table III.5 Molecular composition of insoluble coke determined by MALDITOF on the 4.7%[Ga]-MFI, 5% Ga+P and 2.5% Ga/P catalysts.....	114

Chapitre IV

Table IV.1 Textural and acidic properties of parent zeolite (P) and two desilicated zeolites, (H_{NaOH} and $H_{NaOH+TBAOH}$).	132
Table IV.2 Acidic properties of bifunctional catalysts after calcination at 723 K and reduction at 873 K.	138

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 Structure de la zéolithe « Mobile Five » (MFI).....	12
Figure I.2 Schéma du procédé Cyclar ^[3]	15
Figure I.3 Clichés de microscopie électronique à transmission d'un catalyseur Ga/ZSM-5 préparé par échange cationique après calcination sous air puis après réduction-oxydation sous H ₂ -O ₂ ^[78]	28
Figure I.4 Exemple d'un spectre IR dans la région des hydroxyles d'une zéolithe HMFI traitée sous hélium à 550°C. (a), Ga-MFI traité sous hélium à 550 °C (b) et sous hydrogène à 550°C. Figure tirée de la référence ^[116]	29
Figure I.5 Aromatisation du propane sur Ga/HMFI suivant un mécanisme bifonctionnel, H ⁺ sites protoniques, D sites déshydrogénants et M migration (diffusion) ; tirée de ^[11]	33
Figure I.6 Activité par site acide (TOF) en fonction a) du rapport des activités déshydrogénantes (A _D : propane (■) ou méthylcyclohexane (●)) et acides (craquage du <i>n</i> -heptane, A _{H+}) ^[66] , et b) du nombre de Ga extra-réseau et site protonique ^[27]	34
Figure I.7 di et monohydrure de gallium.....	40
Figure I.8 « back spillover » des adatoms de H. ^[32]	41
Figure I.9 Déshydrogénation du propane par un mécanisme impliquant un échange cationique.	41
Figure I.10 Enthalpie des intermédiaires et des états de transition impliqués dans la déshydrogénation de l'éthane par « voie alkyle » sur [GaH ₂] ⁺ . Adaptée de ^[130]	43
Figure I.11 Enthalpie des intermédiaires et des états de transition impliqués dans la déshydrogénation de l'éthane par « voie carbenium » sur [GaH ₂] ⁺ . Adaptée de ^[130]	44
Figure I.12 Enthalpie des intermédiaires et des états de transition impliqués dans la déshydrogénation de l'éthane par « voie alkyle » sur [GaH ₂] ⁺ . Adaptée de ^[94]	44
Figure I.13 Enthalpie des intermédiaires et des états de transition impliqués dans la déshydrogénation de l'éthane par « voie carbenium » sur [GaH ₂] ⁺ . Adaptée de ^[94]	45

Chapitre II

Figure II.1 Représentation des allures des six isothermes d'adsorption et de desorption telles qu'elles sont répertoriées dans la classification de l'IUPAC [2].	68
Figure II.2 Détermination du volume microporeux de la zéolithe H-ZSM-5 par la méthode de Dubinin et Raduskhevitch.	71
Figure II.3 Détermination de la surface externe de la zéolithe H-ZSM-5.....	72

Figure II.4 Spectre IR de la zéolithe H-ZSM-5, Si/Al = 40 après adsorption de la pyridine à 150°C.	74
Figure II.5 Exemple d'un chromatogramme des produits de la conversion de cyclohexane	77
Figure II.6 Exemple d'un chromatogramme des produits de la conversion de <i>n</i> -hexane.	78
Figure II.7 Schéma simplifié du montage pour l'aromatization du propane	80
Figure II.8 Exemple d'un chromatogramme des produits de la conversion de C ₃	81

Chapter III

Figure III.1 TEM and SEM images of P (a, d), TEM images of Ga+P calcined and reduced (b,e), and 0.9% Ga/P calcined and reduced (c, f).	95
Figure III.2 SEM and EDX images of gallosilicates samples ([Ga]-SEM and EDX images of gallosilicates samples ([Ga]-MFI) with Si/Ga molar ratio of 23, 50 and 123.....	96
Figure III.3 Ga 2p spectra of calcined 5% [Ga]-MFI catalysts.....	97
Figure III.4 Infrared spectra of OH stretching region on 5%Ga+P, 2.5% Ga/P and 4.7% [Ga]-MFI catalysts after calcination at 723 K (Cal) , reduction at 873 K (Red) , and after 1 h of reaction of propane aromatization at 803 K (Sp).....	99
Figure III.5 Concentrations of pyridinium ions [PyH ⁺] and coordinated pyridine with Lewis acid sites as a function of the gallium concentration over ▲P, ⊕ Ga+P, ◆ Ga/P catalyst series after calcination at 723 K (Cal) and reduction at 873 K (Red).	100
Figure III.6 Ir spectra in the OH region of the parent zeolite pretreated under air for 10h at 723 K (full line) and at 873 K (dotted line).	100
Figure III.7 TPR profiles of Ga+P and Ga/P catalyst series.	101
Figure III.8 Si/Ga molar ratio measured by XPS on 2.2% [Ga]-MFI (●) and on 5%Ga+P (●) and 5%Ga/P (◆) as a function of the reduction time.....	103
Figure III.9 Ga 2p and Ga 3d + O 2s spectra of calcined and reduced 5% Ga+P and 4.5 %Ga/P catalysts.	104
Figure III.10 Auger Spectra of 5%Ga+P calined (dotted line) or reduced for 1h30, 2 and 3h.	104
Figure III.11 Weight yields into BTX (a), cracking products (b), as a function of weight gallium content. Results obtained from dehydrogenation of cyclohexane at 803 K on : × Ga ₂ O ₃ , ▲ P, ⊕ Ga+P, ◆ Ga/P and ○ [Ga]-MFI catalysts series	106
Figure III.12 Propane conversion as a function of time-on-stream obtained at 803 K on: ×Ga ₂ O ₃ , ▲ P, ⊕ 5%Ga+P, ◆ 2.5%Ga/P and ○ 4.7%[Ga]-MFI.....	106
Figure III.13 Molar yields into H ₂ (a), CH ₄ (b), paraffins (c), olefins (d) aromatics (e) and weight coke percentage (f) as a function of propane conversion (A) and gallium weight content (B) at 803 K on: × Ga ₂ O ₃ , ▲ P, ⊕ Ga+P, ◆ Ga/P, ○ [Ga]-MFI catalysts series.....	108
Figure III.14 Aromatics over paraffin molar yield (Ar/P) as a function of (a) conversion and (b) weight gallium content : at 803 K on: × Ga ₂ O ₃ , ▲ P, ⊕ Ga+P, ◆ Ga/P, ○ [Ga]-MFI catalysts series	109

Figure III.15 Propane conversion as a function of weight gallium content obtained at 803 K on : $\times$ Ga_2O_3 , $\blacktriangle$ P, and $\odot$ Ga+P, $\blacklozenge$ Ga/P, $\circ$ [Ga]-MFI catalysts series. 110

Figure III.16 IR spectra of carbonaceous deposit (obtained after subtraction of between the spectra of coked and fresh catalysts)..... 112

Figure III.17 Maldi spectra of insoluble coke of 2.5%Ga/P, 5%Ga+P and 4.7%[Ga]-MFI. 113

Chapter IV

Figure IV.1 (a) N_2 adsorption (solid symbols) and desorption (open symbols) isotherms at 77 K of the parent and two hierarchical zeolites (isotherms of hierarchical zeolites are shifted by +120 for a better readability), (b) BJH pore size distribution (the curves are shifted by +0.1). 129

Figure IV.2 SEM and TEM images of the parent (P) and two desilicated zeolites : H_{NaOH} and $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$... 130

Figure IV.3 Infrared spectra in the OH stretching region for the parent and two desilicated zeolites. 131

Figure IV.4 Evolutions on P, H_{NaOH} and $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$ zeolites of the difference spectrum obtained by the subtraction of spectra after and before adsorption of CO at 77K as a function of the CO pressure in the IR Cell (50,100, 200, 300, 400, 500). 133

Figure IV.5 TEM images of 0.9 % Ga/P and 0.5% Ga/ H_{NaOH} after calcination and reduction treatments..... 135

Figure IV.6 Infrared spectra in the OH stretching region after calcination and reduction treatments for IE and MM catalyst series. (IE: 0.5%Ga/ H_{NaOH} , and 0.5%Ga/ $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$, MM: 5%Ga+P, 5%Ga+ H_{NaOH} and 5% $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$.)..... 138

Figure IV.7 *n*-hexane craking at 803 K with a contact time of 0.04 s on different catalysts series : P ($\blacktriangle$), Ga+P ($\odot$), Ga/P ($\blacklozenge$), HNaOH ($\blacktriangle$), Ga+ HNaOH ($\oplus$), Ga/ HNaOH ($\blacklozenge$) and Ga/ $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$ ($\blacklozenge$) : a) conversion as a function of time-on-stream, b) residual activity (A^{60}/A^0) as a function of the gallium content, c,d) initial activity as a function of the concentration of Bronsted acid sites probed by pyridine at 323 K after calcination (c) and reduction (d), yields into cracking products (e), yields into olefins and paraffin (f), paraffin over olefins yields ratio (g) and coke content (h) as a function of conversion. * (-) different protonic zeolite series (H-ZSM-5, H-Beta)..... 141

Figure IV.8 TPR profiles of 5% Ga in mechanical mixture and 0.5% Ga in ion exchange samples prepared from the parent zeolite (black line), and the two hierarchical zeolites : H_{NaOH} (orange line) and $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$ (blue line) 143

Figure IV.9 Cyclohexane dehydrogenation at 803K with a contact time of 0.083 s on different catalyst series: Ga_2O_3 ($\times$), P ($\blacktriangle$), Ga+P ($\odot$), Ga/P ($\blacklozenge$), H_{NaOH} ($\blacktriangle$), Ga+ H_{NaOH} ($\oplus$) Ga/ H_{NaOH} ($\blacklozenge$), and Ga+ $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$ ($\odot$) : Yields into aromatics products as a function of, conversion (a) and gallium weight gallium content (b). Yields into cracking products as a function of, conversion (c), and weight gallium content (d) and ratio of cracking yield to aromatics yield (C/DH) (e) as a function of gallium weight content. 144

Figure IV.10 Propane conversion at 803 K with a contact time of 0.18 s as a function of time-on-stream on : a) acidic zeolite : P($\blacktriangle$), H_{NaOH} ($\blacktriangle$) and $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$ ($\blacktriangle$), b) bifunctional catalysts: 5% Ga+P ($\odot$), 5% Ga/P ($\blacklozenge$), 5%Ga+ H_{NaOH} ($\oplus$), 5% Ga+ $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$ ($\odot$) and 0.5% Ga/ H_{NaOH} ($\blacklozenge$). 146

Figure IV.11 Propane conversion at 803 K with a contact time of 0.18 s. Molar yields into H₂ (a), CH₄ (b), paraffins (c), olefins (d), aromatics (e) and weight coke content (f) as a function of conversion (A) and weight gallium content (B) on: Ga₂O₃ (×), P(▲) Ga+P (⊕), Ga/P (◆), H_{NaOH} (△), Ga+H_{NaOH} (⊕), Ga/H_{NaOH} (◇), H_{NaOH}+TBAOH (△), Ga+H_{NaOH}+TBAOH (⊕), Ga/H_{NaOH}+TBAOH (◇) catalyst series..... 149

Figure IV.12 Activity into aromatics in propane aromatization (A_{Ar}^0) as a function of dehydrogenation activity in cyclohexane transformation (A_D^0) on P(▲) Ga+P (⊕), Ga/P (◆) Ga+H_{NaOH} (⊕), Ga/H_{NaOH} (◇), Ga+H_{NaOH}+TBAOH (⊕), Ga/H_{NaOH}+TBAOH (◇) catalyst series..... 150

Figure IV.13 Activity into aromatics in propane aromatization (A_{Ar}^0) as a function of the dehydrogenation activity in cyclohexane transformation on cracking activity in *n*-hexane cracking ratio (A_D^0/A_C^0) on : P (▲), Ga+P (⊕), Ga/P (◆), Ga+H_{NaOH} (⊕), Ga/H_{NaOH} (◇) and Ga/H_{NaOH}+TBAOH (◇) catalyst series..... 151

Introduction Générale

De nombreux procédés industriels utilisent des catalyseurs bifonctionnels industriels à base de zéolithes associant des sites acides protoniques et des sites redox [1], [2]. Ils sont capables à la fois de catalyser des réactions acides comme : l'isomérisation, la dimérisation-oligomérisation, l'alkylation et le craquage, et des réactions d'oxydoréduction comme la déshydrogénation-hydrogénation, l'oxydation partielle et totale. L'avantage de la catalyse bifonctionnelle est de permettre la transformation de composés réfractaires en catalyse monofonctionnelle, souvent acide, dans des conditions opératoires plus douces, avec une sélectivité plus élevée et aussi une désactivation plus lente [1], [2]. Sur ce dernier point la différence est flagrante entre la désactivation en seulement quelques secondes du catalyseur zéolithique de FCC et celle très lente du catalyseur bifonctionnel d'hydrocraquage [3].

Les procédés de raffinage comme l'hydrocraquage, hydro-isomérisation et le déparaffinage, et de pétrochimie comme l'isomérisation de la coupe C₈ aromatique utilisent des zéolithes acides associant une fonction redox qui est apportée par des métaux nobles (Pt, Pd, etc.) [4], [5]. La présence de deux fonctions très fortes, dont très marquées, fait que dans le mécanisme bifonctionnel les sites protoniques et les sites hydro/déshydrogénant interviennent successivement avec formation des intermédiaires désorbés qui migrent par diffusion entre les deux types de sites [6]. La performance de ces catalyseurs va dépendre de la balance et de la proximité entre les deux fonctions [7]: une faible balance n_M/n_{H^+} tout comme une distance importante entre les fonctions donneront au catalyseur bifonctionnel un caractère plutôt craquant (étape métallique cinétiquement limitante) [8], au contraire une forte intimité entre les fonctions et une balance élevée donneront au catalyseur un caractère plutôt isomérisant (étape acide limitante). Le caractère isomérisant-craquant dépend également de la diffusion des intermédiaires réactionnels (oléfines). La diffusion est liée en partie au nombre de Thiële ($\Phi = L/\sqrt{k/D_{eff}}$)¹ et plus particulièrement à L qui est la longueur du parcours diffusionnel, paramètre « facilement » modulable [9]. Ce dernier peut être réduit soit en diminuant la taille du cristal de la zéolithe ou plus facilement et plus économiquement par la création de mésopores intracristallins en connection avec le réseau microporeux [10]. Les traitements post-synthèses de désalumination ou de désilication permettent de générer des « autoroutes » de la diffusion favorisant ainsi l'accessibilité des réactifs aux sites actifs tout

¹ k constante de vitesse intrinsèque du catalyseur et D_{eff} : diffusion effective

comme la désorption des produits et intermédiaires réactionnels, limitant des réactions secondaires ainsi que la désactivation par le coke [11].

Dans un catalyseur bifonctionnel, les sites acides et redox peuvent fonctionner non pas successivement mais de manière concertée formant ainsi un site bifonctionnel [12]. Cela implique alors une forte intimité voire une interaction entre les deux fonctions. La caractérisation d'un tel site actif bifonctionnel (nature, localisation, nombre) devient alors beaucoup plus complexe, et les techniques usuelles pour quantifier chacune des fonctions séparément pourrait s'avérer limitées avec ce type de site.

Parmi les procédés industriels utilisant un catalyseur bifonctionnel impliquant un site actif bifonctionnel, le seul qui vient à l'esprit est l'aromatisation des alcanes légers (éthane, propane, butane). Ce procédé développé il y a plus de 40 ans par les raffineurs utilise des catalyseurs zéolithiques acides de type MFI (H-ZSM-5) dopée avec du gallium [4], [12]. Ce métal dont la température de fusion est proche de l'ambiante ($T_f = 29,7^\circ\text{C}$) a un caractère déshydrogénant faible et des propriétés similaires à l'aluminium. En conséquence il peut naturellement s'insérer dans le réseau de la zéolithe de la MFI pour donner des gallosilicates [13]. Les catalyseurs bifonctionnels pour l'aromatisation de propane peuvent donc être des gallosilicates ou des aluminosilicates dopés par des cations gallium.

L'aromatisation des alcanes légers est un procédé énergivore dont la faisabilité économique dépend en partie de la durée de vie du catalyseur [11]. Une haute température, un catalyseur acide et des aromatiques (produit de la réaction) sont les « ingrédients parfaits » pour la formation abondante d'un coke très toxique [14]. La minimisation de la formation du coke apparaît alors comme une évidence pour l'optimisation du procédé. Un des moyens pour limiter la formation du coke est de favoriser la désorption des précurseurs de coke (les aromatiques) via la génération de nombreuses « portes de sortie » [10]. Le moyen le plus simple et économique pour synthétiser des zéolithes hiérarchisées, matériaux combinant dans un même grain des mésopores et des micropores, est la désilication post-synthèse. Ce traitement présente l'avantage de créer des mésopores tout en préservant l'acidité initiale du catalyseur. Il est alors légitime de se poser la question :

Quelle est l'impact de la désilication de la zéolithe HZSM-5 dopée avec du gallium sur la stabilité du catalyseur en aromatisation du propane et les propriétés catalytiques du site actif bifonctionnel ?

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'impact de la création d'un système mésoporeux au sein d'une zéolithe microporeuse sur l'activité, la sélectivité et la stabilité d'un catalyseur bifonctionnel synthétisé par deux méthodes, l'échange cationique et le mélange mécanique.

Le chapitre I est une étude bibliographique qui résume les différentes méthodes utilisées pour la préparation de catalyseur bifonctionnel à base de gallium, critique les techniques et réactions modèles utilisées pour leur caractérisation, analyse l'effet du prétraitement (nature de gaz, température) et discute sur les différents mécanismes d'activation du propane et les différentes espèces actives impliquées.

Le chapitre II présente une description des méthodologies expérimentales utilisées dans ce travail thèse.

Le chapitre III est consacré à l'étude de l'impact de la localisation initiale du gallium : i) totalement séparé de la zéolithe (mélange mécanique) ; ii) à la surface externe (échange cationique) ; iii) dans la structure (synthèse hydrothermale), sur les performances catalytiques en transformation du cyclohexane et aromatisation du propane.

Le chapitre IV étudie l'impact de la hiérarchisation de la zéolithe ZSM-5 par deux traitements alcalins, sur la localisation du gallium, la diffusion et le degré d'échange durant le prétraitement, l'acidité, les propriétés déshydrogénantes et les performances catalytiques sur la transformation du cyclohexane, le craquage *n*-hexane et l'aromatisation du propane.

Références

- [1] J. Weitkamp, "Catalytic Hydrocracking-Mechanisms and Versatility of the Process," *ChemCatChem*, 4, 292–306, 2012.
- [2] M. Guisnet, "'Ideal' bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites," *Catal. Today*, 218–219, 123–134, 2013.
- [3] M. Guisnet and F. Ramôa Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. Les Ulis: EDP Sciences, 2006.
- [4] C. Marcilly, *Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry*. Paris, France: Editions Technip, 2006.
- [5] C. Marcilly, *Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry*, vol. 2. Technip Ophrys Editions, 2006.
- [6] P. B. Weisz, "Polyfunctional Heterogeneous Catalysis," in *Advances in Catalysis*, vol. 13, Supplement C vols., D. D. Eley, P. W. Selwood, P. B. Weisz, A. A. Balandin, J. H. De Boer, P. J. Debye, P. H. Emmett, J. Horiuti, W. Jost, G. Natta, E. K. Rideal, and H. S. Taylor, Eds. Academic Press, 137–190, 1962.
- [7] J. Zecevic, G. Vanbutsele, K. P. de Jong, and J. A. Martens, "Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons," *Nature*, 528, 7581, 245–248, 2015.
- [8] M. Guisnet, F. Alvarez, G. Giannetto, and G. Perot, "Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on zeolites. Effect of the porosity and of the distribution of metallic and acid sites.," *HYDROCRACKING Sci. Technol.*, 1, 415–433, 1987.
- [9] M. Hartmann, A. G. Machoke, and W. Schwieger, "Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites," *Chem Soc Rev*, 45, 3313–3330, 2016.
- [10] C. Fernandez, "Hierarchical ZSM-5 Zeolites in Shape-Selective Xylene Isomerization: Role of Mesoporosity and Acid Site Speciation," *Chem. - Eur. J.*, 16, 6224–6233, 2010.
- [11] M. Guisnet, L. Pinard, and M. Guidotti, "Catalyse bifonctionnelle - Application en valorisation des alcanes légers et en chimie fine," *Tech. Ing.*, 1218, 2015.
- [12] A. Bhan and W. Nicholas Delgass, "Propane Aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 Catalysts," *Catal. Rev.*, 50, 19–151, 2008.
- [13] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, and M. Richter, "Incorporation of Gallium into Zeolites: Syntheses, Properties and Catalytic Application," *Chem. Rev.*, 100, 2303–2406, 2000.
- [14] M. Guisnet and F. R. Riberio, in *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*, 9, Catalytic Sciences Series, 2011.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Les hydrocarbures benzéniques, en particulier les BTX (benzène, toluène, xylènes) sont des molécules plateformes de tout premier ordre. Précurseurs de nombreux produits chimiques, ils peuvent aussi être ajoutés au *pool* essence en raison de la valeur élevée de leur indice d'octane moteur (MON > 98). Ces composés d'intérêts multiples sont actuellement produits par vapocraquage, reformage catalytique du naphta ^[1] et aromatisation des hydrocarbures saturés légers (LPG).

1. Aromatisation des alcanes légers

Le propane et le *n*-butane, constituants majoritaires du gaz de pétrole liquéfié (GPL) peuvent être valorisés en BTX. L'aromatisation des alcanes légers (**eq. 1 et 2**) est fortement endothermique (270-290 kJ/mol) et très exentropique (augmentation du nombre de moles ou moins par 3). Cette réaction est alors favorisée thermodynamiquement à température élevée (> 425°C) et à basse pression ^[2].



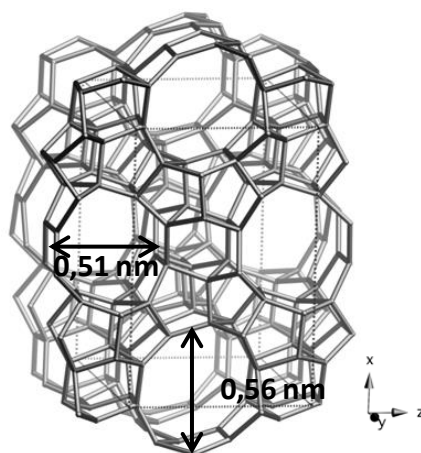
La quantité importante de dihydrogène coproduite représente un atout économique considérable pour la viabilité industrielle d'un procédé aussi énergivore.

L'aromatisation du propane qui peut se résumer comme une réaction de déshydrocyclodimérisation, suit un schéma réactionnel successif commençant par la déshydrogénation de l'alcane en oléfine qui se dimérise, s'oligomérisse, s'isomérisse pour ensuite se cycliser en un naphène. La déshydrogénation du cycloalacane en aromatique peut se faire selon deux voies : la première de manière monomoléculaire via une fonction hydro-déshydrogénante (FHDH), la seconde bimoléculaire via des réactions de transfert d'hydrogène ^[3]. Deux types de catalyseurs sont alors susceptibles de catalyser la déshydrogénation des cycles naphéniques : des catalyseurs acides (monofonctionnel) et des catalyseurs bifonctionnels; ces derniers étant plus actifs et plus sélectifs que les premiers ^[1].

Le catalyseur bifonctionnel dédié à l'aromatisation des alcanes légers est généralement composé d'une zéolithe acide associé à une fonction déshydrogénante ^[4].

1.1. Choix de la fonction acide

La zéolithe utilisée pour l'aromatisation des alcanes légers est une ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil Five*), de type structurale MFI. Cette zéolithe a été synthétisée pour la première fois par la société Mobil Oil vers la fin des années 1960 ^[2]. Sa structure poreuse, présentée à la **figure I.1**, est constituée d'un réseau tridimensionnel avec deux types de canaux (droits et sinusoïdaux) interconnectés dont les ouvertures sont comprises entre 0,51 et 0,56 nm.



$$\{ [100] 10\ 5,1 \times 5,5 \leftrightarrow [010] 10\ 5,3 \times 5,6 \}^{***}$$

Figure I.1 Structure de la zéolithe « Mobile Five » (MFI)

La ZSM-5 fait partie des cinq zéolithes les plus utilisées dans le milieu industriel, le « *big five* » : FAU, MOR, BEA, FER, ZSM-5. Cette zéolithe à taille de pores intermédiaires catalyse de nombreux procédés majeurs comme la transformation du méthanol en essence ou en oléfines (*Methanol To Gasoline/Olefins* ou *MTG/O*), l'isomérisation des xylènes et surtout associée avec la zéolithe Y le procédé de craquage catalytique (*Fuel Catalytic Cracking*, FCC) ^{[5], [6]}. La ZSM-5 est parmi les cinq zéolithes une des plus résistantes à la désactivation par le coke. Sa porosité étroite ne favorise ni les réactions de condensation ni le transfert d'hydrogène des hydrocarbures, ce qui ralentit la formation et la croissance de composés polyaromatiques : les précurseurs de coke ^{[7], [8]}.

1.2. Choix de la fonction déshydrogénante

Le nombre de métaux pouvant être associé avec la zéolithe est très limité en raison des températures élevées de réaction. Le platine bien que très utilisé en catalyse bifonctionnelle redox-acide ^{[1], [9]}, est à proscrire dans le cas de l'aromatisation du propane car à haute

température il est très hydrogénolysant (rupture des liaisons C-C). L'importance de cette réaction peut toutefois être minimisée par l'ajout d'un second métal promoteur de sélectivité comme le rhénium ^[9]. Le zinc, qui est peu hydrogénolysant à 450°C, est capable de déshydrogéner les alcanes légers. Cependant, il se volatilise à haute température, surtout en présence de dihydrogène (coproduit de réaction), accélérant ainsi la désactivation du catalyseur. Parmi tous les composants déshydrogénants possibles, les chercheurs de BP (British Petroleum) ont été les premiers à proposer le gallium ; certes moins hydrogénant que Zn, il est en contrepartie beaucoup plus stable à haute température. Le choix du zinc ou du gallium dépendra de la composition de la charge réactionnelle. Les catalyseurs à base de Ga opèrent à hautes températures avec des charges composées uniquement d'hydrocarbures saturés (procédés *Cyclar* de UOP-BP et *Aroforming* de IFP-Salutec)- alors que ceux à base de Zn fonctionnent à plus basses températures avec des charges réactionnelles riches en oléfines, (procédé *Alpha process* de Sanyo Petrochemical) ^[3].

Quel que soit le métal, les catalyseurs se désactivent par la formation de coke qui empoisonne et/ou bloque l'accès au site protonique ^[1]. La désactivation est d'autant plus rapide que la pression partielle en oléfine est grande.

1.3. Procédés industriels pour l'aromatisation des alcanes légers

Les unités industrielles utilisent des catalyseurs bifonctionnels contenant entre 1 et 5% massique en Ga déposé sur une zéolithe HMF1 de rapport molaire Si/Al compris entre 15 et 30. Sur ce type de catalyseur, les rendements massiques en aromatiques et hydrogène peuvent atteindre respectivement jusqu'à 58-60 et 5%. La mise en œuvre industrielle de l'aromatisation du gaz de pétrole liquéfié est confrontée aux mêmes problématiques que celle du reformage catalytique que sont la forte endothermicité de la réaction et la désactivation rapide (quelques heures) du catalyseur.

1.3.1. M2-Forming de Mobil^[3]

Ce procédé développé au milieu des années 1980, est adapté aussi bien au LPG, qu'aux coupes légères oléfiniques de FCC et qu'aux essences paraffiniques. Une zéolithe ZSM-5 de rapport molaire Si/Al =35 est suffisante pour le bon fonctionnement du procédé, dans le cas des LPG elle sera dopée avec un métal. La désactivation du catalyseur apparaissant en quelques dizaines d'heures, fait que la régénération est réalisée suivant un procédé cyclique par une simple combustion sous air appauvri en oxygène.

1.3.2. Cyclar d'UOP/PB^[10]

Ce procédé est caractérisé par l'avantage de la mise en commun de la technologie de la régénération en continue des catalyseurs (CCR : Continuous Catalyst Regeneration) initié au début des années 1970 et de la formulation catalytique développée par BP à la fin des années 1970. Il transforme à 500°C les charges riches en hydrogène comme le LPG paraffinique. La **figure 1.2** présente un schéma représentatif de ce procédé qui est basé sur une technologie régénérative en continu utilisant un lit mobile. Il est constitué de trois grandes sections : la partie réactionnelle, régénération et récupération des produits. La compensation de l'endothermicité de la réaction est assurée par le fait que la zone réactionnelle reçoit un apport de chaleur à divers niveaux. Cette zone est constituée de quatre réacteurs adiabatiques à écoulement radial (R1-R4) de taille croissante afin de compenser la perte d'activité du catalyseur. Ces réacteurs sont disposés verticalement en série, avec chauffage préalable de la charge par échange thermique avec l'effluent, et chauffage intermédiaire des effluents avec des fours d'appoint. Le mélange charge-catalyseur introduit en tête du réacteur R1 s'écoule par gravité. Le catalyseur désactivé est continuellement soutiré du fond du réacteur R4 pour être envoyé à l'aide d'un ascenseur (« lift ») à gaz vers la section régénération, afin d'y brûler le coke. Le catalyseur ainsi régénéré est alors ramené à la section réactionnelle. La phase liquide sortant du dernier réacteur est envoyé dans un stripeur afin d'éliminer les alcanes légers des aromatiques benzéniques. La phase vapeur est quant à elle comprimée puis transférée vers des unités permettant la séparation du dihydrogène et des alcanes légers, ces derniers étant renvoyés en tête de réacteur. Les principaux paramètres opératoires sont la température, la vitesse spatiale, la pression. La température doit être suffisamment élevée pour assurer une conversion totale des intermédiaires réactionnels afin d'obtenir un produit final exempt de composés non-aromatiques, mais pas trop afin de limiter les réactions thermiques non sélectives. La pression impacte fortement les performances du procédé. Un procédé travaillant à faible pression est recommandé lorsque un rendement maximum en aromatiques est recherché tandis qu'à haute pression le procédé nécessite deux fois moins de catalyseur le rendant plutôt attractif en raison des coûts d'investissement et opératoires minimisés ^[2].

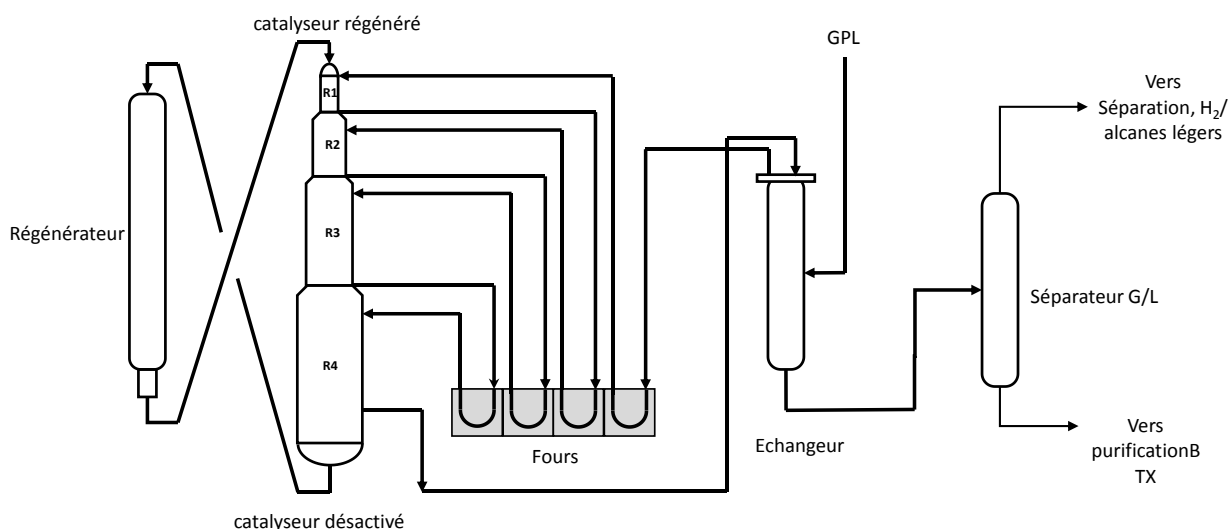


Figure I.2 Schéma du procédé Cyclar ^[3].

1.3.3. Aroforming et Alpha process^[3]

L'idée de ces deux procédés est basée sur l'utilisation de deux réacteurs opérant en mode alternative, l'un en production, l'autre en régénération avec bascule périodique de la réaction à la régénération et vice-versa. Dans le procédé *Alpha process*, des catalyseurs à base de zinc ($\text{Zn}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HMFI}$) sont utilisées pour l'aromatisation des charges d'alcanes légers riches en oléfines.

2. Aromatisation du propane par Ga-HMFI

La littérature dans le domaine de l'aromatisation du propane sur des catalyseurs zéolithiques à base de gallium est depuis trente ans extrêmement riche et variée. Trois revues ont été publiées concernant cette réaction, la première en 1992 ^[1], la seconde en 2006 ^[11] et la dernière en date en 2008 ^[12]. Les différents travaux sont résumés dans le **tableau I.1** dans lequel sont reportées les différentes méthodes de préparation, les conditions de prétraitements et de réaction, les conclusions principales obtenues ainsi que l'identification de la nature du site actif.

Tableau I.1 Revue de la littérature scientifique depuis 1986 concernant l'aromatisation du propane et de ses intermédiaires sur des catalyseurs MFI dopés au gallium. Résumé des formulations catalytiques, des modes de synthèse (CVD : dépôt chimique en phase vapeur EC : échange cationique, I : imprégnation, SH : synthèse hydrothermale, MP et MM , mélange physique et mécanique), des conditions de prétraitement et opératoire ainsi que les principales conclusions comme la nature du site et le mécanisme.

Année/ Pays/ Réf.	Réactif	Catalyseur	Préparation	Prétraitement	Cond. Op	Principales conclusions	Site actif/mécanisme
1986/JP [13]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	O ₂ /580°C/1.5 h	400-600 °C	Ga : Aromatisation des intermédiaires. Ga : Ne participe pas à l'activation du propane.	Mécanisme carbénium
1988/FR [14]	C ₃	Ga+H-ZSM-5	MP	-	530°C	Performances catalytique : MP=EC	Ga ₂ O ₃ (déshydrogénation)
1988/FR [15]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I	N ₂ /530°C/2h	530 °C	% Ga ↗ => S _{ar} ↗	Ga: activation de C ₃ , H ⁺ : oligomérisation et cyclisation.
1989/FR [16]	C ₃ , C ₃ =, C ₆ =, C ₇ =, C _{6cyc} , C _{6cyc} =	Ga+H-ZSM-5	MP	N ₂ /530°C/10h	530 °C	Ga+H-ZSM-5 : Effet de synergie	Ga ₂ O ₃ (déshydrogénation)
1989/JP [17]	C ₆	[Ga]-Al-MFI [Ga]-MFI	SH	N ₂ /500°C	500 °C	[Ga]-Al-MFI > [Ga]-MFI	(Ga) _{extraréséau}
1990/RU [18]	C ₃	[Ga]-MFI	SH	O ₂ /580°C/2 h	350-600 °C	Régénération successive sous air : dégallation => (Ga) _{extraréséau} .	(Ga) _{extraréséau} .
1990/CA [19]	C ₄	Ga+H-ZSM-5	I, MM	-	540 °C	Mise en évidence d'un « back spillover » d'hydrogène	
1990/BG [20]	C ₃	Ga+H-ZSM-5	MP	H ₂ /577 °C/2h	477-577 °C	$Ga + HZ \rightarrow GaZ + H_2O \Rightarrow Ga/H = 1$ Activation limitée par la migration de Ga en phase vapeur ou par échange d'ions à l'état solide	Ga ⁺ (intimité du mélange Ga+H-ZSM-5 + H ₂)
1990/CA [21]	C ₄	Ga/H-ZSM-5 Ga/SiO ₂ , Al ₂ O ₃	I	-	540 °C	Recombinaison-désorption de H ₂ par « back spillover » de H-ZSM-5 vers Ga	Ga actif sur ≠ support
1990/US [22]	C ₃	Ga+H-ZSM-5	MM	He, He/H ₂ /570°C/2h	540 °C	$Ga + HZ \rightarrow GaZ + H_2O \Rightarrow Ga/H = 1$, Activation limitée par la migration de Ga en phase vapeur ou par échange d'ions à l'état solide Effet bénéfique du prétraitement	
1990/FR [23]	C ₃	Ga/H-ZSM-5 Ga/Na-ZSM-5	I	O ₂ /500 °C	500 °C	Déshydrogénation : Ga/H ⁺ >> Ga/Na ⁺ Activation de C-H=>H ⁺ de Ga et alkoxyde de Ga (GaOR)	
1991/FR [24]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ ou O ₂		Ga ₂ O ₃ mobile	
1991/GR [25]	C ₂	Ga/H-ZSM-5 Ga+H-ZSM-5	I, EC, MP	N ₂	550-600 °C	Même comportement quelle que soit la méthode de préparation % Ga > 3% : activité inchangée	(Ga ₂ O ₃) _{surface externe} = déshydrogénation.
1991/FR [26]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ /550°C/1h	550 °C	Prétraitement H ₂ => Ga ₂ O (migration) Petites particules de Ga ₂ O ₃ et distribution homogène %Ga = f(pH), Réduction : f(%Al)	
1991/NL [27]	C ₃ , C ₆ =, C ₇ =, C _{6cyc} , C _{6cyc} =	[Ga]-MFI Ga+H-ZSM-5	SH, MP	-	350-600 °C	Activité : [Ga]-MFI < Ga+H-ZSM-5 ; S _{ar} et % Coke: [Ga]-MFI > Ga+H-ZSM-5 ;	Ga saturé (proximité entre H ⁺ et Ga). Ga = sites de Lewis pour l'abstraction H ⁺
1991/US [28]	CO	Ga/H-ZSM-5 Ga/Na-ZSM-5	I, MM	H ₂ /577°C/2h	Etude IR	CO: 2155 cm ⁻¹ = Ga ⁺	

Tableau 1 (suite)

Année/ Pays/ Réf.	Réactif	Catalyseur	Préparation	Prétraitement	Cond. Op	Principales conclusions	Site actif/mécanisme
1991/BG [29]	-	Ga+H-ZSM-5	MM	H ₂ /510°C/2h	Etude IR	Prétraitement : ν_{OH} (3610 cm ⁻¹) $\searrow$	
1991/ANG [30]	C ₃	Ga/H-ZSM-5 Ga+H-ZSM-5	EC, MP	-	600°C	Synergie entre H ⁺ et Ga	Ga ₂ O ₃ polarise les liaisons C-H et C-C à l'interface des deux oxydes.
1991/NL [31]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	N ₂ /600 °C	600°C	Ga : déshydrogénation qu'en présence de H ⁺	
1992/NJ [32]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	H ₂ /550°C/6-8h	500°C	Cette réaction est limitée par la fugacité élevée de l'hydrogène de la surface. Ga en position d'échange : 'hublot' pour la desorption-recombinaison de H ₂	Ga ^{+δ}
1992/RU [33]	-	Ga,Zn, Mn, Cr, Co, Fe, Ni,Sc, Al, Mg/H-ZSM-5	I	O ₂ /427°C	Etudes XPS et IR	Cations trivalent hydraté ne peuvent pas entrer dans les μpores Cations divalent hydraté peuvent entrer dans les μpores	
1992/US [34]	C ₃	Ga/H-ZSM-5 Ga+H-ZSM-5	EC, MM	H ₂ /575-620°C/2h	530°C	Performances catalytiques : EC= MM Réduction : 575 °C incomplète, 620 °C complète EC → [Ga(OH) ₂] ⁺ , Réduction ⇒ Ga ⁺	Paire redox Ga ³⁺ /Ga ⁺
1992/VE [35]	C ₃ , C ₇	[Ga]-MFI Ga/H-ZSM-5	SH I	Air /530-750 °C	530°C	C ₃ : [Ga]-MFI (T _p = 750 °C) = Ga/H-ZSM-5 > [Ga]-MFI (T _p = 530 °C) C ₇ : [Ga]-MFI (T _p = 530 °C) > [Ga]-MFI (T _p = 750 °C)	(Ga) _{extracharpenne} pour la déshydrogénation
1993/CN [36]	C ₃ ⁼	Ga+H-ZSM-5	MP	H ₂ /500°C/2h	500°C-650°C	Prétraitement H ₂ : Migration	
1993/US [37]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ /C ₃ /507°C/6-10h	500°C	Prétraitement H ₂ : Ga ³⁺ → Ga ₂ O (migration) Ga ³⁺ → GaH _x en (régime permanent +δ) Ga réduit est dispersé probablement en hydruure monomérique $Ga^{3+} \xrightleftharpoons[H_2, 25^\circ C]{H_2, 507^\circ C} Ga^+$	Ga ^{+δ} H _x , désorption recombinaison d'H ₂
1993/US [38]	C ₂ , C ₃	Ga/H-ZSM-5 Ga+H-ZSM-5	EC,MP	H ₂ /575°C/2h puis H ₂ /500°C puis O ₂ /200-560°C	575°C	Prétraitement H ₂ : Dispersion de Ga Catalyseur optimal obtenu après cycle red-ox	
1993/MY [39]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ -O ₂ /550°C/1h	550°C	Prétraitement H ₂ : [H ⁺] $\searrow$ H ₂ – O ₂ : meilleure dispersion de Ga → meilleure activité	
1993/FR [40]	C ₃ , C ₇ , m-X	Ga+H-ZSM-5	MM	H ₂ -N ₂ /600 °C/10h	350-600 °C	Prétraitement H ₂ : A _{déshydrogénante} , A _{hydrogénolyse} A, $\searrow$ [H ⁺]	
1993/US [41]	C ₃ H ₈ /D ₂	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ /550 °C/1h	530°C	X _{Ar} limitée par la vitesse de l'élimination de H adatome formé durant l'activation de C-H.	
1993/IT [42]	-	Ga/H-ZSM-5	EC	H ₂ /500°C/1h	-	Prétraitement H ₂ : Ga ³⁺ → Ga ⁺ (XPS) T > 500 °C : Ga + HZ → GaZ + H ₂ O ⇒ Ga/H = 1,	
1994/NL [43]	C ₃ C ₃ ⁼	Ga/H-ZSM-5	CVD	H ₂ /580°C/2h	530°C 500°C	C ₃ ⁼ plus réactif que C ₃ introduction de Ga comme GaO ⁺ ⇒ [H ⁺] $\searrow$ S _{ar} max : δ = [Ga]/[Ga+H ⁺]=0.45	Ga= Sites de Lewis : Déshydrogénation
1994/BE [44]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	H ₂ /300°C/1h	300°C	Formations de CH ₃ ⁺ et d'un intermédiaire cyclopropane	mécanisme bifonctionnel
1994/US [45]	C ₃ + H ₂	Ga+H-ZSM-5	MP	N ₂ /600 °C/XX	600°C	Addition de H ₂ : X $\searrow$, S _{ar} $\searrow$	Ga ³⁺ à proximité de H ⁺ . Formation du site actif est réversible
1994/MY [46]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	N ₂ -O ₂ /550 °C/cycle	550°C	E _A du craquage : 108 KJ. mol ⁻¹ ; E _A du déshydrogénation : 103 KJ. mol ⁻¹	

Tableau 1 (suite)

Année/ Pays/ Réf.	Réactif	Catalyseur	Préparation	Prétraitement	Cond. Op	Principales conclusions	Site actif/mécanisme
1994/MY [47]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	N ₂ -O ₂ /550 °C/cycle	477-567 °C	Prétraitement H ₂ : Réduction et migration de Ga	[Ga _{extra} charpente] ↗ → Activité et S _{ar} maximales
1994/FR [48]	C ₃ , C ₃ ⁼	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ 500°C	530°C	Prétraitement H ₂ : A _{désydrogénante} , ↗ A _{hydrogénolyse} ↗ Haute T → Degallation → Ga _{extra} charpente = déshydrogénation	[Ga _{extra} charpente]
1994/MY [49]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	N ₂ -O ₂ /550 °C/cycle	550-575°C	Energie d'activation de rupture E _{C-C} : 25,9 kcal/mol E _{C-H} : 27,4 kcal/mol	
1994/DE [50]	C ₂ -C ₆	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ /500°C/3h	100-650 °C	1-C ₆ ⁼ et 3-Methyl-1-C ₅ ⁼ ne sont pas des intermédiaires pour la formation du benzène.	
1994/FR [51]	C ₃ =, C ₂ =	Ga/H-ZSM-5	EC	-	530°C		Ga : déshydrogénation des naphènes
1994/UK [52]	C ₃ + (H ₂ ou N ₂)	[Ga]-MFI	SH	H ₂ /500°C/1h	500°C	%Ga ↗ ⇒ A ↗ Addition de H ₂ : S _{ar} ↘	
1995/DE [53]	C ₂	Ga/H-ZSM-5	I	-	600-650 °C	Recombinaison-désorption de H ₂ par « back spillover » sur Ga	Mécanisme bifonctionnel Absence d'hydrogénolyse de C ₂ H ₆
1995/NL [54]	C ₃ + NO ou O ₂	Ga/H-ZSM-5 Ga+H-ZSM-5	EC, MP	N ₂ 600 °C	600 °C	NO : ↘ la vitesse d'aromatisation O ₂ : ↗ la vitesse d'aromatisation et de désactivation	Activation de C ₃ se fait sur l'interface de Ga ₂ O ₃ et H ⁺ .
1995/FR [55]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I	O ₂ /600°C/8h puis H ₂ /600°C/8 h	350-500°C		Ga et H ⁺ nécessaires à l'aromatisation
1995/TA [56]	C ₆	Ga/H-ZSM-5 Ga+H-ZSM-5	I, MP	H ₂ /520 °C/2h	500 °C	Prétraitement H ₂ : Ga ₂ O ⇒ interaction avec H ⁺	
1996/NL [57]	C ₃ + (NO/O ₂ /H ₂)	Ga/H-ZSM-5 Ga+H-ZSM-5	EC, MP	-	600 °C	X, S _{ar} : EC= MP Addition de NO, O ₂ , H ₂ ⇒: X ↘, S _{ar} ↘, S _{C3=} ↗	
1996/IN [58]	C ₃	[Ga]-MFI	SH	N ₂ /550 °C/1h	550 °C	Si/Ga ↗ (32.9-129.9) ⇒ X ↘ (29-0,5%) et X _{ar} ↘ (48-5%)	
1996/IN [59]	C ₃	[Ga]-MFI	SH	N ₂ /550 °C/1h	550°C	T _{cal} > 600°C : X ↘, S _{ar} ↘	
1996/ZA [60]	C ₃	Ga/H/Na-ZSM-5 Ga+H-ZSM-5	EC, MM	H ₂ Ou C ₃	550-700 °C	Prétraitement H ₂ ou C ₃ : migration de Ga ₂ O si interaction avec H ⁺ : T _{red} : EC < MM.	Ga ⁺
1996/IT [61]	C ₃	Ga+H-ZSM-5	MM	N ₂ /T [°] _{réaction}	300-387 °C	L'échange d'ion réductif à T > 387 °C	Ga ₂ O ₃ : déshydrogénation
1996/NL [62]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	H ₂ -O ₂ 550 °C/1h, cycle	550 °C	Prétraitement : successives cycles H ₂ -O ₂ : ↗ Performances catalytiques	génération de Ga ^(III) /Ga ^(I) aidant à la recombinaison des adatoms. de H
1996/IN [63]	C ₃	[Ga]-Al-MFI [Ga]-MFI Ga/H-ZSM-5	SH, I	O ₂ /H ₂ /600°C/10h puis N ₂ /10 min	600°C	Prétraitement sous O ₂ : (Ga/Si) _{surface} : SH > I	Ga _{réseau} , associé avec Al _{réseau}
1996/FR [64]	C ₃ , C ₃ D ₈	Ga/H-ZSM-5 HZSM-5	I	O ₂ 500 °C N ₂ /H ₂ /500°C/4h	300 °C	Vitesse d'échange : Ga/H-ZSM-5 > H-ZSM-5	
1996/US [65]	C ₃ C ₃ /C ₃ D ₈ C ₃ /D ₂	Ga/H-ZSM-5 H-ZSM-5	I	H ₂ 500°C/1h	500 °C	Vitesse d'activation de C-H : H-ZSM-5 = Ga/H-ZSM-5.	Ga : desorption recombinaison des adatoms. d' H
1996/RF [66]	C ₃ -C ₃ = - C ₇ - MC _{6cyc}	[Ga]-MFI Ga+H-ZSM-5	SH MM	H ₂ /600°C/10h	530 °C	A C ₃ = > C ₃ Sar : [Ga]-MFI > Ga+H-ZSM-5 Coke obtenu insoluble dans CH ₂ Cl ₂	Ga _{extra} charpente

Tableau 1 (suite)

Année/ Pays/ Réf.	Réactif	Catalyseur	Préparation	Prétraitement	Cond. Op	Principales conclusions	Site actif/mécanisme
1996/ZA [67]	1-C ₆ =	Ga/H-ZSM-5 Ga+H-ZSM-5	I, EC, MM	H ₂ /500°C/2h	350-550 °C	Prétraitement H ₂ : ↗ dispersion de Ga Pas d'impact de la réduction sur les performances catalytiques	
1997/IN [68]	C ₃	[Ga]-MFI	SH	H ₂ /550 °C/1h	550 °C	Vitesse de désactivation des fonctions déshydrogénante > craquage.	(Ga) _{extraréseau} inefface après un échange complet au Na
1997/IN [69]	C ₂ + C ₂ = + C ₃₋₄	[Ga]-Al-MFI [Ga]-MFI Ga/H-ZSM-5	SH, I	H ₂ /600°C/1h O ₂ /600°C/0,5h	425-600 °C	Prétraitement H ₂ – air : GaO ⁺ (migration) Activité : [Ga]-Al-MFI > [Ga]-MFI > Ga/H-ZSM-5	(Ga) _{extraréseau} sans H ⁺ inefficace
1998/La [70]	C ₃	Ga+H-ZSM-5	MM	150°C, 300°C et 550°C/0.5h	511°C	A haute % Ga : Pas de scission C-C, R=B/T↗ et C ₄ =↗	Ga
2000/IN [71]	C ₃ , C ₇	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ /600°C/5h	550 °C	Présence de Ga : ↘ [H ⁺] A ↗ avec ↗ % Ga :	Balance entre Ga et H ⁺
2000/VE [72]	C ₃ , n-C ₇	[Ga]-Al-MFI	SH	H ₂ /600 °C/10h	350 °C	Prétraitement H ₂ > 600°C ou > 6h ⇒ dégallation totale Ga (+I) en position d'échange	(Ga) _{extraréseau} /H ⁺ =0.5⇒ aromatisation (Ga) _{extraréseau} /H ⁺ =1⇒ : déshydro.
2001/IN [73]	C ₂ =	[Ga]-Al-MFI [Ga]-MFI Ga/H-ZSM-5	SH, I	H ₂ /600°C/1h puis air/30 min	400 °C	Benzène : produit seconaire formé par déalkylation	Pas d'activité si H ⁺ empoisonnée par la pyridine Proximité des H ⁺ et Ga nécessaire
2001/IT [74]	CO	[Ga]-MFI	SH	Vide/700°C/2h O ₂ /500°C/15 min	Adsorption de CO à -25°C	Prétraitement vide à 700°C ↘ [H ⁺] Prétraitement sous O ₂ : à 500°C, [H ⁺] ↗, ⇒ Intégration de Ga ₂ O dans le réseau cristallin	
2002/AU [75]	i-C ₄	Ga/H-ZSM-5	EC	O ₂ /500°C/24h	200-500°C	Energie d'activation de rupture E _{C-C} et E _{C-H} identiques	
2002/JP [76]	C ₃ ; C ₆ cy	[Ga]-MFI	SH	Air/550-720°C/1h	500°C	Si/Ga ≤ 20 : X ↘ avec ↗ T _{cal} Si/Ga > 20 : X ↗ avec ↘ T _{cal}	(Ga) _{extraréseau}
2002/UK [77]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	H ₂ .O ₂ /550°C/1h, cycle	550°C	EC ⇒ GaO(OH) de 4-5 nm déposées sur la surface externe, Calcination⇒Ga ₂ O ₃ ., Réduction ⇒ migration de Ga.	
2003/RU [78]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	H ₂ .O ₂ /550°C/1h, cycle	550°C		Espèce migrante : Ga(OH) ₂ ⁺ Espèce active GaO ⁺ ,
2003/IN [79]	n-C ₇	[Ga]-Al-MFI [Ga]-MFI Ga/H-ZSM-5	HS, I	H ₂ /600°C/1h	500 °C		Effet de synergie entre (Ga) _{extraréseau} et H ⁺ ⇒H ⁺ /(Ga) _{extraréseau} =1/1 catalyseur optimal
2003/NL [80]		Ga/H-ZSM-5	CVD	Air ou 20% H ₂ /N ₂ //550°C/4h		Prétraitement H ₂ : D _{Ga} ↗ XPS : migration de Ga durant la réduction	
2003/US [81]	C ₃ C ₃ +O ₂	Ga/H-ZSM-5	I	O ₂ /500 °C/ 1h H ₂ /500 °C/ 2h	500 °C	O ₂ ⇒ Combustion sélective d'H ₂ produit durant la réaction ⇒ A ↗	
2004/US [82]	C ₃	[Ga]-Al-MFI	SH	O ₂ /600 °C/ 4h	450-600 °C	T°>500 T°C : S _B ↗, S _{X,EB} ↘, S _I =	
2004/NL [83]		Ga/H-ZSM-5	I	O ₂ /500 °C/ 3h H ₂ /500 °C/ 1-4h		Réduction à 500 °C (Ga ⁺) → GaH ₂ à 25°C ou → Ga ⁺ après vide	
2005/NL [84]	D ₂	Ga/H-ZSM-5	CVD	O ₂ /500 °C H ₂ /500 °C	300 °C	Ga ₂ O ₃ $\xrightarrow{H_2}$ Ga ⁺ $\xrightarrow{O_2}$ GaO ⁺ , Echange H/D A _{Ga+} < A _{GaO+}	

Tableau 1 (suite)

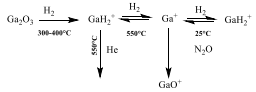
Année/ Pays/ Réf.	Réactif	Catalyseur	Préparation	Prétraitement	Cond. Op	Principales conclusions	Site actif/mécanisme
2005/NL [85]	C ₃	[Ga]-Al-MFI	HS	N ₂ /400-500°C/1-6h	500 °C	Stabilité thermique : Al _{réseau} > Ga _{réseau} . T° ↗ ⇒ \ acidité forte	
2005/RU [86]	C ₂	Ga/H-ZSM-5	CVD	H ₂ /500 °C	550 °C	T < 300°C : C ₂ faiblement adsorbé sur Ga réduit T > 300 °C → dissociation de C ₂ → formation de GaH ₂ ⁺ .	
2005/BR [87]	C ₂	cluster		-	DFT	Les contraintes géométriques orientent le mécanisme de déshydrogénation	
2005/US [88]	C ₂	cluster		-	DFT	Activité : GaH ²⁺ > GaH ₂ ⁺ Activité de GaH ²⁺ dépend de d _{Al-Al}	Hydruure de gallium
2005/NL [89]	C ₂	Ga/H-ZSM-5	I, CVD	H ₂ /500°C	-	En \ T à 25°C sous H ₂ : ZO ⁻ ...Ga ⁺ +H ₂ →ZO ⁻ ...[GaH ₂] ⁺ [GaH ₂] ⁺ : Instable sous vide à 400°C	
2006/RU [90]	H ₂ -D ₂	cluster		-	DFT	Echange H/D sur GaH ₂ ⁺ est plus favorable que sur GaO ⁺ Réaction sur Ga réduit : dissociation de H ₂ sur paire acide/ base de Lewis formé par: ZO ⁻ ...Ga ⁺	
2006/NL [91]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	CVD	He/H ₂ /N ₂ O/550°C	550°C		A _{GaO+} > A _{Ga+} et A _{GaH2+} H ₂ inhibe l'aromatisation à cause de la transformation de Ga ⁺ en GaH ₂ ⁺
2006/NL [92]	C ₂	cluster			DFT	Décomposition de (GaH) ₂ ⁺ en Ga ⁺ plus favorisée que la réaction inverse	Rupture hétérolytique de C ₂ formation de (H-Ga-C ₂ H ₃) ⁺
2006/US [93]	C ₃	[Ga]-Al-MFI	SH	H ₂ /600°C/1h	550°C	Stabilité thermique : Al _{réseau} << Ga _{réseau} Activité f (Ga extra réseaux) ⇒ dehyd/craaq ↗	
2007/US [94]	C ₂	cluster			DFT	Majorité de (GaH) ²⁺ Z ²⁻ et leur concentration ↗ quand T ↗ L'inhibition de H ₂ pour Ga/H-ZSM-5 provient de la réduction de (GaH) ²⁺ Z ²⁻ en (GaH ₂) ⁺ Z ⁻	Activation de C ₂ sur Ga plus facile que sur H ⁺
2007/NL [95]	n-C ₇	Ga/H-ZSM-5	I, EC, CVD	H ₂ ou O ₂ /550°C	550°C	Prétraitement H ₂ : Ga ₂ O ₃ → Ga ⁺ + GaH ²⁺ (% Ga ↗ ⇒ Ga ⁺ ↗) D _{Ga+} élevée sur CVD après réduction	Cata le + efficace : EC après oxydation
2010/BR [96]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ -O ₂ /510°C/1h	430°C	I ⇒ ions gallyles en position d'échange	Ga réduit
2010/US [97]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ /530°C	510-540° C	Prétraitement H ₂ : % Ga = 0,6 ⇒ GaH ²⁺ %Ga ≥ 6,5 ⇒ GaH ₂ ⁺	Cata le + efficace : Ga/Al=0,5
2011/BR [98]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ /430°C-500°C-550°C	430°C-500°C-550°C	T _{Prétraitement H2} ↗ : plus de réduction	Ga ⁺ isolés en position d'échange lié à l'oxygène de la charpente
2012/SA [99]	C ₃ , C ₄	[Ga]-Al-MFI Ga/H-ZSM-5	HS, EC, I	-	540 °C	A et S _{ar} : HS > EC > I Cata le + efficace: Ga/(Al+Ga)=0,3	

Tableau 1 (suite)

Année/ Pays/ Réf.	Réactif	Catalyseur	Préparation	Prétraitement	Cond. Op	Principales conclusions	Site actif/mécanisme
2012/SA [100]	C ₃	[Ga]-Al-MFI H(CTAB)-[Ga]-Al-MFI	SH	-	540 °C	Performances catalytiques : H(CTAB)-[Ga]-Al-MFI > [Ga]-Al-MFI	Ga _{extraréseau}
2012/BR [101]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ , Ar, C ₃ /550°C	430°C	<i>Prétraitement</i> H ₂ : Ga ₂ O ₃ → Ga ⁺ et GaH ₂ ⁺ <i>Prétraitement</i> Ar ou C ₃ à haute T : GaH ₂ ⁺ est instable.	Ga ⁺
2015/CN [102]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	EC	H ₂ /550°C H ₂ -O ₂ / 550°C	550°C	<i>Prétraitement</i> H ₂ : Migration de Ga ⁺ et GaH ₂ ⁺ <i>Prétraitement</i> H ₂ -O ₂ : GaO ⁺ espèce la plus active.	GaO ⁺
2015/CN [103]	C ₃	Ga/H-ZSM-5	I+ HCOOH	-	540°C	HCOOH favorise la formation de GaO ⁺	GaO ⁺
2015/SA [104]	C ₃	Ga/H-ZSM-5 hiérarchisé (H)	I	-	540°C	<i>Effet positif de la hiérarchisation</i> , mésoporosité → migration de Ga ₂ O ₃ extracrystalline aux micropores + facile	GaO ⁺
2016/BR [105]	C ₃ /D	Ga/H-ZSM-5	I	H ₂ -O ₂ / 510°C	510°C	Sur HZ : Echange → Etape par étape, une petite contribution de l'échange multiple. Sur Ga/HZ : Processus avec faible probabilité de α,β-diadsorption, dont la vitesse depend de Si/Al et %Ga	
2017/US [106]	C ₃	[Ga]-MFI	SH + MPS 3mercaptopropyl-triméthoxysilane -	-	600°C	Effet positif de MPS : X $\nearrow$ ⇒ $\nearrow$ [Lewis] et $\searrow$ [H ⁺]	Ga _{extraréseau}
2017/IT [107]	C ₃	[Ga]-Al-MFI	SH	O ₂ / 500°C	500°C- 525°C-550°C	A et S _{BTX} : Ga/Al > 1	Ga octaédrique

3. Préparation du catalyseur et performances catalytiques

Le **tableau I.1** montre que le catalyseur bifonctionnel Ga-MFI, peut être synthétisé de très nombreuses façons : i) dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de trichlorure de gallium (GaCl_3)^[43] ou de tri-méthyle de gallium ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$)^{[84], [86], [89], [91]}, ii-iii) imprégnation^{[15], [19], [24], [25], [28], [37], [39], [41], [53], [83], [108], [109]}, et échange cationique de sels de nitrate de gallium,^{[13], [31], [32], [34], [54], [60], [62], [67], [110], [75], [78], [95], [99], [102]}, iv-v) simple mélange physique^{[14], [20], [24], [30], [36], [38], [45], [54], [56], [57], [110]} et mécanique^{[19], [22], [28], [29], [34], [40], [60], [61], [67]} de poudre d'oxyde de gallium et vi) et aussi synthèse hydrothermale^{[17], [18], [27], [35], [58], [59], [63], [69], [73], [76], [79], [82], [85], [106], [111], [99], [100], [106], [107]}.

3.1. Les localisations possibles du gallium

Ces différents modes de préparation ont un impact sur la localisation initiale du gallium au sein du catalyseur et donc sur sa proximité (intimité) vis-à-vis des sites acides de Brønsted. Les espèces de gallium Ga peuvent être localisées dans le réseau zéolithique (méthode (vi))^{[17], [18], [27], [35], [107]}, en position d'échange dans les micropores (méthode i)^{[43], [84], [86], [89]}, à la surface externe des cristallites (ii-iii)^{[13], [15], [23], [24], [44], [102], [109]}, voire séparées de la zéolithe (iv-v)^{[14], [16], [20], [22], [29], [40], [112]}. Lors de la synthèse hydrothermale des gallosilicates, un excès de gallium dans le gel de départ implique qu'une partie du métal sera extra-cristallin et localisé soit à l'intérieur ou à l'extérieur du matériau poreux^{[27], [43]}. À l'intérieur, le cation Ga peut-être tétra ou octa-coordiné tandis qu'à l'extérieur les sels de gallium lors de la calcination, sont transformés en oxydes plus ou moins cristallisés^{[20], [34], [78]}. Lorsque les zéolithes (aluminosilicates) sont dopées avec du gallium par exemple via un échange cationique, le métal se retrouve ainsi en position d'échange après avoir remplacé d'autres cations métalliques, des ions ammonium voire des protons. Théoriquement, un ion trivalent de gallium doit compenser trois charges négatives de la charpente zéolithique. Par conséquent, une zéolithe totalement échangée avec du gallium correspond à un tiers de la concentration initiale de sites acides. Un tel échange implique une forte proximité entre trois aluminiums de réseau ce qui est improbable ; la règle de Loewenstein interdisant une telle configuration^[9]. Le cation Ga en position d'échange dans la zéolithe sera plutôt monovalent et par conséquent de degré d'oxydation +I. En raison de l'hydrolyse, de l'hydroxylation partielle ou de l'oligomérisation des cations de gallium en solution : $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ ou $[\text{Ga}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, la charge efficace du

cation Ga est faible rendant alors possible un échange d'ions non stœchiométrique ^[113]. Les espèces de Ga échangées peuvent être partiellement liées aux atomes d'oxygène de la charpente de la zéolithe situés à proximité des défauts du cristal. Mais comme la taille des cations du gallium hydraté est plus grande que le diamètre d'ouverture des pores de la zéolithe ZSM-5 ($5,1 \text{ \AA} < \phi < 5,6 \text{ \AA}$) l'échange cationique est alors limité, les cations de gallium se déposent majoritairement à la surface externe du cristal de la zéolithe ^{[78], [102] [113]}.

3.2. Impact de la synthèse sur les performances catalytiques

Curieusement, les performances catalytiques ne sont pas ou très peu affectées par la méthode de préparation. Toutefois, les galloaluminosilicates ([Ga]-Al-MFI) sont plus actifs et plus sélectifs en aromatiques que les [Ga]-MFI et les Ga/H-ZSM-5 ^{[17], [73], [79], [99], [114]}, car ils combinent à la fois des sites de Lewis forts (les galliums extracharpentes) et des sites de Brønsted forts générés par les aluminiums de réseau. La localisation initiale de la fonction déshydrogénante n'a aucun impact sur le comportement du catalyseur. Tout se passe comme si les véritables catalyseurs bifonctionnels étaient préparés « *in-situ* » au cours du prétraitement. En effet, quelle que soit la méthode de préparation, la calcination aboutit à un mélange intime d'oxyde de gallium Ga_2O_3 et de zéolithe protonique (H^+Z^-), système catalytique comparable à celui obtenu par un simple mélange de poudres (méthodes iv-v). Ce traitement oxydant provoque inévitablement l'oxydation des espèces de gallium extracrystallines, et conduit à haute température ($>700 \text{ }^\circ\text{C}$), à une dégallation des gallosilicates et par conséquent à la formation d'espèces de Ga extraréseau ^{[35], [115]}. Un prétraitement sous hydrogène aura l'effet inverse. Plutôt que de faire migrer les espèces de gallium vers l'extérieur des pores de la zéolithe, il aura tendance à favoriser la migration des espèces de gallium à l'intérieur des micropores allant jusqu'à un échange stœchiométrique avec les protons de la zéolithe ^{[16], [37], [56], [60], [116]}. Ce changement de nature et de localisation du gallium lors du prétraitement a par contre un effet significatif sur l'activité et la sélectivité en aromatiques ^[112]. Guisnet et al ^[66] ont étudié sur un mélange physique de Ga_2O_3 (2,7 % massique) et HMFI ($\text{Si}/\text{Al} = 40$), l'impact du prétraitement sur l'activité des sites acides et des sites déshydrogénants. La fonction déshydrogénante caractérisée par l'activité initiale de déshydrogénation du propane et par l'aromatization du méthylcyclohexane sont respectivement 1,5 et 3 fois plus actifs après un prétraitement sous hydrogène que sous azote. Par contre, le traitement réducteur aboutit sur la fonction acide à

l'effet inverse. Les activités initiales du craquage protolytique du propane et du craquage du *n*-heptane sont deux fois plus faibles. Cette diminution est due à la neutralisation des sites protoniques par des espèces de gallium.

La mobilité des espèces de gallium est fonction de la nature du gaz de prétraitement rendant cette étape alors primordiale dans la synthèse du catalyseur bifonctionnel.

4. Effet du prétraitement sur la dispersion du gallium

L'effet du prétraitement a largement été étudié dans la littérature [26], [28], [29], [34], [117], [38], [42], [47], [48], [56], [60], [80], [91], [95], [101], afin d'identifier les espèces migrantes tout comme l'état du gallium des « vrais » catalyseurs. Différentes techniques de caractérisation ont alors été utilisées comme la réduction à température programmée (RTP) [26], [43] [78], [95], [99], [102], [118], [119], la spectroscopie infrarouge [91], [96], [101], [120], [116], la spectroscopie de rayon X à photoélectron (XPS) [97], [102], [116], [121], [122], [123], [124] et la microscopie électronique [26], [78]. Un débat existe dans la communauté scientifique sur la nature de l'espèce qui se forme durant le prétraitement réducteur (Ga_2O , GaO^+ , GaH_2^+ , GaH^{2+} ,) [26], [34], [117], [56], [60], [84], [89], [97], sur la nature du site actif (Ga^+ , , GaH_2^+ , GaH^{2+} , GaO^+ , $\text{Ga}(\text{OH})^+$) [14], [15], [18], [27], [32], [60], [76], [88], [91], [92], [94], [108] et de leur stabilité [89], [91], [92], [101] [117].

4.1. La réduction à température programmée (RTP)

Le gallium dans un environnement tétraédrique isolé : $(\text{Ga})_{\text{réseau}}$ ne peut pas être réduit à des températures modérées ($T < 400^\circ\text{C}$) [99]. Par conséquent, la réductibilité observée des zéolithes dopées avec le gallium témoigne de la présence d'espèces de gallium extra-réseau : $(\text{Ga})_{\text{extraréseau}}$. La réductibilité des oxydes de gallium durant le traitement réducteur a été étudiée par réduction à température programmée. Le **Tableau I.2** reporte les assignements des pics obtenus sur des catalyseurs préparés par différentes voie de synthèse : CVD [43], [120], SH [99] [100], I [26], [99], [118], [119], EC [60], [78], [99], [102] et MM [60].

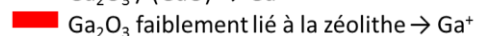
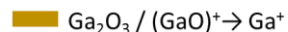
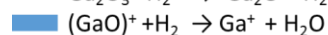
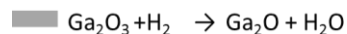
Kwak et al [43] ont modifié la zéolithe H-ZSM-5 de rapport molaire Si/Al de 20,5 par la méthode de dépôt en phase vapeur de GaCl_3 . La teneur massique de Ga déposée est comprise entre 0,77 et 3,70 %. Les profils TPR sont différents mais dominés par deux pics. Un pic près de 450°C (noté α), est attribué à la réduction de Ga_2O_3 (degré d'oxydation +III) hautement dispersé

en suboxyde de gallium : Ga_2O (+I) **(eq. 3)**. Le deuxième pic centré à 630°C (β), a été assigné à la transformation des ions GaO^+ (en position extraréseau) en Ga^+ **(eq. 4)**.



Tableau I.2 Revue de la littérature sur l'attribution des pics de réduction à température programmée des catalyseurs bifonctionnels Ga-ZSM-5: Modes de synthèse (**CVD** : dépôt chimique en phase vapeur **EC** : échange cationique, **I** : imprégnation, **SH** : synthèse hydrothermale, **MM**, mélange mécanique), composition chimique des catalyseurs, conditions opératoires de la RTP : composition volumique du gaz, débit, et vitesse de chauffage

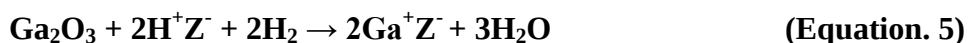
Préparation (Prétraitement)	Si/Al (molaire)	%Ga (massique)	Précur	Conditions opératoires			T _{red} (°C) (T _{max})								Réf/année
				Compo. (% vol)	D (ml/min)	β (°C/min)	200	300	400	500	600	700	800	900	
EC	30,0	1,1	Ga(NO ₃) ₃	10% H ₂ -Ar	30	10				525					[102]/2015
	18,0	1,3 2,9 6,1 12,3	Ga(NO ₃) ₃	5% H ₂ -Ar						627					[78]/2003
										627					
										627			887		
EC (oxydant)	14,0		Ga(NO ₃) ₃	66% H ₂ -Ar	20	10			410	600					[99]/2012
	35,0	18,0	Ga(NO ₃) ₃	5% H ₂ -N ₂	30					600					[60]/1996
EC (oxydant)	19,4	3,1	Ga(NO ₃) ₃	4,5% H ₂ -He	8	10				547		717			[120]/2008
I	14,0		Ga(NO ₃) ₃	5% H ₂ -Ar						563					[99]/2012
	45,0	3,0	Ga(NO ₃) ₃	2% H ₂ -Ar	30	10				550		685			[118]/2012
	27,0	3,5	Ga(NO ₃) ₃	5% H ₂ -Ar						618				940	[26]/1991
		1,0								560					[119]/2009
I (oxydant)	45,0	3,0	Ga(NO ₃) ₃	2% H ₂ -Ar	30	10				570		660			
		6,0								570			700	830	
I (sonification)	19,4	3,0	Ga(NO ₃) ₃	4,5% H ₂ -He	8	10				547		737			[119]/2008
I (sonification)	19,0		Ga(NO ₃) ₃	9% H ₂ /N ₂	35	10				507		650	810		[103]/2015
MM	35,0	10,0	Ga ₂ O ₃	5% H ₂ -N ₂	30							690			[60]/1996
SH		0,2	Ga(NO ₃) ₃						400						[99]/2012
		0,3	+	66% H ₂ -Ar	20	10				584					
		0,4	Al ₂ (SO ₄) ₃									650			
CVD (oxydation)	19,4	4,8	Ga(CH ₃) ₃	4,5% H ₂ -He	8	10	277			667					[120]/2008
CVD	20,5	0,7								450		630			[43]/1994
		1,4	GaCl ₃	5% H ₂ -Ar ₂	30	10				450		630			
		2,9								450		630			
		3,7								450		630			



Le suboxyde de gallium est considéré comme une espèce mobile capable de diffuser à l'intérieur des pores de la zéolithe ^{[26], [47], [56], [60], [116], [117]}. La réduction des oxydes de gallium en métal dépend de la nature du support ; possible sur SiO₂ à haute température (>850°C) ^[122], elle devient limitée voire impossible sur zéolithe. La stabilisation des cations gallium apportée par l'oxygène de la charpente de la zéolithe (site basique de Lewis) inhibe ainsi toute réduction supplémentaire ^[37].

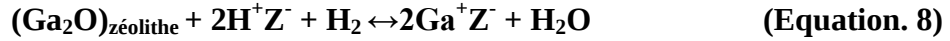
La position des pics α et β sont fonctions de la teneur en gallium, plus la teneur est élevée plus le pic α apparaît à basse température, contrairement au pic β qui a tendance à se décaler vers de plus hautes températures. Avec les autres méthodes de préparation : EC ^{[60], [78], [99], [102]}, I ^{[26], [99], [118], [119]}, MM ^[55] et SH ^{[99], [100]}, les deux pics α et β sont toujours présents, et apparaissent à des températures plus élevées : respectivement 500-600 °C et 600-700°C ; notons que dans le cas de la préparation par échange cationique α et β se chevauchent. Pour des teneurs en Ga élevées (> 6%), c'est à dire supérieures à la capacité d'échange de la zéolithe, un troisième pic apparaît à très haute température (>800°C) ; il est attribué, non pas à la réduction du cation gallium en métal mais à la réduction de Ga₂O₃ faiblement lié à la zéolithe ^{[78], [103], [118]}.

Le pourcentage de gallium réduit est proportionnel à la teneur en aluminium ^{[96], [108]}. Un rapport molaire Ga/Al de 1 témoigne d'une réaction stœchiométrique entre les sites protoniques de la zéolithe et les cations gallium ^[48]. L'adsorption de molécule sonde basique combinée à la TPR a permis d'établir la stœchiométrie de la réaction d'échange réducteur à l'état solide ^[60] :



Cette équation bilan montre que le degré d'oxydation du gallium passe de +III à +I et que la quantité d'ions Ga^{+I} en position d'échange est limitée à la teneur en aluminium de la zéolithe ^[28]; les sites acides de Brønsted sont alors considérés comme des points d'ancrage pour les cations gallium. Cette réaction étant une équation bilan, elle ne fait apparaître ni les intermédiaires réactionnels comme le suboxyde de gallium et ni les phénomènes physiques de la diffusion. En fait l'échange réducteur de l'oxyde de gallium avec les protons de la zéolithe se fait en deux étapes ou plutôt trois étapes si on tient compte de l'étape de diffusion de l'espèce migrante:





La diffusion de l'espèce migrante dans les cas des mélanges mécaniques est d'abord extra-granulaire (D_{extra}) puis intra-granulaire (D_{intra}). D_{extra} va dépendre du degré d'intimité entre l'oxyde de gallium et la zéolithe ^{[28], [60]}. Quant à D_{intra} , elle est liée quelle que soit la méthode de préparation utilisée aux propriétés texturales des cristaux de zéolithe. L'utilisation de cristaux de zéolithe à l'échelle nanométrique ou la création de mésopores intra-granulaires sont des outils efficaces pour améliorer la diffusion des molécules dans les micropores de la zéolithe ^[104].

La microscopie électronique de transmission (MET) permet de montrer sans aucune ambiguïté ce phénomène de migration des oxydes de gallium dans une zéolithe ^{[26], [77]}. Les images MET d'un catalyseur Ga/H-ZSM-5 préparé par échange cationique montrent après calcination (**fig. I.3,**) des aiguilles de Ga_2O_3 en interaction avec la surface des cristaux de zéolithe. Après réduction la plupart des aiguilles ont disparu confirmant ainsi le phénomène de migration quant à la surface de la zéolithe sa texture est devenue spongieuse ^[78].

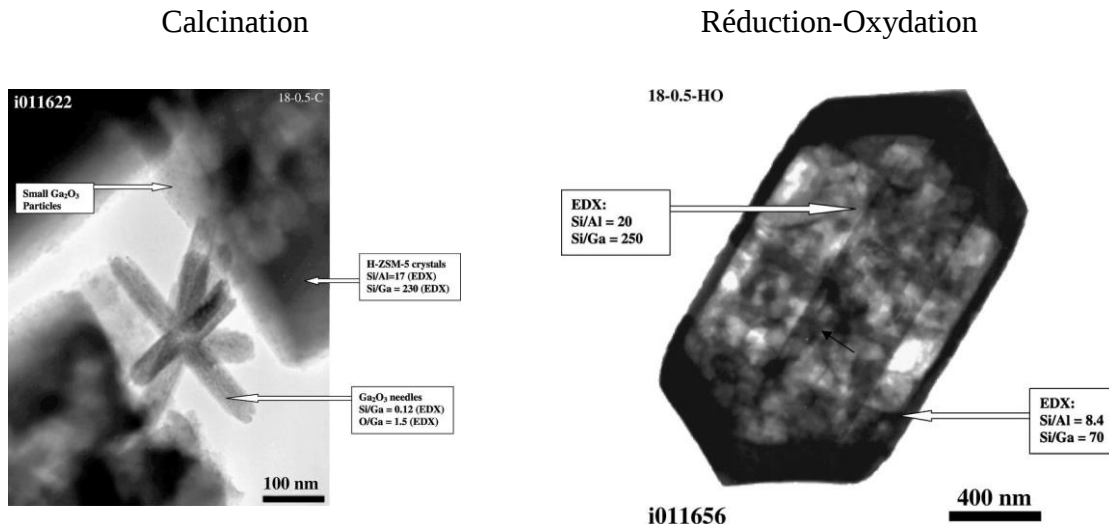


Figure I.3 Clichés de microscopie électronique à transmission d'un catalyseur Ga/ZSM-5 préparé par échange cationique après calcination sous air puis après réduction-oxydation sous $\text{H}_2\text{-O}_2$ ^[78].

Pour les catalyseurs préparés par imprégnation, échange d'ion et mélange mécanique ou physique, un traitement oxydant après le traitement réducteur améliore les performances

catalytiques. Ce traitement supplémentaire permet une oxydation des espèces Ga^+ en GaO^+ et leur redispersion^{[78], [102], [62], [84], [69]}.

4.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'échange réducteur à l'état solide des oxydes de gallium avec les protons de la zéolithe peut être observé facilement par spectroscopie infrarouge. Cette technique permet de sonder l'intérieur comme la surface externe des catalyseurs.

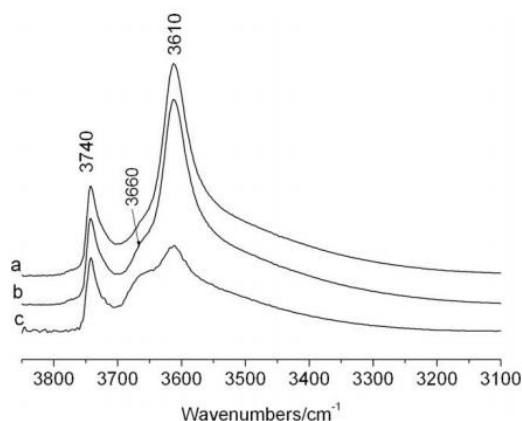


Figure I.4 Exemple d'un spectre IR dans la région des hydroxyles d'une zéolithe HMFI traitée sous hélium à 550°C. (a), Ga-MFI traité sous hélium à 550 °C (b) et sous hydrogène à 550°C. Figure tirée de la référence^[116].

Les spectres IR dans la région des hydroxyles de la zéolithe H-MFI et du catalyseur Ga-MFI préparé par imprégnation sont identiques, (**fig. I.4**), indiquant que Ga n'est pas en position d'échange mais probablement sous forme d'oxyde sur la surface externe^{[83], [89], [116]}. Après traitement sous hydrogène à 550 °C, seule la bande à 3610 cm^{-1} attribuée aux sites acides de Brønsted diminue en raison de l'échange entre le proton avec le cation métallique^{[95], [96], [101]}. La concomitance entre la diminution de la concentration des sites de Brønsted avec l'augmentation de la concentration des sites de Lewis lors du traitement réducteur, montre que le gallium en position d'échange est un site de Lewis capable de coordonner la pyridine.

4.3. La spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur maximale de 10 nanomètres. Sachant

que les tailles usuelles de cristallite de la zéolithe sont de plusieurs centaines de nanomètre, cette technique permet de quantifier l'appauvrissement ou l'enrichissement en gallium sur la surface du cristal de la zéolithe ^{[78], [116]}. Dans le cas des catalyseurs à base de zéolithe dopée avec Ga, lors de la réduction il y a une augmentation du rapport Si/Ga, qui est relatif à la migration du cation métallique au cœur du cristal de la zéolithe ^{[102], [116], [121]}, alors qu'avec les gallosilicates lors de la calcination c'est l'effet inverse ^[35]; la dégallation des matériaux, conduit à la formation de Ga extra-réseau puis à leur migration, augmentant ainsi le rapport Si/Ga de la surface.

Le **Tableau I.3** reporte les valeurs des énergies de liaison du Ga 2p et Ga 3d mesurées sur de nombreux matériaux à base de gallium: Ga°, Ga₂O₃ et Ga(NO₃)₃ déposés sur ZSM-5 et aussi sur HY, ZnO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ et MgO. Les catalyseurs bifonctionnels ont été préparés par imprégnation (I) et échange cationique (EC) et mélange mécanique (MM). Le dépôt de gallium sur les supports est suivi d'une calcination et dans certain cas d'un traitement réducteur *in-situ*. Le gallium métallique donne une énergie de liaison Ga 3d de 18,5 eV, cette dernière n'est jamais observée après réduction sur les catalyseurs acides alors que sur les autres oxydes (ZnO, SiO₂, Al₂O₃, ...) Ga⁰ est présent ^[122]. Ga₂O₃ est réduit en métal sur tous les oxydes exceptés les zéolithes. L'absence de gallium métallique à la surface des zéolithes confirme bien que ce matériau inhibe la réduction des cations gallium en Ga⁰. Toutefois, Serykh et al ^[116] supposent que dans une zéolithe à haute température et sous vide, Ga⁺ peut se dismuter en Ga° et Ga^{+III} (**eq. 9**). Cette réaction nécessite la participation de 3 cations gallium monovalent à proximité, cela semble très peu probable.



Les énergies de liaison Ga 3d sur les catalyseurs zéolithiques sont entre 20,5 et 21,6 eV. Une valeur d'énergie Ga 3d supérieure à celle de l'oxyde seul (20,5 eV) témoigne non pas d'une augmentation du degré d'oxydation, ce qui est impossible, mais traduit une interaction forte entre les oxydes ^[78]. La même conclusion peut être établie avec l'énergie de liaison Ga 2p ; sur l'oxyde seul Ga 2p est égal à 1117,9 eV et lorsqu'il est dispersé sur une zéolithe il a tendance à augmenter d'1 eV, par contre après réduction l'énergie de liaison diminue de 2 eV traduisant alors un changement de 2 degré d'oxydation (+III→ +I). Dans la seule étude faite sur un mélange mécanique, le déplacement de l'énergie de liaison est 0,7 eV, signifiant que l'état d'oxydation est inférieure à +3 mais plus grand que +1 ^[125].

Tableau I.3 Energies de liaison Ga 2p et Ga 3d mesurées par XPS sur du Ga métallique, de l'oxyde de gallium et des catalyseurs bifonctionnels (Ga-ZSM-5, Ga/SiO₂, Ga/Al₂O₃, etc) ayant subi des traitements oxydants puis éventuellement réducteurs : EC : échange cationique, I : imprégnation, S : sonification.

Prép.	Catalyseur		Prétraitement		Energie de liaison (eV)		Réf
	Support	Précurseur	Préparation	XPS (in situ)	Ga 2p	Ga 3d	
Réf		Ga _{métal}				18,5	[126]
		Ga ₂ O ₃			1117,8		[102]
		Ga ₂ O ₃			1117,9		[103]
		Ga ₂ O ₃				20,5	[126]
		Ga ₂ O ₃				19,2	[125]
I	ZSM-5 (15)	Ga(NO ₃) ₃	Air/500°C/2h	H ₂ / 550°C/2h	1115,7 ; 1119,0 ^a	18,6, 21,2	[116]
I	ZSM-5(15)	Ga(NO ₃) ₃	Air/500°C/2h	b	1115,5 ^b , 1119,0	17,7, 21,2	[116]
I	HY(15)	Ga(NO ₃) ₃	Air/450°C/5h		1115,5 ; 1118,6	21,6	[123]
I	SiO ₂	Ga(NO ₃) ₃	Air/500°C/3h	H ₂ /550°C/ 2h		18,5 ; 20,4	[122]
I	Al ₂ O ₃	Ga(NO ₃) ₃	Air/500°C/3h	H ₂ /550°C/ 2h		19,7 ; 20,5	[122]
I	TiO ₂	Ga(NO ₃) ₃	Air/500°C/3h	H ₂ /550°C/ 2h		18,7 ; 20,4	[122]
I	MgO	Ga(NO ₃) ₃	Air/500°C/3h	H ₂ /550°C/ 2h		18,6 ; 20,5	[122]
I	ZSM-5 (15)	Ga(NO ₃) ₃	Air/500°C/2h	H ₂ /550°C/ 2h	1119,0	19,1	[116]
I	ZSM-5 ()	Ga(NO ₃) ₃	1. Air 2. H ₂ /500°C/3h		1117,9,	20,4 ; 21,5	[121]
I	ZSM-5 ()	Ga(NO ₃) ₃			1117,5	21,6	[121]
I	ZSM-5 ()	Ga(NO ₃) ₃	Air		1117 ,4	21,4	[121]
-	ZSM-5 (115)	Ga ₂ O ₃	Air/350°C/3h	H ₂ /600°C		20,0, 21,0	[127]
	In-As	Ga ₂ O ₃			1117,8		[124]
		Ga ₂ O ₃ +4Ga				19,0	[126]
EC	ZSM-5 (18)	Ga(NO ₃) ₃	1. Air/500°C 2. H ₂ -O ₂ 550°C		1117,6		[78]
EC	ZSM-5 (30)	Ga(NO ₃) ₃	1. Air/560°C/5h 2. Air/550°C/1h		1118,4		[102]
EC	ZSM-5 (30)	Ga(NO ₃) ₃	1. Air/560°C/5h 2. H ₂ /600°C/1h 3. O ₂ /550°C/1h		1120,0		[102]
S	ZSM-5 (19)	Ga(NO ₃) ₃	Air/540°C/5h,		1119,1		[103]
S	ZSM-5 (19)	Ga(NO ₃) ₃ +acide formique	Air/540°C/5h,		1118,9		[103]
MM	ZSM-5 (-)	Ga ₂ O ₃	O ₂ /530°C/2h			22	[125]
			H ₂ /530°C/2h			22	
			C ₃ /575°C/12h			19,8	

^a Descente sous H₂ à 25°C, puis montée sous vide à 550°C 1h et analyse. ^b analyse de a après descente à 25°C.

4.4. La spectroscopie EXAFS

La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est une technique d'analyse de spectrométrie d'adsorption des rayons X utilisant principalement le rayonnement synchrotron. Elle apporte des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné et elle est généralement couplée avec la technique XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure). En 1993, Meitzner et al. ^[37] ont suivi par EXAFS la réduction du Ga/ZSM-5 préparé par imprégnation ; ils ont démontré la formation à haute température d'une espèce Ga^{+δ}H⁻ (0<δ<1), et prouvé lors du refroidissement la ré-oxydation de Ga⁺ et cela même sous hydrogène. L'oxydation et la réduction des cations gallium sont des réactions réversibles. Le suivi de la

réduction par XANES de Ga/ZSM-5 préparé par CVD a permis de mettre en évidence la formation du dihydruure de gallium $[\text{GaH}_2]^+$ entre 300 et 400°C, ce dernier se décompose à plus haute température (550°C) pour donner le cation monovalent.



4.5. Conclusion

Les techniques de caractérisation *ex-situ* et *in-situ* présentées ci-dessus : FTIR, TPR, TEM, XPS, EXAFS et XANES, donnent une image convergente des phénomènes qui se déroulant lors de la réduction du gallium en présence d'hydrogène : i) Ga initialement situé à l'extérieur dans une phase séparée, migre à l'intérieur de la zéolite lors de la réduction; ii) diminution des sites acides de Brønsted lors de la migration du gallium, iii) réaction stœchiométrique de la zéolite avec les espèces de gallium, iv) la réduction de Ga_2O_3 n'est possible uniquement qu'en présence de zéolithe protonique ; v) après réduction le catalyseur est constitué de diverses espèces de gallium : GaO^+ , Ga^+ , GaH_2^+ et GaH^{2+} . La réduction des catalyseurs Ga-ZSM-5 suit un processus d'échange réducteur d'ions à l'état solide. L'efficacité de la migration-échange devrait dépendre des propriétés texturales (taille, morphologie des cristaux de la zéolithe, présence de mésopores, etc)

5. Aromatisation du propane

5.1. Le schéma réactionnel

La transformation du propane en BTX nécessite de nombreuses étapes réactionnelles de déshydrogénation, catalysées par des espèces Ga voisines de sites acides protoniques de la zéolithe MFI, ou d'oligomérisation, alkylation ou cyclisation d'alcènes sur H^+ ainsi que de nombreuses étapes de transport d'intermédiaires oléfiniques entre sites déshydrogénants et sites acides et vice versa. Ce schéma réactionnel complexe (**Fig I.5**) présente de grandes similarités avec ceux des transformations du raffinage par catalyse bifonctionnelle ^[11].

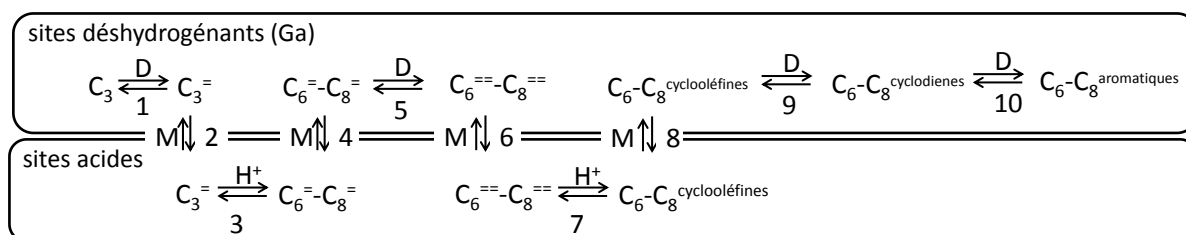


Figure I.5 Aromatisation du propane sur Ga/HMFI suivant un mécanisme bifonctionnel, H^+ sites protoniques, D sites déshydrogénants et M migration (diffusion) ; tirée de ^[11].

La présence d'une fonction hydrodéshydrogénante augmente considérablement la sélectivité en BTX et la vitesse d'aromatisation de la zéolithe HMFI. L'aromatisation suit le mécanisme bifonctionnel classique proposé par Weisz ^[128], avec participations successives d'étapes catalysées par le couple Ga- H^+ (1, 5, 9 et 10) et d'étapes d'oligomérisation et cyclisation (3 et 7) n'impliquant exclusivement que des H^+ ; les étapes 2, 4, 6 et 8 correspondent quant à elles à la diffusion des intermédiaires entre les deux types de sites actifs.

L'activité des catalyseurs bifonctionnels dépend de la balance entre les activités des sites déshydrogénants (A_D) et acides (A_{H^+}) ; chacune de ces activités pouvant indépendamment être quantifiées par des réactions modèles. Pour les sites acides citons, le craquage du *n*-hexane ^[17], craquage de *n*-heptane ^{[66], [72]}, l'isomérisation des xylènes ^[66], pour le site métallique la déshydrogénation des naphthènes ^{[27], [66], [76]} ou des alcanes légers ^[66]. La proportionnalité entre le TOF et le rapport des activités déshydrogénantes (A_D) et acides (A_{H^+}) existe également sur une série des mélanges intimes d'oxyde de gallium avec une HMFI (Ga+ HMFI) (**Fig I.6.a**). Sur [Ga]-Al-MFI, Montes et Giannetto en 2000 ^[72] montrent que l'activité catalytique par site acide de Brønsted (TOF) est proportionnelle à la balance entre les concentrations des galliums extra-réseaux et des sites acides (**Fig I.6.b**). L'aromatisation du propane suit un schéma bifonctionnel classique ; quelle que soit le mode de synthèse utilisé la déshydrogénation du réactif (**étape 1, Fig I.5**) est toujours, l'étape cinétiquement limitante ^{[1], [66]}.

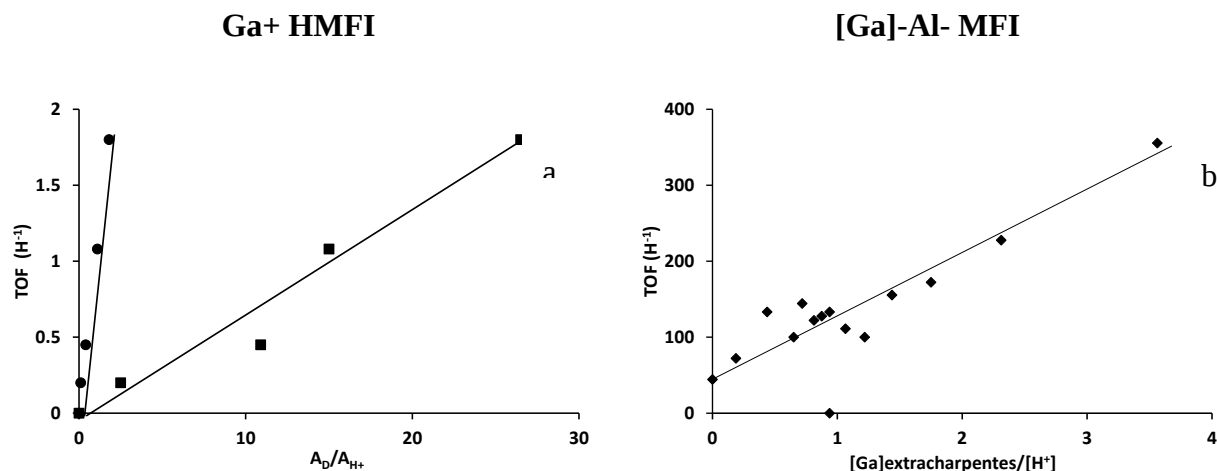


Figure I.6 Activité par site acide (TOF) en fonction a) du rapport des activités déshydrogénantes (A_D : propane (■) ou méthylcyclohexane (●)) et acides (craquage du *n*-heptane, A_{H^+})^[66], et b) du nombre de Ga extra-réseau et site protonique^[27].

5.2. Les réactions secondaires

Le méthane et l'éthane sont les principaux produits secondaires observés, la formation de ces produits se traduisant par une diminution de la production d'hydrogène. Comme c'est souvent le cas sur les catalyseurs bifonctionnels, ces produits résultent de réactions monofonctionnelles catalysées soit par les sites acides soit par les sites déshydrogénants. Ainsi les sites acides protoniques peuvent intervenir dans les étapes 1, 5, 9 et 10, la déshydrogénation étant alors remplacée par la protolyse dans l'étape 1 ou par un transfert d'hydrogène à des oléfines légères pour les autres étapes.

La modélisation cinétique reportée dans [129] montre que si le transfert d'hydrogène joue un rôle très limité, la protolyse acide du propane est responsable d'une part non négligeable du méthane formé. Les espèces Ga seraient aussi capables de catalyser la transformation du propane en méthane et éthylène et l'hydrogénolyse des monoaromatiques méthylés mais leur effet négatif essentiel vient de l'hydrogénation d'oléfines, notamment celle de l'éthylène.

Des produits secondaires lourds non désorbés du catalyseur (coke) sont aussi formés, provoquant sa désactivation. Ce coke est constitué de molécules très polyaromatiques (rapport H/C d'environ 0,4) insolubles dans les solvants, très probablement bloqués dans les canaux linéaires de la zéolithe HMFI^[66]. Toutefois, comme le démontre l'utilisation de réactions

modèles, les fonctions (déshydrogénante et acide) du catalyseur sont toutes deux affectées et de manière équivalente par la désactivation ^{[35], [40], [66], [72]}.

6. Déshydrogénation du propane

6.1. Activation du propane sur une zéolithe protonique

La zéolithe acide H-MFI peut activer à haute température le propane. Le **tableau. I.4** compare les différents mécanismes possibles de transformation de C_3H_8 : l'échange d'hydrogène (**Tableau. I.4.a**), la déshydrogénation (**Tableau. I.4.b**) et le craquage ; ce dernier pouvant conduire soit à la formation d'éthane et d'une espèce méthoxy (CH_3O^-) (**Tableau. I.4.c**), soit à CH_4 et une espèce éthoxy ($C_2H_5O^-$) (**Tableau. I.4.d**). Le craquage protolytique du propane (α -scission) est initié par une attaque du proton sur un des deux atomes de carbone donnant un cation carbonium primaire (**Tableau. I.4.c**) ou secondaire (**Tableau. I.4.d**). La formation de l'ion carbonium secondaire est bien évidemment favorisée par rapport à celle du primaire ^[3]. La décomposition de ce dernier conduit à la formation de C_2H_6 et de CH_3O^- . L'ion carbonium secondaire peut, par α -scission, soit se déshydrogéner en propène avec une production de dihydrogène, soit plus rapidement se craquer en CH_4 et $C_2H_5O^-$ et donner C_2H_4 . La rupture de la liaison C-C est quelle que soit la température $\sim 2,5$ fois plus rapide que celle de la liaison C-H ^[1]. Celle de l'ion carbonium secondaire produit CH_4 et une espèce éthoxy qui peut se désorber et donner C_2H_4 . Un mécanisme de β -scission impliquant les atomes d'oxygène de la charpente zéolithique (sites basiques de Lewis) est également possible sur un groupe propoxy ($C_3H_7O^-$) (**Tableau. I.4.e**).

Tableau I.4 Mécanismes monomoléculaires de transformation du propane sur un site de Brønsted.

	Adsorption		Complexe activé		Désorption
Echange-Transfert d'hydrogène (a)		→		→	
Déshydrogénation (b)		→		→	
Craquage protolytique d'un ion carbonium primaire (c)		→		→	
Craquage protolytique d'un ion carbonium secondaire (d)		→		→	

Tableau I.4 (suite)

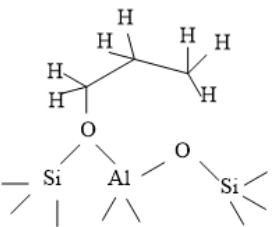
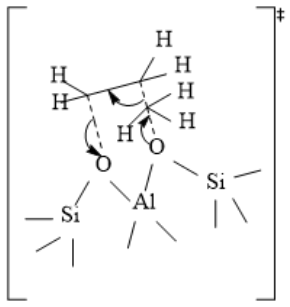
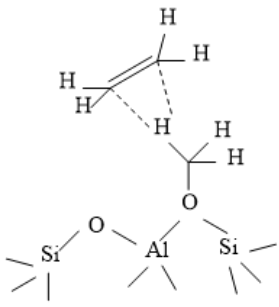
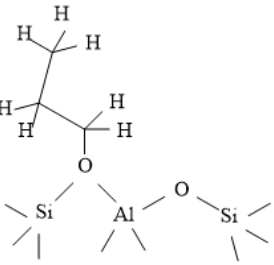
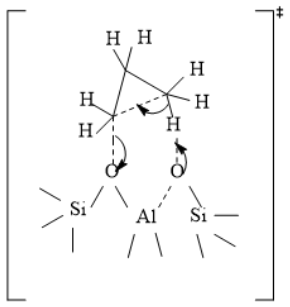
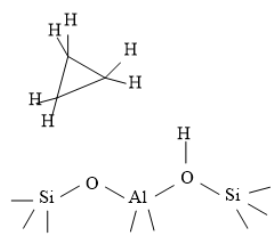
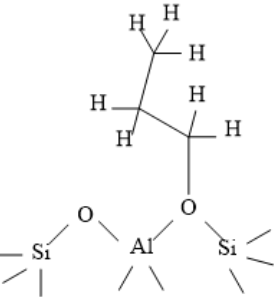
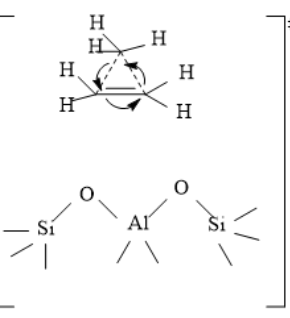
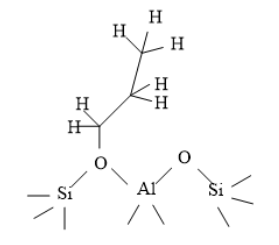
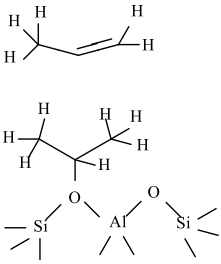
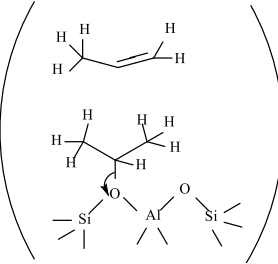
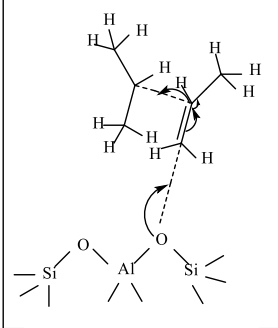
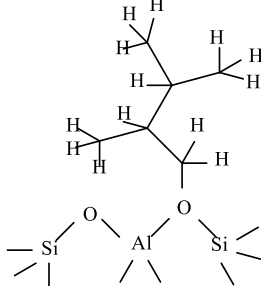
	Adsorption		Complexe activé		Désorption
Craquage par β-scission d'un ion carbenium (e)		→		→	
Formation de Cyclopropane (f)		→		→	
Isomérisation du propylène (g)		→		→	

Tableau I.5 Mécanisme bimoléculaire de dimérisation du propène

Réaction	Adsorption	Transfert	Intermédiaire	Désorption
Oligomé- -risation				

La structure de l'état de transition est composée d'un ion carbénium méthylique pris entre une molécule d'éthylène et un site acide déprotoné. Ce mécanisme illustre ainsi une double activation de l'alcane impliquant simultanément des sites acides de Brønsted (H^+) et des sites basiques de Lewis (O^{2-}) de la zéolithe. Le craquage ou la déshydrogénation du propane produit des oléfines qui peuvent s'isomériser, et/ou s'oligomériser (**Tableau. I.5**). L'isomérisation squelettale implique la formation d'un cyclopropane comme intermédiaire réactionnel (**Tableau. I.4.g**). Quant à la dimérisation, elle s'avoisine plutôt à une réaction d'alkylation d'un propylène protoné par C_3H_8 .

La formation de méthane par craquage protolytique (**Tableau. I.4.c**) et celle d'alcanes légers lors des nombreuses étapes de transfert d'hydrogène expliquent à la fois la faible sélectivité de l'aromatisation par catalyse purement acide et la très faible formation d'hydrogène. Ainsi, à $550^\circ C$, sur une zéolithe H-MFI de rapport Si/Al de 23, pour une conversion du propane de 56 %, la sélectivité en aromatiques, essentiellement des BTX est de seulement 30 %. En transformation du propène, cette zéolithe est beaucoup plus active de 2 à 3 ordres de grandeur^[3]. L'activation protolytique du propane par catalyse acide est donc l'étape cinétiquement limitante de l'aromatisation des alcanes légers. Il paraît donc nécessaire d'augmenter l'activité déshydrogénante du catalyseur par l'ajout d'un métal. La présence d'un métal déshydrogénant va limiter les réactions de transfert d'hydrogène augmentant ainsi la production d'hydrogène et limitant alors la formation de coke.

6.2. Activation du propane par les cations gallium extra réseau

Les performances des gallosilicates vont dépendre des traitements thermiques ^{[35], [76]}: i) au fur et à mesure des régénérations de [Ga]-MFI ^[18] ou d'un mélange physique de GAPSO-11-H-ZSM-5 (50/50) ^[27] leurs rendements en aromatiques vont augmenter, ii) une simple calcination à haute température (>700°C) de [Ga]-MFI s'avère bénéfique ^[35]. Ce gain d'activité est dû à l'extraction du gallium lors du traitement thermique (calcination ou combustion du coke). Gianetto et al. en 1993 ^[35] ont démontré que la température de calcination (T_{cal}) affecte le degré de dégallation et par conséquent l'activité catalytique : [Ga]-MFI calciné à 750°C est plus actif qu'après une calcination à 530°C. Le bénéfice de la dégallation sur l'activité catalytique doit être cependant nuancé, il va dépendre du rapport Si/Ga du catalyseur de départ. En 2002 Nishi et al ^[76] ont montré que pour une augmentation de la température de calcination de 550°C à 720°C la conversion du propane est divisée par 3 pour un rapport Si/Ga de 12,5 tandis que pour un rapport Si/Ga de 80 elle est multipliée par 3. Soulignons qu'une dégallation trop poussée peut entraîner un effondrement de la structure poreuse, rendant alors inactif le catalyseur ^[76].

6.3. Mécanismes de déshydrogénation des sites bifonctionnels

S'il n'y a aucun doute que les espèces gallium jouent un rôle essentiel en aromatisation du propane, il n'y a pas de consensus sur la structure et le degré d'oxydation des sites déshydrogénants (**Tableau. I.6**). Rodrigues et al ^{[98], [101]} sont les seuls à proposer un mécanisme monofonctionnel de déshydrogénation du propane, les autres auteurs proposent un système catalytique plus complexe de type « bi-sites » avec la participation soit d'un monohydrure de gallium $[GaH]^2+$, soit d'un dihydrure $[GaH_2]^+$ (**Figure. I.7**)

Tableau I.6 Liste des différentes espèces actives proposées dans la déshydrogénation du propane

	Voie alkyle				Voie Carbenium
	Ga^+	GaO^+ + $[H]^+$	$[GaH_2]^+$ + $[H]$ « Si/Al élevée »	$[GaH]^2+$ + $[H]$ « Si/Al faible »	H^+ + GaH^+
Pays/[ref]/année	BR/[98]/ 2011 BR/[101]/2012	US/[43]/1994 IN/[69]/1997 RU/[78]/2003 NL/[84]/2005 NL/[91]/2006 CN/[102]/2015 SA/[104]/2015	NL/[130]/2000 BR/[87]/2005 US/[97]/2010	NL/[92]/2006 US/[94]/2007 US/[97]/2010	CA/[19]/1990 US/[32]/1992 US/[117]/1993 US/[65]/1996

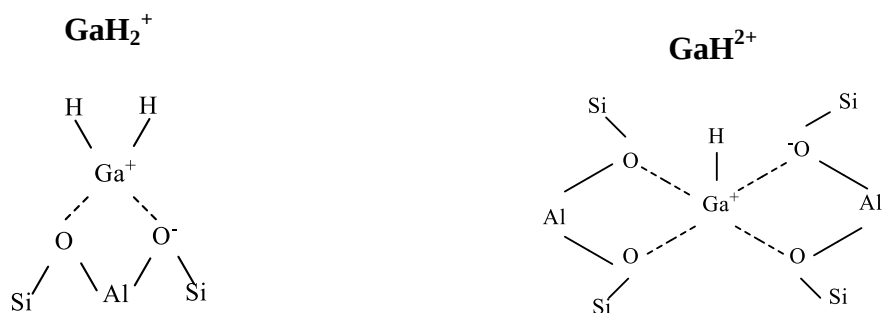


Figure I.7 di et monohydrure de gallium

La présence de $[\text{GaH}]^{2+}$ et $[\text{GaH}_2]^+$ dépend évidemment des teneurs en gallium et aluminium. Un faible pourcentage de Ga et un faible rapport Si/Al, favorisent la formation du monohydrure de gallium^{[88], [92], [94], [97]}.

La présence de sites protoniques proches des ions gallium engendre un effet de synergie sur la réaction de déshydrogénation^[15]: i) sur la zéolithe imprégnée au gallium (GaHMF), le propane se déshydrogène 200 fois plus rapidement que sur le même catalyseur dépourvu de site acide (GaNaMFI); ii) l'échange au sodium de GaHMF diminue 180 fois son activité déshydrogénante tandis que l'échange protonique de GaNaMFI augmente 150 fois son activité^[131]. Les deux explications possibles sont : (hypothèse 1) - les espèces gallium augmentent la vitesse de déshydrogénation du propane sur les sites protoniques ; (hypothèse 2)- les sites protoniques favorisent la déshydrogénation du propane sur les espèces gallium.

Hypothèse 1- « voie carbénium »^{[19], [32], [65], [117]} : sur H-MFI et Ga-H-MFI, les vitesses d'activation de la liaison C-H sont identiques ($2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Par contre la transformation du propane est 3 fois plus rapide sur le catalyseur bifonctionnel^[65]. D'après Iglésia^[32], l'activation du propane commence sur les sites acides de Brønsted via la formation d'un ion carbénium. Sa décomposition plus particulièrement la recombinaison de l'hydruure formé lors de la décomposition de l'ion carbénium avec un proton de la zéolithe serait l'étape cinétiquement limitante (**Tableau. I.4.b**). La désorption de H_2 relativement lente sur une zéolithe protonique serait alors accélérer en présence de Ga. Ce mécanisme de désorption du dihydrogène sur les sites métalliques implique d'une part une migration de l'hydruure vers le métal et aussi une proximité forte avec les protons de la zéolithe.

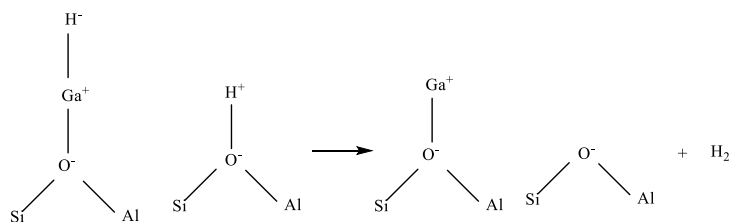


Figure I.8 « back spillover » des adatoms de H. ^[32]

Cette migration–recombinaison des adatoms d’hydrogène (H^- , H^+ , équation X) a amené Iglésia à parler de « back spillover » (**Fig. I.8**).

Hypothèse 2 – « voie alkyle » ^{[92], [94], [101], [130], [132]}: Au même moment au début des années 1990, Mériaudeau et al ^[23] suggèrent que l’activation du propane se fait non pas sur les sites de Brønsted mais directement sur le gallium (« voie alkyle ») (**étape 1, Fig. I.9**), l’alkyle va ensuite s’échanger avec le proton de la zéolithe (**étape 2, Fig. I.9**), H^+ se recombinant alors avec H^- pour donner H_2 (**étape 3**) et le propanoate se décompose en propène régénérant ainsi le site de Brønsted (**étape 4**). Ce mécanisme d’échange cationique implique deux cycles catalytiques connectés, ce qui sous-entend, aussi une très forte intimité entre les deux fonctions.

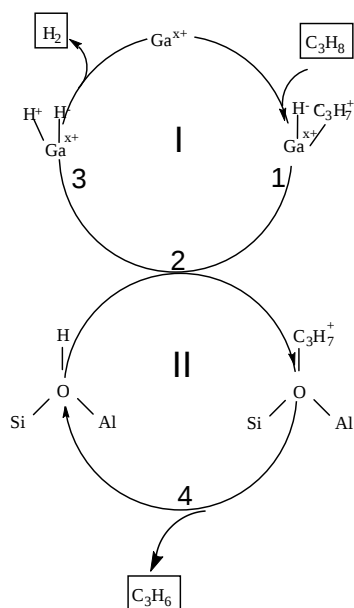


Figure I.9 Déshydrogénation du propane par un mécanisme impliquant un échange cationique.

Initialement, pour Mériaudeau *et al* l'espèce active était $\text{Ga}^{x+}\text{-O}^{2-}\text{-Ga}^{x+}$ [131], puis ils ont commencé à parler d'une espèce d'hydruure de gallium $[\text{Ga}^{x+}\text{-H}]$ [133]. Ces espèces ont été mises en évidence sur Ga_2O_3 par l'adsorption de H_2/D_2 suivie par la spectroscopie infrarouge. Deux bandes apparaissent après adsorption d' H_2 et qui sont à 3640 et 2020 cm^{-1} , et quand H_2 est remplacé par D_2 , ces deux bandes se déplacent vers 2680 et 1450 cm^{-1} . La première est attribuée aux groupes hydroxyles alors que la deuxième est attribuée à des espèces d'hydruure de gallium $[\text{Ga}^{x+}\text{H}^-]$. En plus, Meitzner et al en 1993 [37] ont prouvé par la spectroscopie EXAFS *in situ* que le site actif est sous forme GaH_x .

Dans les deux voies « alkyle » et « carbenium », le mécanisme de déshydrogénation met en jeu de manière concerté ou successive un site protonique et un site métallique ou inversement un site métallique et un site protonique. La déshydrogénation du propane se produit alors sur un « bi-sites ». La complexité de la fonction déshydrogénante (bi-sites) des catalyseurs d'aromatisation rend très difficile, voire impossible, la quantification des espèces actives correspondantes par les moyens physicochimiques classiques (adsorption de molécules sondes). C'est pourquoi des réactions modèles de déshydrogénation mises en œuvre dans les conditions de l'aromatisation sont généralement choisies pour caractériser la fonction déshydrogénante des catalyseurs utilisés [76], [102].

Il est aussi possible de voir la nature du « bi-sites » comme un couple acide de Lewis, le cation gallium) et base de Lewis (oxygène de la charpente zéolithique). Cette paire acide-base est capable de polariser et rompre la liaison covalente C-H.

Vu la complexité d'un système bi-sites, les calculs théoriques vont permettre d'identifier le mécanisme de déshydrogénation le plus vraisemblable. Les calculs théoriques se sont principalement limités à l'alcane le plus simple : l'éthane [88], [92], [94], [97], [132], et aux hydruures de gallium $[\text{GaH}_2]^+$ et $[\text{GaH}]^{2+}$ (**Fig. I.7**). Les calculs DFT confirment que les ions gallyls $(\text{GaO})^+$ ont une activité limitée en déshydrogénation des alcanes [90], [130].

Pour la voie « alkyle », Frash et van Santen [130] proposent un mécanisme en trois étapes (**Fig. I.10**), (i) activation de la liaison C-H avec participation des sites basiques de la zéolithe conduisant à la formation d'un site acide de Brønsted et d'une espèce instable : $\text{H}_2\text{Ga-C}_2\text{H}_5$; ii) puis désorption du dihydrogène moléculaire via la recombinaison entre un site protonique et un hydruure lié au gallium; iii) décomposition du complexe activé en alcène et

régénération du site catalytique. La déshydrogénation du propane par la seconde voie (**Fig. I.11**) met en jeu seulement deux étapes : formation de l'ion carbénium et d'un hydrure qui se décompose en H₂ et éthylène. L'énergie d'activation pour la première étape (372 kJ/mol) est très élevée et presque 1,5 supérieure à la seconde (237 kJ/mol). Au vu des E_a impliquées dans les deux mécanismes, la voie alkyle apparaît la plus probable.

Les mécanismes des voies « carbenium » et « alkyle » mettant en jeu avec [GaH]²⁺ sont beaucoup plus complexes qu'avec [GaH₂]⁺ (**Figures. I.10, I.11, I.12 et I.13**). Cela est en partie dû aux étapes de décomposition/reformation via la rupture/formation de liaisons ioniques Ga-O. La voie alkyle apparaît plus facile que la voie carbénium, néanmoins l'élimination de l'éthène à partir de l'intermédiaire [HGaC₂H₅]⁺Z⁻ semble plus que limitée en raison d'une énergie d'activation très élevée (237 kJ/mol).

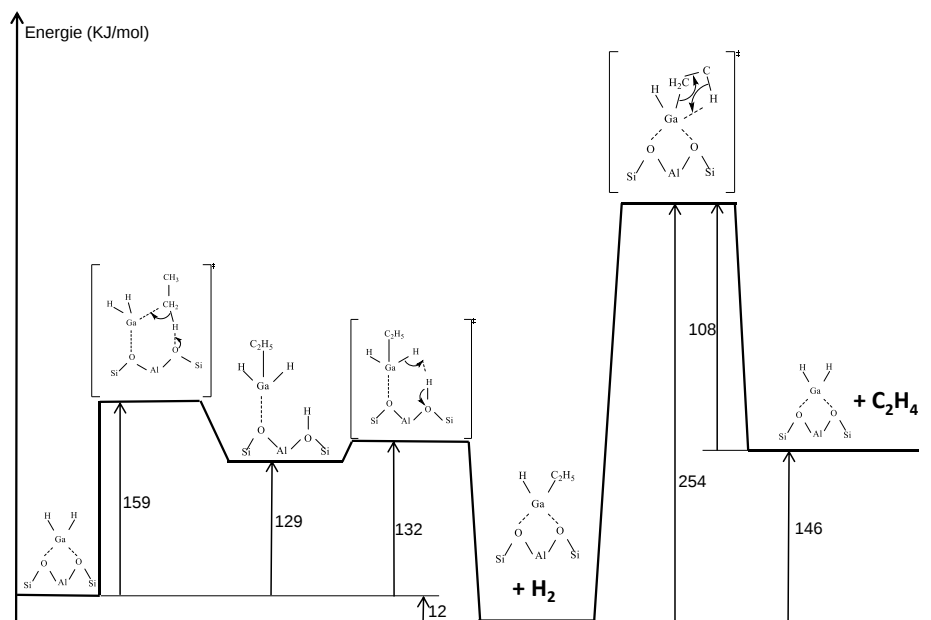


Figure I.10 Enthalpie des intermédiaires et des états de transition impliqués dans la déshydrogénation de l'éthane par « voie alkyle » sur [GaH₂]⁺. Adaptée de ^[130]

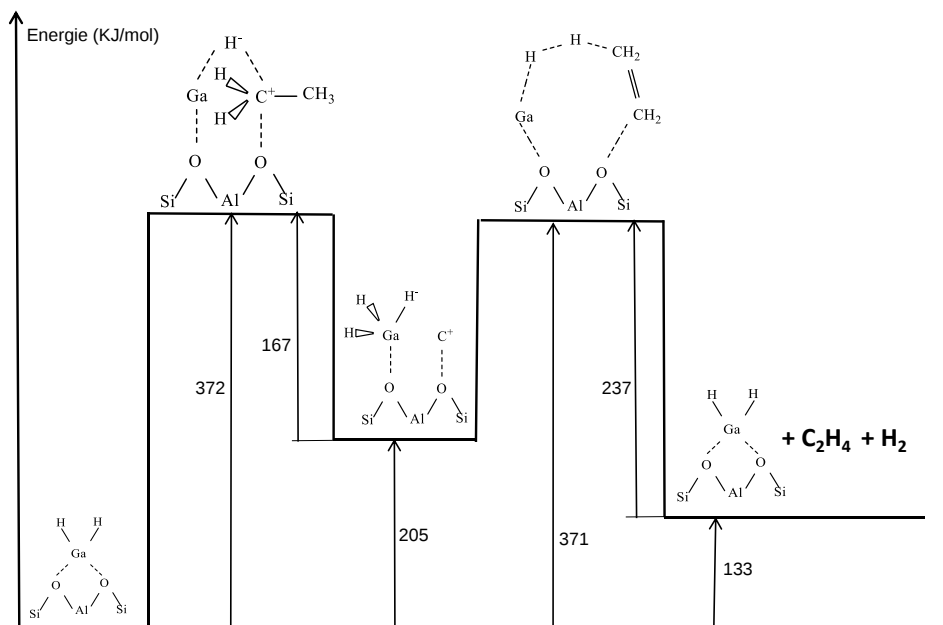


Figure I.11 Enthalpie des intermédiaires et des états de transition impliqués dans la déshydrogénation de l'éthane par « voie carbenium » sur $[\text{GaH}_2]^+$. Adaptée de ^[130].

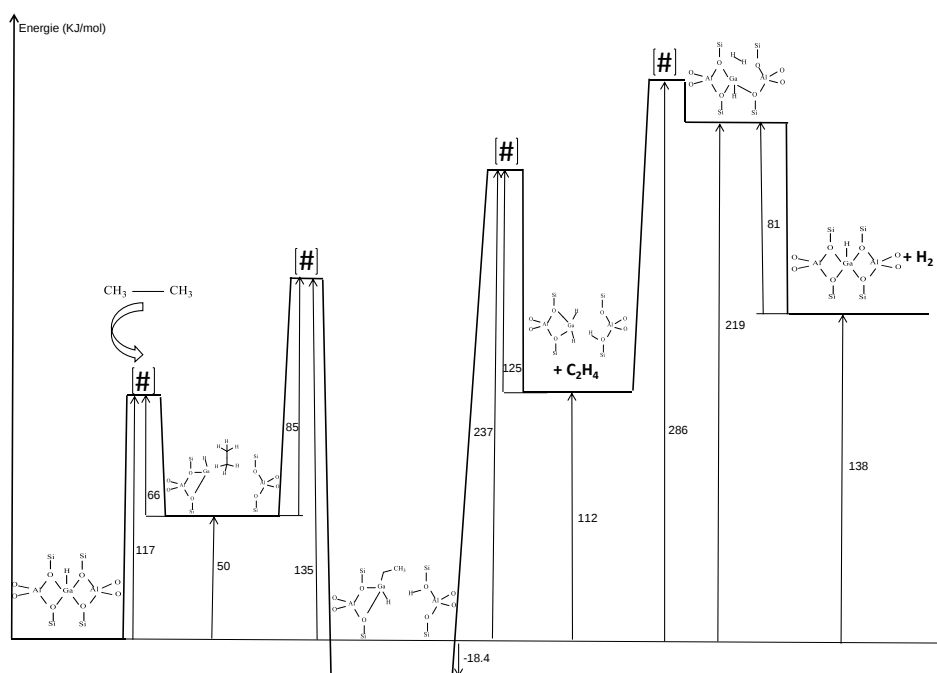


Figure I.12 Enthalpie des intermédiaires et des états de transition impliqués dans la déshydrogénation de l'éthane par « voie alkyle » sur $[\text{GaH}_2]^+$. Adaptée de ^[94].

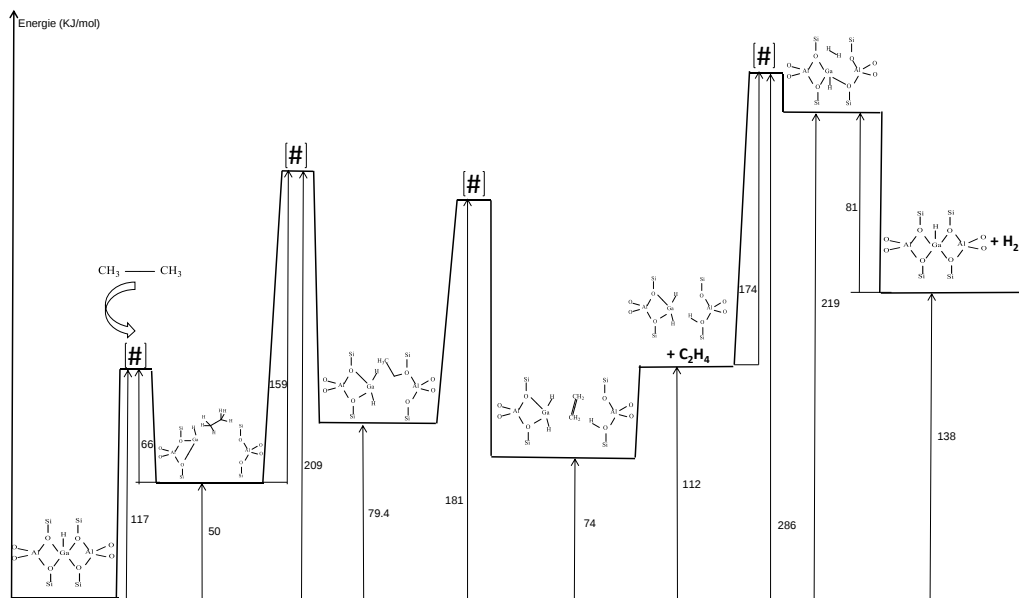


Figure I.13 Enthalpie des intermédiaires et des états de transition impliqués dans la déshydrogénation de l'éthane par « voie carbenium » sur $[\text{GaH}_2]^+$. Adaptée de ^[94].

7. Influence de l'ajout d'une porosité secondaire sur les performances catalytiques des zéolithes

Les propriétés structurales et/ou texturales jouent un rôle important dans l'activité catalytique et dans la désactivation des zéolithes. Une modification de ces propriétés conduit inévitablement à un changement dans les performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité). L'introduction de mésopores dans des zéolithes a pour objectif d'améliorer le transport de matière des réactifs, des produits, voire des intermédiaires réactionnels, entre la surface externe de la cristallite et les sites actifs (localisés dans les micropores). La présence des mésopores intracristallins réduit considérablement les problèmes de limitations diffusionnelles, notamment en diminuant la longueur du chemin de diffusion dans les micropores.

Cette accessibilité accrue améliore évidemment l'activité des sites protoniques mais aussi leur résistance à la désactivation par le coke. Cette augmentation de la durée de vie est attribuée à l'amélioration du transfert de masse des produits, voire des précurseurs de coke, vers la surface externe ^{[100], [104]}. De plus les matériaux hiérarchisés semblent présenter une plus grande tolérance au cokage puisqu'une plus grande quantité de coke est nécessaire pour les désactiver ^[100]. Cette

résistance peut être liée soit à une nature, soit à une localisation des molécules de coke différentes entre les matériaux purement microporeux et hiérarchisés.

La présence de mésopores intracristallins est bénéfique pour l'aromatization du propane. L'amélioration des activités catalytiques est attribuée à une meilleure pénétration des nitrates de gallium hydratés dans le cristal de la zéolithe et d'une meilleure diffusion de Ga_2O lors du prétraitement sous hydrogène. Ces effets combinés aboutissent à la formation d'un plus grand nombre d'espèces actives (hydrure de gallium) et à une meilleure distribution (dispersion). Les auteurs ne mentionnent rien concernant un éventuel gain sur la stabilité.

8. Conclusion

L'aromatization du propane, procédé catalytique développé il y a quarante ans, fonctionne avec des zéolithes ZSM-5 dopées avec du gallium. La réaction se produit suivant une catalyse bifonctionnelle nécessitant d'une part un site déshydrogénant et d'autre part des sites acides pour les réactions d'oligomérisation et de cyclisation. Le schéma réactionnel est de type successif avec une étape cinétiquement limitante qui est la déshydrogénation de l'alcane, voire du cycloalcane. Ce site déshydrogénant est de type « bi-sites », il est constitué en partie de mono- ou de dihydrure de gallium ; la présence de $[\text{GaH}]^{2+}$ et $[\text{GaH}_2]^+$ est dépendant du rapport Si/Al de la zéolithe et de la teneur en Ga. Par contre, pour que ce type de site puisse fonctionner il est impératif que le cation gallium et les sites protoniques soient proches. La déshydrogénation peut se faire selon deux chemins : une voie dite « alkyle » avec rupture de la liaison C-H sur le cation gallium ou une voie « carbenium » avec formation d'un carbocation secondaire sur un site de Brønsted ; la chimie théorique montre que l'activation du propane sur le cation gallium est plus favorable que sur le site acide.

Il est à souligner que les performances catalytiques sont quasi indépendantes du mode d'introduction du gallium dans la zéolithe ZSM-5: mélange mécanique de poudre, échange cationique, dépôt chimique, etc. Le site catalytique de déshydrogénation se forme « *in situ* » lors du prétraitement. Ce phénomène peu commun est dû en partie à la mobilité des espèces de gallium, ce qui laisse à penser qu'une amélioration de la diffusion de ces espèces pourrait être une des voies d'amélioration de ce procédé catalytique ; cette option a jusqu'à ce jour été peu étudiée.

Une meilleure diffusion au sein d'un réseau zéolithique est également bénéfique pour la stabilité du catalyseur puisqu' elle limite la formation du coke, d'autant plus que la désactivation par le coke est un des problèmes majeurs du procédé. Un des moyens les plus simples pour améliorer la diffusion dans une zéolithe consiste à créer un réseau mesoporeux interconnecté au réseau microporeux, par des traitements basiques; ce type de traitement permet de préserver l'acidité de la zéolithe.

L'objectif de cette thèse est d'évaluer l'impact de la hiérarchisation de la zéolithe HZSM-5 via des traitements basiques sur les performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité) en aromatisation du propane. Une étude plus approfondie des catalyseurs désactivés (nature, toxicité du coke, acidité et volume poreux résiduels) permettra également de comprendre le fonctionnement du catalyseur.

Références

- [1] M. Guisnet, N. S. Gnep, F. Alario, « Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 89, n° 1, p. 1-30, sept. 1992.
- [2] A. Bhan et W. Nicholas Delgass, « Propane Aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 Catalysts », *Catal. Rev.*, vol. 50, n° 1, p. 19-151, févr. 2008.
- [3] C. Marcilly, *Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry*. Paris, France: Editions Technip, 2006.
- [4] M. S. Scurrrell, « Factors affecting the selectivity of the aromatization of light alkanes on modified ZSM-5 catalysts », *Appl. Catal.*, vol. 41, n° Supplement C, p. 89-98, juill. 1988.
- [5] F. Bauer, W.-H. Chen, Q. Zhao, A. Freyer, S.-B. Liu, « Improvement of coke-induced selectivation of H-ZSM-5 during xylene isomerization », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 47, n° 1, p. 67-77, sept. 2001.
- [6] F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, J.-P. Gilson, « 2D-COS IR study of coking in xylene isomerisation on H-MFI zeolite », *Tribute Jean-Claude Lavalley*, vol. 70, n° 1, p. 227-241, oct. 2001.
- [7] P. Sazama, « FTIR and Al MAS NMR analysis of the effect of framework Al- and Si-defects in micro- and micro-mesoporous H-ZSM-5 on conversion of methanol to hydrocarbons », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 143, n° 1, p. 87-96, août 2011.
- [8] H.-G. Jang, H.-K. Min, J. K. Lee, S. B. Hong, et G. Seo, « SAPO-34 and ZSM-5 nanocrystals' size effects on their catalysis of methanol-to-olefin reactions », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 437, n° Supplement C, p. 120-130, sept. 2012.
- [9] M. Guisnet et F. Ramôa Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. Les Ulis: EDP Sciences, 2006.
- [10] G. Giannetto, R. Monque, et R. Galiasso, « Transformation of LPG into Aromatic Hydrocarbons and Hydrogen over Zeolite Catalysts », *Catal. Rev.*, vol. 36, n° 2, p. 271-304, mai 1994.
- [11] G. Caeiro *et al.*, « Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 255, n° 1-2, p. 131-158, août 2006.
- [12] A. Bhan, W. Nicholas Delgass, « Propane Aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 Catalysts », *Catal. Rev.*, vol. 50, n° 1, p. 19-151, févr. 2008.
- [13] H. Kitagawa, Y. Sendoda, Y. Ono, « Transformation of propane into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites », *J. Catal.*, vol. 101, n° 1, p. 12-18, sept. 1986.
- [14] N. S. Gnep, J. Y. Doyement, et M. Guisnet, « Role of gallium species on the dehydrocyclodimerization of propane on ZSM5 catalysts », *J. Mol. Catal.*, vol. 45, n° 3, p. 281-284, mai 1988.
- [15] N. S. Gnep, J. Y. Doyemet, A. M. Seco, F. R. Ribeiro, M. Guisnet, « Conversion of light alkanes to aromatic hydrocarbons: II. Role of gallium species in propane transformation on GaZSM5 catalysts », *Appl. Catal.*, vol. 43, n° 1, p. 155-166, 1988.
- [16] N. S. Gnep, J. Y. Doyemet, M. Guisnet, « Conversion of Light Alkanes Into Aromatic Hydrocarbons. 3. Aromatization of Propane and Propene on Mixtures of HZSM5 and of Ga₂O₃ », *Zeolites Catal. Sorbents Deterg. Build.*, vol. 46, p. 153-162, janv. 1989.
- [17] J. Kanai et N. Kawata, « Aromatization of *n*-hexane over galloaluminosilicate and gallosilicate », *Appl. Catal.*, vol. 55, n° 1, p. 115-122, nov. 1989.

- [18] A. Y. Khodakov L.M. Kustov, T.N. Bondarenko, A.A. Dergachev, V.B. Kazansky, Kh. M. Minachev., « Investigation of the different states of gallium in crystalline gallosilicates with pentasil structure and their role in propane aromatization », *Zeolites*, vol. 10, n° 6, p. 603–607, 1990.
- [19] J. Yao, R. le van Mao, L. Dufresne, « Conversion of n-butane into BTX aromatics on new hybrid catalysts », *Appl. Catal.*, vol. 65, n° 2, p. 175-188, oct. 1990.
- [20] G. L. Price, V. Kanazirev, « Ga₂O₃/HZSM-5 propane aromatization catalysts: Formation of active centers via solid-state reaction », *J. Catal.*, vol. 126, n° 1, p. 267–278, 1990.
- [21] R. Le Van Mao, J. Yao, B. Sjiariel, « Aromatization of n-butane over new LD-HBS catalysts. Effect of the gallium oxide support », *Catal. Lett.*, vol. 6, n° 1, p. 23–32, 1990.
- [22] V. Kanazirev, G. L. Price, K. M. Dooley, « Enhancement in propane aromatization with Ga₂O₃/HZSM-5 catalysts », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 9, p. 712–713, 1990.
- [23] P. Meriaudeau, C. Naccache, « The role of Ga₂O₃ and proton acidity on the dehydrogenating activity of Ga₂O₃-HZSM-5 catalysts: evidence of a bifunctional mechanism », *J. Mol. Catal.*, vol. 59, n° 3, p. L31-L36, avr. 1990.
- [24] P. Meriaudeau, C. Naccache, « H-ZSM-5 supported Ga₂O₃ dehydrocyclisation catalysts Infrared spectroscopic evidence of gallium oxide surface mobility », *Appl. Catal.*, vol. 73, n° 1, p. L13–L18, 1991.
- [25] P. Schulz et M. Baerns, « Aromatization of ethane over gallium-promoted H-ZSM-5 catalysts », *Appl. Catal.*, vol. 78, n° 1, p. 15-29, oct. 1991.
- [26] J. F. Joly, H. Ajot, E. Merlen, F. Raatz, F. Alario, « Parameters affecting the dispersion of the gallium phase of gallium H-MFI aromatization catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 79, n° 2, p. 249-263, décembre 1991.
- [27] C. R. Bayense, A. J. H. P. van der Pol, et J. H. C. van Hooff, « Aromatization of propane over MFI-gallosilicates », *Appl. Catal.*, vol. 72, n° 1, p. 81-98, mai 1991.
- [28] G. L. Price, V. Kanazirev, « The oxidation state of Ga in Ga/ZSM-5 light paraffin aromatization catalysts », *J. Mol. Catal.*, vol. 66, n° 1, p. 115-120, mai 1991.
- [29] V. Kanazirev, R. Piffer, et H. Förster, « FTIR spectroscopic evidence for a key role of hydrogen in creating an active state of Ga₂O₃/HZSM-5 mixed catalysts », *J. Mol. Catal.*, vol. 69, n° 2, p. L15-L18, oct. 1991.
- [30] G. Buckles, G. J. Hutchings, et C. D. Williams, « Aromatization of propane over Ga/H-ZSM-5: An explanation of the synergy observed between Ga³⁺ and H⁺ », *Catal. Lett.*, vol. 11, n° 1, p. 89–93, 1991.
- [31] G. Buckles, G. J. Hutchings, et C. D. Williams, « Propane conversion over zeolite catalysts: Comments on the role of Ga », *Catal. Lett.*, vol. 8, n° 2, p. 115–123, 1991.
- [32] E. Iglesia, J. E. Baumgartner, et G. L. Price, « Kinetic coupling and hydrogen surface fugacities in heterogeneous catalysis: I. Alkane reactions on Te/NaX, H-ZSM5, and Ga/H-ZSM5 », *J. Catal.*, vol. 134, n° 2, p. 549-571, avr. 1992.
- [33] A. Y. Stakheev, A. Y. Khodakov, L. M. Kustov, V. B. Kazansky, et K. M. Minachev, « Localization of polyvalent cations in pentasil catalysts modified by metal oxides », *Zeolites*, vol. 12, n° 7, p. 866-869, sept. 1992.
- [34] K. M. Dooley, C. Chang, G. L. Price, « Effects of pretreatments on state of gallium and aromatization activity of gallium/ZSM-5 catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 84, n° 1, p. 17-30, mai 1992.
- [35] G. Giannetto, G. Leon, J. Papa, R. Monque, R. Galiasso, et Z. Gabelica, « Preparation of acidic or bifunctional catalysts by means of straightforward calcination of as-synthesized [Ga]-ZSM-5 zeolites obtained from alkali-free media. Propane aromatization », *Catal. Lett.*, vol. 22, n° 4, p. 381–386, 1993.

- [36] S. Jia, S. Wu, Z. Meng, « Study on the active center of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 103, n° 2, p. 259-268, sept. 1993.
- [37] G. D. Meitzner, E. Iglesia, J. E. Baumgartner, E. S. Huang, « The Chemical State of Gallium in Working Alkane Dehydrocyclodimerization Catalysts. In situ Gallium K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy », *J. Catal.*, vol. 140, n° 1, p. 209-225, mars 1993.
- [38] K. M. Dooley, C. Chang, V. Kanazirev, G. L. Price, « Pretreatment Effects on Active State and Aromatization Activity of Ga/ZSM-5 Catalysts », *New Front. Catal. - Proc. 10th Int. Congr. Catal. Bp. 19-24 July 1992*, vol. 75, p. 2415-2418, janv. 1993.
- [39] P. Meriaudeau, S. B. A. Hamid, C. Naccache, « Propane Conversion on Ga-HZSM-5: Effect of Aging on the Dehydrogenating and Acid Functions Using Pyridine as an IR Probe », *J. Catal.*, vol. 139, n° 2, p. 679-682, févr. 1993.
- [40] M. Barre, N. S. Gnep, P. Magnoux, S. Sansare, V. R. Choudhary, et M. Guisnet, « $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM5}$ propane aromatization catalysts. Influence of the hydrogen pretreatment on the acid and redox functions », *Catal. Lett.*, vol. 21, n° 3-4, p. 275-281, 1993.
- [41] E. Iglesia, J. E. Baumgartner, « Hydrogen transfer and activation of propane and methane on ZSM5-based catalysts », *Catal. Lett.*, vol. 21, n° 1, p. 55-70, 1993.
- [42] R. Carli, C. L. Bianchi, R. Giannantonio, V. Ragaini, « Low temperature reduction of gallium in a $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ catalyst », *J. Mol. Catal.*, vol. 83, n° 3, p. 379-389, 1993.
- [43] B. S. Kwak, W. M. H. Sachtler, « Effect of Ga/Proton Balance in Ga/HZSM-5 Catalysts on C_3 Conversion to Aromatics », *J. Catal.*, vol. 145, n° 2, p. 456-463, févr. 1994.
- [44] E. G. Derouane, S. B. Abdul Hamid, I. I. Ivanova, N. Blom, P.-E. Højlund-Nielsen, « Thermodynamic and mechanistic studies of initial stages in propane aromatisation over Ga-modified H-ZSM-5 catalysts », *J. Mol. Catal.*, vol. 86, n° 1, p. 371-400, janv. 1994.
- [45] G. Buckles, G. J. Hutchings, « Evidence for the reversible formation of a catalytic active site for propane aromatization for $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$ », *Catal. Lett.*, vol. 27, n° 3, p. 361-367, 1994.
- [46] S. B. A. Hamid, E. G. Derouane, P. Mériaudeau, C. Naccache, « Ageing of Ga/H-MFI(Si,Al) propane aromatisation catalysts », *Catal. Deactiv. 1994*, vol. 88, p. 183-190, janv. 1994.
- [47] S. B. A. Hamid, E. G. Derouane, G. Demortier, J. Riga, M. A. Yarmo, « State, activation, and migration of gallium in Ga H-MFI(Si,Al) propane aromatization catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 108, n° 1, p. 85-96, janv. 1994.
- [48] M. Guisnet, D. Lukyanov, « 4.2 Aromatization of Short Chain Alkanes on Ga MFI Catalysts », *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 90, p. 367-378, 1994.
- [49] S. B. Abdul Hamid, E. G. Derouane, P. Mériaudeau, C. Naccache, M. A. Yarmo, « Effect of temperature on propane aromatisation by Ga/H-MFI(Si, Al) catalysts », *Zeolites Relat. Microporous Mater. State Art 1994 - Proc. 10th Int. Zeolite Conf. Garm.-Partenkirch. Ger. 17-22 July 1994*, vol. 84, p. 2335-2344, janv. 1994.
- [50] O. P. Keipert, M. Baerns, « Interaction of $\text{C}_2\text{-C}_6$ Hydrocarbons with Surfaces of H-ZSM-5 and Ga-H-ZSM-5 Zeolites », *Zeolites Relat. Microporous Mater. State Art 1994 - Proc. 10th Int. Zeolite Conf. Garm.-Partenkirch. Ger. 17-22 July 1994*, vol. 84, p. 1757-1764, janv. 1994.
- [51] D. B. Lukyanov, N. S. Gnep, M. R. Guisnet, « Kinetic modeling of ethene and propene aromatization over HZSM-5 and GaHZSM-5 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, n° 2, p. 223-234, 1994.

- [52] G. Buckles, G. J. Hutchings, C. D. Williams, « Aromatization of propane over Ga/H-ZSM-5: An explanation of the synergy observed between Ga^{3+} and H^+ », *Catal. Lett.*, vol. 11, n° 1, p. 89–93, 1991.
- [53] O. P. Keipert, D. Wolf, P. Schulz, M. Baerns, « Kinetics of ethane aromatization over a gallium-doped H-ZSM-5 catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 131, n° 2, p. 347-365, oct. 1995.
- [54] G. J. Buckles, G. J. Hutchings, « Conversion of propane Using H-ZSM-5 and Ga H-ZSM-5 in the Presence of Ga-H-ZSM-5 in the Presence of Co-feed Nitric Oxide, Oxygen, and Hydrogen », *J. Catal.*, vol. 151, n° 1, p. 33-43, janv. 1995.
- [55] P. Meriaudeau, C. Naccache, « Further Evidence on the Change of Acid Properties of H-ZSM-5 by Ga and Pt », *J. Catal.*, vol. 157, n° 2, p. 283-288, déc. 1995.
- [56] C.-S. Chang, M.-D. Lee, « Effects of hydrogen pretreatment on the acidic and catalytic properties of gallium-supported H-ZSM-5 in *n*-hexane aromatization », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 123, n° 1, p. 7-21, mars 1995.
- [57] G. J. Buckles, G. J. Hutchings, « Aromatisation of propane over Ga/H-ZSM-5: comments on the activation of propane », *Gallium-Loaded Zeolites Relat. Syst.*, vol. 31, n° 3, p. 233-246, déc. 1996.
- [58] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, C. Sivadinarayana, P. Devadas, S. D. Sansare, M. Guisnet, « H-Gallosilicate (MFI) Propane Aromatization Catalyst: Influence of Si/Ga Ratio on Acidity, Activity and Deactivation Due to Coking », *J. Catal.*, vol. 158, n° 1, p. 34-50, janv. 1996.
- [59] V. R. Choudhary, C. Sivadinarayana, A. K. Kinage, P. Devadas, M. Guisnet, « H-Gallosilicate (MFI) propane aromatization catalyst Influence of calcination temperature on acidity, activity and deactivation due to coking », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 136, n° 2, p. 125-142, mars 1996.
- [60] B. W. L. Southward, R. J. Nash, C. T. O'Connor, « In-situ DRIFTS studies of the activation of Ga/H-ZSM-5 catalysts for the aromatization of propane », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 135, n° 1, p. 177-191, février 1996.
- [61] R. Carli, V. Ragaini, « Catalytic activity of a mechanically mixed $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-MFI}$ catalyst under distance preservative conditions », *Gallium-Loaded Zeolites Relat. Syst.*, vol. 31, n° 3, p. 257-264, déc. 1996.
- [62] S. B. Abdul Hamid, E. G. Derouane, P. Mériaudeau, C. Naccache, « Effect of reductive and oxidative atmospheres on the propane aromatisation activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5 catalysts », *Gallium-Loaded Zeolites Relat. Syst.*, vol. 31, n° 3, p. 327-334, déc. 1996.
- [63] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, C. Sivadinarayana, M. Guisnet, « Pulse Reaction Studies on Variations of Initial Activity/Selectivity of O_2 and H_2 Pretreated Ga-Modified ZSM-5 Type Zeolite Catalysts in Propane Aromatization », *J. Catal.*, vol. 158, n° 1, p. 23-33, janv. 1996.
- [64] P. Meriaudeau, J. F. Dutel, « Interaction of propane with H-ZSM-5 and Ga/H-ZSM-5 as studied by IR spectroscopy », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 108, n° 1, p. L1–L3, 1996.
- [65] J. A. Biscardi, E. Iglesia, « Structure and function of metal cations in light alkane reactions catalyzed by modified H-ZSM5 », *Gallium-Loaded Zeolites Relat. Syst.*, vol. 31, n° 3, p. 207-231, déc. 1996.
- [66] M. Guisnet et N. S. Gnep, « Aromatization of propane over GaHMFIs catalysts. Reaction scheme, nature of the dehydrogenating species and mode of coke formation », *Gallium-Loaded Zeolites Relat. Syst.*, vol. 31, n° 3, p. 275-292, déc. 1996.
- [67] R. J. Nash, M. E. Dry, C. T. O'Connor, « Aromatization of 1-hexene and 1-octene by gallium/H-ZSM-5 catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 134, n° 2, p. 285-297, janv. 1996.
- [68] V. R. Choudhary, P. Devadas, A. K. Kinage, M. Guisnet, « H.Na-Gallosilicate (MFI) propane aromatization catalyst: Influence of H^+ exchange on acidity, activity, and deactivation due to coking », *Zeolites*, vol. 18, n° 2, p. 188-195, févr. 1997.

- [69] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, T. V. Choudhary, « Direct aromatization of natural gas over H-gallosilicate (MFI), H-galloaluminosilicate (MFI) and GaH-ZSM-5 zeolites », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 162, n° 1, p. 239-248, nov. 1997.
- [70] G. L. Price, V. Kanazirev, K. M. Dooley, V. I. Hart, « On the Mechanism of Propane Dehydrocyclization over Cation-Containing, Proton-Poor MFI Zeolite », *J. Catal.*, vol. 173, n° 1, p. 17-27, janv. 1998.
- [71] V. R. Choudhary, K. Mantri, C. Sivadinarayana, « Influence of zeolite factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5 », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 37, n° 1, p. 1-8, 2000.
- [72] A. Montes, G. Giannetto, « A new way to obtain acid or bifunctional catalysts: V. Considerations on bifunctionality of the propane aromatization reaction over [Ga, Al]-ZSM-5 catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 197, n° 1, p. 31-39, 2000.
- [73] V. R. Choudhary, P. Devadas, S. Banerjee, A. K. Kinage, « Aromatization of dilute ethylene over Ga-modified ZSM-5 type zeolite catalysts », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 47, n° 2, p. 253-267, oct. 2001.
- [74] C. Otero Areán, B. Bonelli, G. Turnes Palomino, A. M. Canaleta Safont, E. Garrone, « Formation and partial self-healing of lattice defects during thermal treatments of GaZSM-5: An FTIR study using CO as a probe molecule », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, n° 7, p. 1223-1227, 2001.
- [75] Y. Sun, T. C. Brown, « Catalytic cracking, dehydrogenation, and aromatization of isobutane over Ga/HZSM-5 and Zn/HZSM-5 at low pressures », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 34, n° 8, p. 467-480, 2002.
- [76] K. Nishi, S. Komai, K. Inagaki, A. Satsuma, T. Hattori, « Structure and catalytic properties of Ga-MFI in propane aromatization », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 223, n° 1-2, p. 187-193, janv. 2002.
- [77] I. Nowak, J. Quartararo, E. G. Derouane, J. C. Védrine, « Effects of reducing and oxidising pre-treatments on the state of gallium in Ga/H-ZSM-5 propane aromatisation catalysts », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 145, Supplement C vol., M. Anpo, M. Onaka, et H. Yamashita, Éd. Elsevier, 2003, p. 201-204.
- [78] I. Nowak, J. Quartararo, E. G. Derouane, J. C. Védrine, « Effect of H₂-O₂ pre-treatments on the state of gallium in Ga/H-ZSM-5 propane aromatisation catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 251, n° 1, p. 107-120, sept. 2003.
- [79] V. R. Choudhary, S. A. R. Mulla, S. Banerjee, « Aromatization of *n*-heptane over H-AlMFI, Ga/H-AlMFI, H-GaMFI and H-GaAlMFI zeolite catalysts: influence of zeolitic acidity and non-framework gallium », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 57, n° 3, p. 317-322, 2003.
- [80] M. Garciasanchez, « Characterization of Ga/HZSM-5 and Ga/HMOR synthesized by chemical vapor deposition of trimethylgallium », *J. Catal.*, vol. 219, n° 2, p. 352-361, oct. 2003.
- [81] T. Waku, S. Y. Yu, E. Iglesia, « Staged O₂ introduction and selective H₂ combustion during catalytic reactions of alkanes on cation-exchanged H-ZSM5 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n° 16, p. 3680-3689, 2003.
- [82] T. Choudhary, A. Kinage, S. Banerjee, V. Choudhary, « Effect of temperature on the product selectivity and aromatics distribution in aromatization of propane over H-GaAlMFI zeolite », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 70, n° 1-3, p. 37-42, mai 2004.
- [83] V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, « DRIFTS study of the chemical state of modifying gallium ions in reduced Ga/ZSM-5 prepared by impregnation. I. Observation of gallium hydrides and application of CO adsorption as a molecular probe for reduced gallium ions », *J. Catal.*, vol. 227, n° 2, p. 263-269, oct. 2004.

- [84] E. J. M. Hensen, M. Garcia-Sanchez, N. Rane, P.C.M.M. Magusin, P.H. Liu, K.J. Chao, R.A. V. Santen « In situ Ga K edge XANES study of the activation of Ga/ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition of trimethylgallium », *Catal. Lett.*, vol. 101, n° 1-2, p. 79-85, mai 2005.
- [85] T. V. Choudhary, A. Kinage, S. Banerjee, V. R. Choudhary, « Influence of hydrothermal pretreatment on acidity and activity of H-GaAlMFI zeolite for the propane aromatization reaction », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 87, n° 1, p. 23-32, déc. 2005.
- [86] V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, N. Rane, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, « On two alternative mechanisms of ethane activation over ZSM-5 zeolite modified by Zn^{2+} and Ga^{1+} cations », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, n° 16, p. 3088, 2005.
- [87] M. S. Pereira, M. A. C. Nascimento, « Theoretical study of the dehydrogenation reaction of ethane catalyzed by zeolites containing non-framework gallium species: The 3-step mechanism the 1-step concerted mechanism », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 406, n° 4, p. 446-451, mai 2005.
- [88] Y. V. Joshi, K. T. Thomson, « The roles of gallium hydride and Brønsted acidity in light alkane dehydrogenation mechanisms using Ga-exchanged HZSM-5 catalysts: A DFT pathway analysis », *Catal. Today*, vol. 105, n° 1, p. 106-121, juill. 2005.
- [89] V. Kazansky, I. Subbotina, R. Vansanten, E. Hensen, « DRIFTS study of the nature and chemical reactivity of gallium ions in Ga/ZSM-5. II. Oxidation of reduced Ga species in ZSM-5 by nitrous oxide or water », *J. Catal.*, vol. 233, n° 2, p. 351-358, juill. 2005.
- [90] I. V. Kuzmin, G. M. Zhidomirov, E. J. M. Hensen, « A DFT Study of Hydrogen–deuterium Exchange over Oxidized and Reduced Gallium Species in Ga/HZSM-5 Zeolite », *Catal. Lett.*, vol. 108, n° 3-4, p. 187-191, mai 2006.
- [91] N. Rane, A. R. Overweg, V. B. Kazansky, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, « Characterization and reactivity of Ga^+ and GaO^+ cations in zeolite ZSM-5 », *J. Catal.*, vol. 239, n° 2, p. 478-485, avril 2006.
- [92] E. A. Pidko, V. B. Kazansky, E. J. M. Hensen, R. A. van Santen, « A comprehensive density functional theory study of ethane dehydrogenation over reduced extra-framework gallium species in ZSM-5 zeolite », *J. Catal.*, vol. 240, n° 1, p. 73-84, mai 2006.
- [93] T. V. Choudhary, A. Kinage, S. Banerjee, V. R. Choudhary, « Influence of Si/Ga and Si/Al ratios on propane aromatization over highly active H-GaAlMFI », *Catal. Commun.*, vol. 7, n° 3, p. 166-169, mars 2006.
- [94] Y. Joshi, K. Thomson, « High ethane dehydrogenation activity of $[\text{GaH}]^{2+}$ Al pair sites in Ga/H-[Al]ZSM-5: A DFT thermochemical analysis of the catalytic sites under reaction conditions », *J. Catal.*, vol. 246, n° 2, p. 249-265, mars 2007.
- [95] N. Rane, M. Kersbulck, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, « Cracking of n-heptane over Brønsted acid sites and Lewis acid Ga sites in ZSM-5 zeolite », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, n° 2-3, p. 279-291, avr. 2008.
- [96] V. de O. Rodrigues, J.-G. Eon, A. C. Faro, « Correlations between Dispersion, Acidity, Reducibility, and Propane Aromatization Activity of Gallium Species Supported on HZSM5 Zeolites », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 10, p. 4557-4567, mars 2010.
- [97] G. Krishnamurthy, A. Bhan, W. N. Delgass, « Identity and chemical function of gallium species inferred from microkinetic modeling studies of propane aromatization over Ga/HZSM-5 catalysts », *J. Catal.*, vol. 271, n° 2, p. 370-385, mai 2010.

- [98] A. C. Faro, V. de O. Rodrigues, J.-G. Eon, « *In Situ* X-ray Absorption Study of the Genesis and Nature of the Reduced Gallium Species in Ga/HZSM5 Catalysts », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 11, p. 4749-4756, mars 2011.
- [99] N. Al-Yassir, M. N. Akhtar, S. Al-Khattaf, « Physicochemical properties and catalytic performance of galloaluminosilicate in aromatization of lower alkanes: a comparative study with Ga/HZSM-5 », *J. Porous Mater.*, vol. 19, n° 6, p. 943-960, déc. 2012.
- [100] N. Al-Yassir, M. N. Akhtar, K. Ogunronbi, S. Al-Khattaf, « Synthesis of stable H-galloaluminosilicate MFI with hierarchical pore architecture by surfactant-mediated base hydrolysis, and their application in propane aromatization », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 360, p. 1-15, août 2012.
- [101] V. de O. Rodrigues, A. C. Faro Júnior, « On catalyst activation and reaction mechanisms in propane aromatization on Ga/HZSM5 catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 435-436, p. 68-77, sept. 2012.
- [102] R. Liu, H. Zhu, Z. Wu, Z. Qin, W. Fan, J. Wang, « Aromatization of propane over Ga-modified ZSM-5 catalysts », *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 43, n° 8, p. 961-969, août 2015.
- [103] H. Xiao, J. Zhang, X. Wang, Q. Zhang, H. Xie, Y. Han, Y. Tan « A highly efficient Ga/ZSM-5 catalyst prepared by formic acid impregnation and in situ treatment for propane aromatization », *Catal Sci Technol*, vol. 5, n° 8, p. 4081-4090, 2015.
- [104] K. E. Ogunronbi, N. Al-Yassir, S. Al-Khattaf, « New insights into hierarchical metal-containing zeolites; synthesis and kinetic modelling of mesoporous gallium-containing ZSM-5 for propane aromatization », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 406, p. 1-18, sept. 2015.
- [105] V. de O. Rodrigues, F. J. Vasconcellos, A. da C. Faro Júnior, « Mechanistic studies through H-D exchange reactions: Propane aromatization in HZSM5 and Ga/HZSM5 catalysts », *J. Catal.*, vol. 344, , p. 252-262, déc. 2016.
- [106] S.-W. Choi, « Propane dehydrogenation catalyzed by gallosilicate MFI zeolites with perturbed acidity », *J. Catal.*, vol. 345, p. 113-123, janv. 2017.
- [107] A. Aloise, E. Catizzzone, M. Migliori, J. B. Nagy, G. Giordano, « Catalytic behavior in propane aromatization using GA-MFI catalyst », *Chin. J. Chem. Eng.*, juill. 2017.
- [108] P. Mériaudeau, C. Naccache, « Gallium based MFI zeolites for the aromatization of propane », *Gallium-Loaded Zeolites Relat. Syst.*, vol. 31, n° 3, p. 265-273, décembre 1996.
- [109] R. Le Van Mao, J. Yao, B. Sjiariel, « Aromatization of n-butane over new LD-HBS catalysts. Effect of the gallium oxide support », *Catal. Lett.*, vol. 6, n° 1, p. 23-32, 1990.
- [110] L. Brabec, M. Jeschke, R. Klik, J. NovaĀkova, L. Kubelkova, D. Freude, V. BosaĀċĤek , J. Meusinger « Various types of Ga in MFI metallosilicates: characterization and catalytic activity », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 167, n° 2, p. 309-320, 1998.
- [111] T. V. Choudhary, A. Kinage, S. Banerjee, V. R. Choudhary, « Influence of space velocity on product selectivity and distribution of aromatics in propane aromatization over H-GaAlMFI zeolite », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 246, n° 1-2, p. 79-84, mars 2006.
- [112] J. Halász, Z. Kónya, Á. Fudala, A. Béres, I. Kiricsi, « Indium and gallium containing ZSM-5 zeolites: acidity and catalytic activity in propane transformation », *Catal. Today*, vol. 31, n° 3-4, p. 293-304, 1996.
- [113] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, « Incorporation of Gallium into Zeolites: Syntheses, Properties and Catalytic Application », *Chem. Rev.*, vol. 100, n° 6, p. 2303-2406, juin 2000.

- [114] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, T. V. Choudhary, « Direct aromatization of natural gas over H-gallosilicate (MFI), H-galloaluminosilicate (MFI) and GaH-ZSM-5 zeolites », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 162, n° 1, p. 239-248, nov. 1997.
- [115] G. Giannetto, A. Montes, N. S. Gnep, A. Florentino, P. Cartraud, M. Guisnet, « Conversion of Light Alkanes into Aromatic Hydrocarbons .VII. Aromatization of Propane on Gallosilicates: Effect of Calcination in Dry Air », *J. Catal.*, vol. 145, n° 1, p. 86-95, janv. 1994.
- [116] A. I. Serykh, M. D. Amiridis, « In situ X-ray photoelectron spectroscopy study of gallium-modified MFI zeolite », *Surf. Sci.*, vol. 603, n° 13, p. 2037-2041, juillet 2009.
- [117] G. D. Meitzner, E. Iglesia, J. E. Baumgartner, E. S. Huang, « The Chemical State of Gallium in Working Alkane Dehydrocyclodimerization Catalysts. In situ Gallium K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy », *J. Catal.*, vol. 140, n° 1, p. 209-225, mars 1993.
- [118] A. Ausavasukhi, Y. Huang, A. T. To, T. Sooknoi, D. E. Resasco, « Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts », *J. Catal.*, vol. 290, p. 90-100, juin 2012.
- [119] A. Ausavasukhi, T. Sooknoi, D. E. Resasco, « Catalytic deoxygenation of benzaldehyde over gallium-modified ZSM-5 zeolite », *J. Catal.*, vol. 268, n° 1, p. 68-78, nov. 2009.
- [120] N. Rane, M. Kersbulck, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, « Cracking of *n*-heptane over Brønsted acid sites and Lewis acid Ga sites in ZSM-5 zeolite », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, n° 2–3, p. 279-291, avril 2008.
- [121] E. S. Shpiro, D. P. Shevchenko, O. P. Tkachenko, R. V. Dmitriev, « Platinum promoting effects in Pt/Ga zeolite Catalysts of lower alkane aromatization. I. Ga and Pt electronic states, dispersion and distribution in zeolite crystals in dependence of preparation techniques. Dynamic effects caused by reaction mixture », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 107, n° 2, p. 147-164, janv. 1994.
- [122] A. I. Serykh, M. D. Amiridis, « In-situ X-ray photoelectron spectroscopy study of supported gallium oxide », *Surf. Sci.*, vol. 604, n° 11–12, p. 1002-1005, juin 2010.
- [123] D. Verma, R. Insyani, Y.-W. Suh, S. M. Kim, S. K. Kim, J. Kim, « Direct conversion of cellulose to high-yield methyl lactate over Ga-doped Zn/H-nanozeolite Y catalysts in supercritical methanol », *Green Chem.*, vol. 19, n° 8, p. 1969-1982, 2017.
- [124] C. L. Hinkle, M. Milojevic, B. Brennan, A. M. Sonnet, F. S. Aguirre-Tostado, G. J. Hughes, E. M. Vogel, R. M. Wallace « Detection of Ga suboxides and their impact on III-V passivation and Fermi-level pinning », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 16, p. 162101, avr. 2009.
- [125] V. Kanazirev, G. L. Price, G. Tyuliev, « X.P.S. study on the effect of hydrogen treatment on the state of gallium in Ga₂O₃/HZSM-5 mechanically mixed catalysts », *Zeolites*, vol. 12, n° 7, p. 846-850, sept. 1992.
- [126] R. Carli, C. L. Bianchi, « XPS analysis of gallium oxides », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 74, n° 1, p. 99-102, janv. 1994.
- [127] E. S. Shpiro, D. P. Shevchenko, M. S. Kharson, A. A. Dergachev, K. M. Minachev, « Formation of strong electron—acceptor centers in reduced Ga- and PT—Ga zeolites », *Zeolites*, vol. 12, n° 6, p. 670-673, juillet 1992.
- [128] P. B. Weisz, « Polyfunctional Heterogeneous Catalysis », in *Advances in Catalysis*, vol. 13, Supplement C vol., D. D. Eley, P. W. Selwood, P. B. Weisz, A. A. Balandin, J. H. De Boer, P. J. Debye, P. H. Emmett, J. Horiuti, W. Jost, G. Natta, E. K. Rideal, et H. S. Taylor, Éd. Academic Press, 1962, p. 137-190.
- [129] D. B. Lukyanov, N. S. Gnep, M. R. Guisnet, « Kinetic modeling of propane aromatization reaction over HZSM-5 and GaHZSM-5 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, n° 2, p. 516–523, 1995.

- [130] M. V. Frash, R. A. van Santen, « Activation of Small Alkanes in Ga-Exchanged Zeolites: A Quantum Chemical Study of Ethane Dehydrogenation », *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, n° 11, p. 2468-2475, mars 2000.
- [131] P. Meriaudeau, C. Naccache, « The role of Ga₂O₃ and proton acidity on the dehydrogenating activity of Ga₂O₃-HZSM-5 catalysts: evidence of a bifunctional mechanism », *J. Mol. Catal.*, vol. 59, n° 3, p. L31–L36, 1990.
- [132] J. Bandiera, Y. B. Taârit, « Ethane conversion: Kinetic evidence for the competition of consecutive steps for the same active centre », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 152, n° 1, p. 43-51, avr. 1997.
- [133] P. Meriaudeau, M. Primet, « FTIR study of hydrogen adsorption on α -Ga₂O₃ », *J. Mol. Catal.*, vol. 61, n° 2, p. 227-234, août 1990..

Chapitre II

Partie Expérimentale

1. Préparation des catalyseurs

1.1. Desilication

La zéolithe étudiée est une H-ZSM-5, notée 'P' de rapport Si/Al=40, elle a été obtenue par calcination à 500°C de la zéolithe commerciale NH₄ZSM-5 (Zeolyst, CBV 8014). Cette zéolithe a été modifiée par deux traitements alcalins : le premier avec de la soude [0,2 M] 'H_{NaOH}' et le deuxième avec de la soude et de l'hydroxyde de tétrapropylbutylamine, avec R = [TBAOH/TBAOH+NaOH] = 0,2 M, 'H_{NaOH+TBAOH}'. La desilication est faite à 65°C pendant 30 minutes puis stoppée (figée) avec de la glace. Le solide est récupéré par centrifugation, puis lavé à l'eau distillée plusieurs fois, séché une nuit à l'étuve et calciné dans un four à moufle à 500°C pendant 12 heures. La zéolithe désilicée est ensuite échangée avec une solution de nitrate d'ammonium à 65°C pendant 1h. Le solide est de nouveau centrifugé, lavé et séché. L'échange est réalisé 3 fois de suite. Enfin, la zéolithe desilicée est lavée à l'acide chlorhydrique, 0,1 M pendant 6 heures, puis lavée à l'eau distillée plusieurs fois, séchée une nuit à l'étuve et calcinée dans un four à moufle à 500°C.

1.2. Préparation des catalyseurs bifonctionnels

Trois séries de catalyseurs bifonctionnels ont été préparés.

La première série est préparée à partir de P, H_{NaOH} et H_{NaOH+TBAOH} par un mélange intime de la zéolithe avec l'oxyde de gallium, β-Ga₂O₃ (pureté 99,99 %; Alfa Aesar). Les deux poudres ont été mélangées dans un mortier plusieurs fois afin d'homogénéiser la distribution des oxydes, les catalyseurs bifonctionnels ainsi obtenus seront nommés de la manière suivante: Ga+P (% Ga = 0,5-10), Ga+H_{NaOH} (% Ga = 0,5-5) et Ga+H_{NaOH+TBAOH} (% Ga = 1-5).

La deuxième série est préparée par échange cationique avec la zéolithe parente et les deux zéolithes désilicées sous forme ammonium. L'échange est fait à 100°C pendant 3 heures avec du nitrate de gallium (pureté 99,90 %; Sigma Aldrich); Le volume de la solution d'échange par gramme de zéolithe est de 100 mL. La zéolithe échangée est calcinée dans un four à moufle sous air pendant 12 h (5°C.min⁻¹) à 500°C. Les catalyseurs obtenus sont notés : Ga/P (% Ga = 0,5-6,8), Ga/H_{NaOH} (% Ga = 0,5-1,5) et Ga/H_{NaOH+TBAOH} (% Ga = 0,5)

La troisième série est constituée des gallosilicates ([Ga]-MFI). L'Aerosil 130 est utilisé comme source de silicium et le nitrate de gallium comme source de gallium. Les différents ingrédients ont été mélangés pour obtenir la composition du gel suivant (1 SiO_2 ; $x \text{ Ga}_2\text{O}_3$; 0.25 TPABr ; $0.5 \text{ NH}_4\text{F}$; $50 \text{ H}_2\text{O}$), ou x est le rapport molaire de Ga_2O_3 dans le gel de départ ($x = 0,0025, 0,005, 0,01, 0,025$ et $0,05$). Le gel résultant est agité à l'aide d'un agitateur magnétique, puis il est transféré dans un autoclave en Teflon chauffé à différentes températures ($T = 175$ or $200 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant plusieurs jours ($Z = 5, 15, 17, 27$ ou 34 jours). Après la cristallisation, la zéolithe est filtrée, lavée avec de l'eau distillée et séchée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Le produit résultant est calciné à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h sous air afin d'éliminer le surfactant organique. Le **tableau I.1** résume la composition molaire des gels synthétisés et les conditions hydrothermales pour la préparation de la série des gallosilicates.

Tableau II.1 Conditions opératoires pour la synthèse des gallosilicates.

Gallosilicates	Composition du gel en mol					T (°C)	Z (jours)
	NH ₄ F	TPABr	Ga ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O		
4,7%[Ga]-MFI	0,5	0,25	0,05	1	30	200	34
2,2%[Ga]-MFI	0,5	0,25	0,025	1*	40	200	5
0,9%[Ga]-MFI	0,5	0,25	0,01	1	50	200	17
0,4%[Ga]MFI	0,5	0,25	0,005	1	50	200	15
0.2%[Ga]MFI	0,5	0,25	0,0025	1	50	200	5

2. Caractérisation des catalyseurs

Plusieurs techniques physico-chimiques et réactions modèles ont été utilisées pour caractériser la composition élémentaire, l'acidité, la porosité, la morphologie et l'état d'oxydation du gallium des trois séries de catalyseurs. Le **tableau I.2** ci-dessous résume ces techniques et réactions utilisées en indiquant l'information obtenue à partir de chacune d'elle.

Tableau II.2 Techniques physico-chimiques et réactions modèles utilisées dans la caractérisation des catalyseurs.

	Techniques/Réactions	Informations
Techniques physico-chimiques	ICP-OES (Couplage plasma à induction par spectroscopie d'émission optique)	Analyse élémentaire
	DRX (Diffraction des rayons X)	Analyse structurale, cristallinité
	IR-Pyridine (Infrarouge suivie par adsorption de pyridine)	Nature et concentration des sites acides
	IR-CO (Infrarouge suivie par adsorption de CO à -196°C)	Force des sites acides
	Adsorption et désorption de diazote	Porosité
	TPR (Réduction en température programmée)	Types d'espèces de gallium (degré d'oxydation et positionnement)
	XPS (Spectroscopie de Rayon X à photoélectron)	Morphologie et taille des cristallites
	MET (Microscopie électronique en transmission)	
	MEB (Microscopie électronique à balayage)	
Réactions modèles	Transformation de cyclohexane	Activité déshydrogénante
	Craquage de <i>n</i> -hexane	Activité acide

2.1. Méthodes physico-chimiques

2.1.1. Etude de la structure zéolitique par Diffraction de rayon X (DRX)

La technique de diffraction de rayon X est un outil pour déterminer la nature cristallographique des solides, la taille de cristallites, les paramètres de maille, et la présence de micro distorsions. Toutes ces informations peuvent être extraites du diffractogramme d'un échantillon.

Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayon X monochromatique à un échantillon solide. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques, appelés plans réticulaires, séparés d'une distance caractéristique, la distance inter-réticulaire (d_{hkl}), d'où la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \quad \textbf{(Equation. 1)}$$

d : distance entre deux plans d'indice de Miller ;

λ : longueur d'onde de rayons X ;

n : ordre de diffraction ;

θ : Angle d'indice de faisceau de rayon X (angle de Bragg).

Lorsque le faisceau de rayon X irradie un matériau cristallin, il est réfléchi par une famille de plan d'indice de Miller ($h\ k\ l$) rencontrés sous un certain angle, appelé angle de Bragg (θ). Les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon sont collectés par un détecteur dont chaque pic de diffraction correspond à un angle θ qui peut être relié à la distance inter-réticulaire selon la loi de Bragg citée ci-dessus.

Les données de DRX ont été enregistrées avec un diffractomètre PANalytical (X'Pert Pro MPD) sur une gamme d'angle 2θ de 5° à 60° avec un scan de $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 154,05\text{ pm}$).

2.1.2. Composition élémentaire

Les rapports Si/Al global et les compositions élémentaires (Si, Al et Na) et les pourcentages de gallium dans la zéolithe ont été réalisées en utilisant la spectroscopie d'émission atomique à induction (ICP-AES, sigle anglais) sur un appareil Optima 4300 DV (Perkin-Elmer).

Cette technique est basée sur la formation du plasma dans un flux de gaz rare et ensuite l'échantillon liquide est nébulisé puis transféré vers le plasma où il sera soumis aux différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation ce qui conduit à une excitation des atomes et des ions. Après cette étape d'excitation, les atomes contenus dans l'échantillon émettent de la lumière dont la longueur d'onde leur est caractéristique. La lumière est alors transmise par l'intermédiaire du système optique vers un détecteur qui permet le dosage. Une calibration de l'élément à doser permet sa quantification.

L'analyse se fait dans un plasma argon. L'échantillon est dissout dans de l'eau régale puis vaporisé à l'aide d'un plasma pour mesurer l'intensité d'émission d'une radiation caractéristique de l'élément à doser.

2.1.3. Composition superficielle mesurée par spectroscopie du photoélectron X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X est une technique d'analyse de surface permettant la détermination de la composition chimique du matériau étudié, en plus elle donne des informations sur l'état d'oxydation, la concentration de certains éléments et la nature des liaisons en surface.

L'analyse XPS s'est faite à l'aide d'un spectromètre KRATOS AXIS Ultra DLD. Les spectres photoélectroniques sont obtenus en utilisant une source monochromatique $AlK\alpha$ (1486 eV) en opérant à 150 W (10 mA, 15KV).

La pression au sein de la chambre d'analyse durant les mesures est de 9.10^{-8} Pa. Le neutraliseur de charge est utilisé pour l'ensemble des mesures afin de compenser l'accumulation des charges positives des échantillons isolants. Les spectres ont été enregistrés avec une énergie de passage constante de 160 eV. L'énergie de liaison de référence prise dans cette étude est celle du Si 2p de cœur (103 eV). La composition et les éléments en contact à la surface de l'échantillon sont analysés en se basant sur les énergies de liaison de Si 2p et Al 2p.

Les catalyseurs ont été soumis à un traitement oxydant ou réducteur *in-situ* avant l'analyse dans le but d'étudier le phénomène de la migration des espèces de gallium de la surface externe au sein de la zéolithe durant la réduction. Le catalyseur est pressé en une pastille (20 mg), placée dans une cellule de catalyse couplée à un spectromètre.

La décomposition des spectres de haute résolution est effectuée à l'aide du logiciel Casa XPS et l'ajustement des pics a été effectué par des modèles Gaussian-Lorentzian. Pour l'analyse quantitative, les régions d'énergie de liaison suivante ont été enregistrées : C1s, O1s, Ga 2p_{3/2}, Ga 3d + O2s et Ga LMM.

2.1.4. Etude de la morphologie par microscopie électronique

Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de donner des informations concernant la taille et la morphologie des nanoparticules de la zéolithe. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et à utiliser un système de lentilles

pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.

Les clichés obtenus ont été réalisés à température ambiante sur un appareil FEI-PHILIPS CM200 muni d'un canon thermoïonique avec un filament LaB6. Ce microscope atteint une résolution de 0,3 nanomètre. Les échantillons doivent avoir une épaisseur inférieure à 100 nm celle-ci est obtenue par broyage ou ultra microtomie. Ils sont dispersés dans un solvant. Une goutte de la suspension obtenue est déposée sur une grille de cuivre revêtue par une couche de carbone.

Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet aussi d'observer la taille et la morphologie de nanoparticules de la zéolithe. Elle repose sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires très fin qui balaie la surface observée. Ces électrons secondaires sont collectés et permettent la reconstitution d'une image agrandie de la surface au terme d'une période de balayage.

Les distributions de la taille sont déterminées par une mesure sur les clichés des dimensions des cristaux, à l'aide d'un microscope Philips XL 30 FEG. Les échantillons à analyser sont déposés sur un adhésif conducteur double face, puis recouverts d'une couche fine d'or (10-20 nm) par pulvérisation cathodique. Ensuite, les échantillons sont placés dans la chambre du MEB. Le vide y est inférieur à $1,9 \cdot 10^{-5}$ atm, la tension du faisceau d'électrons varie de 5 à 15 kV et l'intensité est d'environ 130 μ A.

2.1.5. Etude de la microporosité par l'adsorption de diazote

Les propriétés texturales, comme la porosité, la surface externe, la taille des pores etc... sont déterminées par la technique d'adsorption d'azote, dont on obtient des isothermes des volumes adsorbés en fonction des pressions relatives.

Classification des isothermes

Le tracé d'isotherme d'adsorption consiste à mesurer les volumes de diazote adsorbés pour différentes valeurs croissantes de p/p_0 entre 10^{-7} et 1 atm. L'isotherme de désorption est

ensuite obtenue en déterminant les quantités qui restent adsorbées sur le solide pour des valeurs décroissantes p/p_0 . Selon l'IUPAC (International Union Of Pure and Applied Chemistry) les isothermes sont réparties selon six types principaux où les cinq premières isothermes de cette classification avaient été proposées par Brunauer, Deming et Teller dans la classification BDDT en 1940, connue aussi sous le nom de classification Brunauer [1], et elles sont présentées dans la **figure II.1**.

- Isotherme de type I : Adsorption en phase gazeuse sur des solides microporeux. Elle est typique d'une adsorption monocouche, avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. C'est le cas le plus fréquent rencontré pour les zéolithes et les charbons actifs. Elle traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant et elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression. Une diminution du diamètre des micropores se traduit à la fois par l'augmentation de l'énergie d'adsorption et une diminution de la pression relative à laquelle le remplissage de volume microporeux se produit, ainsi le domaine étroit de pression relative nécessaire pour atteindre le plateau est une indication de la répartition étroite en taille de pores et le fait que ce plateau soit quasiment horizontal indique que la surface externe est très faible. Les isothermes de type I(a) concernent les matériaux possédant des micropores de taille inférieure à 1 nm tandis que les isothermes de type (I)b ceux ayant une taille de pores plus importante (jusqu'à 2,5 nm). Les matériaux mésoporeux dont la taille des pores est comprise entre 2 et 2,5 nm sont inclus dans l'isotherme de type I(b).
- Isotherme de types II : Cette isotherme résulte d'une adsorption multicouche sur une surface ouverte et elle est caractéristique des matériaux non poreux et macroporeux, en plus, elle peut présenter le phénomène d'hystérèse.
- Isotherme de type III : elle présente une courbure convexe, elle est rare et caractérise des interactions adsorbat-adsorbant très faibles.
- Isothermes de types IV(a-b) : L'isotherme de type IVa est caractéristique des matériaux mésoporeux et présente généralement un phénomène d'hystérèse, ceci indique la présence des mésopores où l'adsorbat se retrouve sous forme condensé. Il est caractéristique de fortes interactions moléculaires. L'isotherme de type IV(b) concerne les matériaux dont les matériaux sont de formes cylindriques ou coniques.

- Isotherme de type V : Ce type présente une courbe convexe indiquant une interaction adsorbat-adsorbant plus faible, mais l'apparition d'un palier avec hystérèse est liée à la présence de mésopores. Ce type d'isotherme est rare.
- Isotherme de type VI : Isotherme à marches, elles sont dues à un processus d'adsorption multicouche sur des matériaux présentant une orientation selon une face cristalline particulière (adsorption multicouche sur une surface non poreuse homogène).

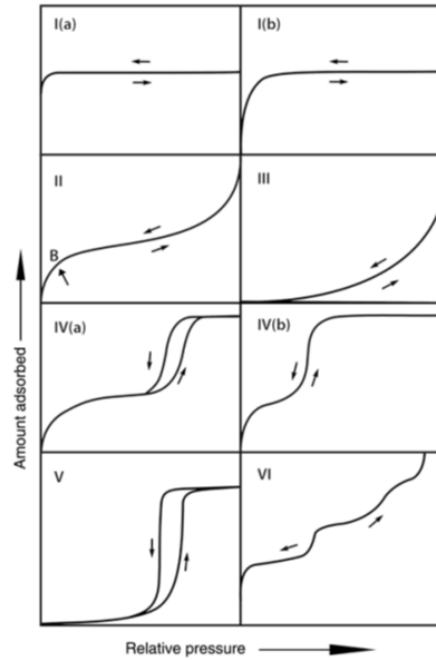


Figure II.1 Représentation des allures des six isothermes d'adsorption et de desorption telles qu'elles sont répertoriées dans la classification de l'IUPAC [2].

Surface BET

La surface S_{BET} des échantillons a été calculée à partir de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller, d'où l'équation B.E.T. suivante:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{mono} \cdot C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{(Equation. 2)}$$

avec :

V : Volume de diazote adsorbé à la pression d'équilibre p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP) ;

V_{mono} : Volume de la monocouche de diazote adsorbé sur le solide ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP) ;

P_0 : Pression de saturation de la vapeur de diazote ;

C : Constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction du diazote (E_L). De fortes interactions adsorbant – adsorbat sont caractérisées par une grande valeur de la constante C .

$$C = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad \text{(Equation. 3)}$$

avec :

R : Constante des gaz parfaits, $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T : Température en Kelvin.

Une fois la valeur de V_{mono} calculée, la surface spécifique du matériau (S_{BET}) est obtenue à partir de l'équation :

$$S_{\text{BET}} = n \times N \times \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \times N \times \sigma}{V_{\text{STP}}} = 4,35 \times V_{\text{mono}} \quad \text{(Equation. 4)}$$

où :

n : nombre de moles de gaz contenu dans une monocouche est égal à V_{mono}/V_m (V_m c'est le volume molaire du gaz dans les conditions STP $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$) ;

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$) ;

σ : Surface occupée par une molécule de diazote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$) [3].

Volume poreux total

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume de diazote adsorbé dans les pores à l'état liquide, à la pression relative $P/P_0=0,97$, d'où l'équation :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{M \times V_{\text{ads}}}{VM \times \rho_{\text{liquide}}} \quad \text{(Equation. 5)}$$

Avec :

V_{poreux} : Volume poreux total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ;

M : Masse molaire de l'azote (28 g.mol^{-1}) ;

ρ_{liquide} : est la masse volumique du diazote à l'état liquide ;

V_M : Volume molaire ($22414 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$).

Volume microporeux ($\emptyset < 2\text{nm}$)

Le volume microporeux est calculé à partir de la méthode de Dubinin et Raduskhevitch. Selon cette méthode, le remplissage des pores se fait par la condensation capillaire au lieu du remplissage couche par couche, et le calcul du volume microporeux sera :

$$\log(V) = \log(V_{\text{micro}}) - \frac{BT^2}{\beta} \left[\log^2 \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad \text{(Equation. 6)}$$

avec:

V : Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) ;

V_{micro} : Volume microporeux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) ;

B : Constante ;

T : Température (K) ;

β : Coefficient d'affinité d'adsorption ;

P : Pression à l'équilibre (mmHg) ;

P_0 : Pression à la saturation (mmHg).

L'équation linéaire $\log(V) = f \left[\log^2 \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]$ permet alors de déterminer V_{micro} par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de $\log(V_a)$ en fonction de $\left[\log^2 \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]$ comme le montre la **figure II.2** suivante qui est pour la zéolithe H-ZSM-5.

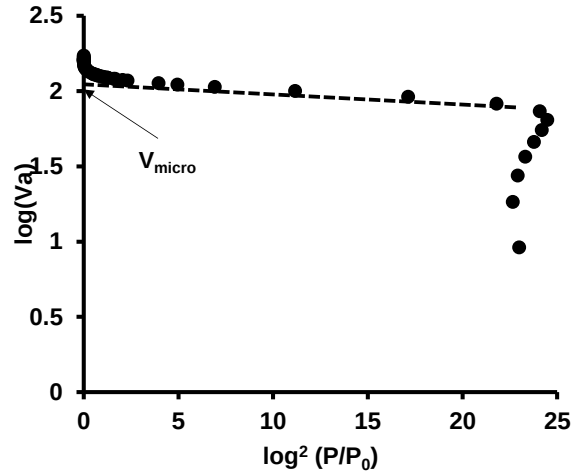


Figure II.2 Détermination du volume microporeux de la zéolithe H-ZSM-5 par la méthode de Dubinin et Raduskevitch.

Surface externe

L'épaisseur « t » d'une zéolithe MFI sera déterminée à l'aide de l'équation obtenue par Harkins-Jura :

$$t = \sqrt{\frac{13.99}{0.034 - \log \frac{P}{P_0}}} \quad \text{(Equation. 7)}$$

où :

t : Epaisseur de la couche adsorbée (Å) ;

P : Pression à l'équilibre (mmHg) ;

P₀ : Pression à la saturation (mmHg).

Dans les solides microporeux et à des faibles pressions relatives (faibles valeurs de t) et après que le remplissage du volume microporeux soit terminé, une région linéaire apparaît dans la courbe. Ceci pourra accéder au calcul du volume ultra microporeux (V_{ultra}) et la surface externe (S_{ext}) de l'interception à t=0 et de la pente de la ligne droite respectivement. Un exemple de la courbe de V_{ads} en fonction de t de la zéolithe H-ZSM-5 est présenté dans la **figure II.3** ci-dessous :

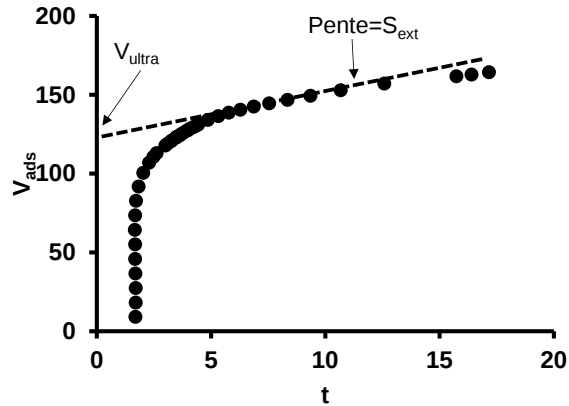


Figure II.3 Détermination de la surface externe de la zéolithe H-ZSM-5

Distribution des tailles de pores

Des informations supplémentaires peuvent être tirées en ce qui concerne la taille et la forme des pores grâce à la méthode BJH (Barret, Joyner and Halenda) [4]. Cette méthode décrit le processus de condensation capillaire qui aura lieu dans les mésopores [5]. Dans la région de condensation capillaire, ($P/P_0 > 0,4$), l'augmentation de la pression cause une épaisseur de la couche adsorbée sur les parois des pores, ainsi que la condensation capillaire dans les pores ayant une taille du noyau r_c défini par l'équation de Kelvin suivante :

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = - \frac{2\gamma V_M \cos \theta}{RT r_c} \quad \text{(Equation. 8)}$$

avec:

P: Pression à l'équilibre (mmHg) ;

P_0 : Pression à la saturation (mmHg) ;

γ : Tension de surface (N_2 : $8,85 \text{ m.Nm}^{-1}$) ;

V_m : Volume molaire (N_2 : $22414 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$) ;

Θ : Angle de contact ;

R: Constante de gaz ;

T: Température (K) ;

R_c : Rayon des pores des cylindres.

En prenant en compte la géométrie des pores, il est possible de calculer la contribution d'une épaisseur du film adsorbé à l'adsorption totale et au volume de base. Par conséquent, à partir de ces résultats et de la géométrie présumée des pores, il est possible de transformer le volume du noyau et la taille en volume et taille de pores. Enfin, la distribution de la taille des mésopores peut être déterminée en suivant l'isotherme étape par étape dans la plage de $0,4 < P/P_0 < 0,97$.

2.1.6. Etude de l'acidité par spectroscopie infrarouge

L'acidité des catalyseurs a été étudiée sur le plan de la nature des sites, de leur concentration et de leur force, pour cela, deux molécules sondes basiques ont été utilisées, la première est la pyridine et la deuxième le monoxyde de carbone.

Thermodésorption de la pyridine suivie par spectroscopie infrarouge

La pyridine molécule sonde la plus utilisée pour l'étude de l'acidité des solides, permet de connaître le type de site et leur quantité [6]. Elle se protone sur les sites de Brønsted et se coordine aux sites de Lewis. Dans le cas des zéolithes, la pyridine adsorbée peut former deux complexes : l'ion pyridinium, PyH^+ (avec les sites de Brønsted) et PyL (avec les sites de Lewis) auxquels s'ajoute la pyridine pseudo-liquide physisorbée qui doit être éliminée avant la mesure de l'acidité.

L'acquisition des spectres s'effectue grâce à un spectromètre à transformée de Fourier « NEXUX NICOLET », équipé d'un détecteur DTGS, (Deuterium TriGlyceride Sulfur) et d'un diviseur de faisceau au KBr (résolution 2 cm^{-1} , 64 scans). Le catalyseur est préalablement compacté à l'aide d'une presse hydraulique (3 tonnes.cm^{-2}) en une pastille autosupportée de 2 cm^2 de surface et de 16 mm de diamètre.

Le catalyseur est soumis à une activation avant l'analyse. L'activation a été faite soit sous un flux d'air de 60 ml.min^{-1} à 450°C (2°C.min^{-1}) durant 12 heures ou sous un flux de dihydrogène de 100 ml.min^{-1} à 600°C (2°C.min^{-1}). Après refroidissement de l'échantillon jusqu'à 200°C , la cellule est mise sous vide secondaire (10^{-5} atm) pour 1 heure. L'injection de 2 mbar de pyridine se fait à 150°C . Cette étape dure une dizaine de minutes, jusqu'à la stabilisation de la pression. La quantification des sites acides de Brønsted et de Lewis est faite après

soustraction des spectres obtenus après adsorption de la pyridine pour différentes températures (150°C, 250°C, 350°C et 450°C). Ces spectres permettent une distinction des sites acides de Brønsted (bande des ions pyridinium PyH^+ à 1545 cm^{-1}) des sites acides de Lewis (bande pyridine-Lewis, PyL à 1454 cm^{-1}). La **figure II.4** présente un spectre IR de la zéolithe H-ZSM-5, $\text{Si/Al} = 40$ après adsorption de la pyridine à 150°C .

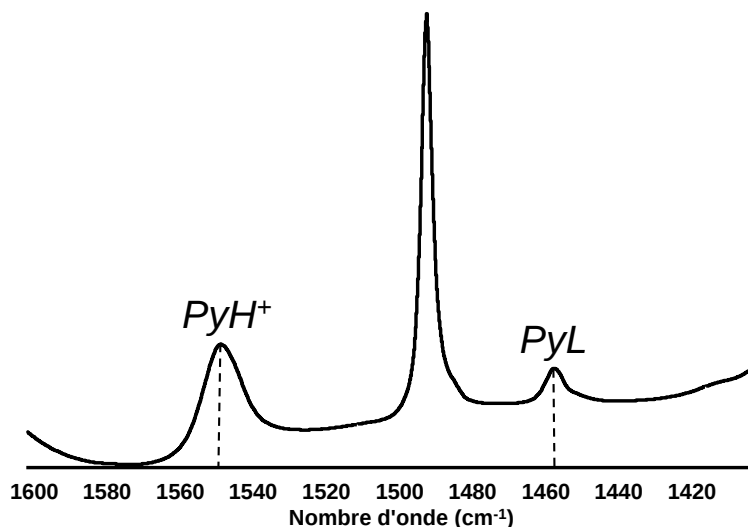


Figure II.4 Spectre IR de la zéolithe H-ZSM-5, $\text{Si/Al} = 40$ après adsorption de la pyridine à 150°C .

Pour les calculs, les coefficients d'extinction molaire de ces deux bandes ont été déterminés au laboratoire par ajout des quantités connues de pyridine sur des solides ne présentant que des acidités de Lewis (Al_2O_3) et de Brønsted (MOR), et ils sont égaux à $1,13 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ pour la bande PyH^+ et $1,28 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ pour la bande PyL [7]. La bande observée à 1490 cm^{-1} résulte de la contribution des deux types de site et ne permet pas de quantification. Les quantités de sites acides par gramme de catalyseur sont déterminées à partir de la surface des bandes PyH^+ et PyL et de leur coefficient selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times S}{\epsilon \times m} \quad \text{(Equation. 9)}$$

avec :

- C : Quantité des sites (Brønsted et Lewis) ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) ;
- A : Aires des bandes infrarouges en unité d'adsorbance. (cm^{-1}) ;
- S : Surface de la pastille (cm^2) ;
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) ;

- m : Masse de la pastille (mg).

Thermodésorption du monoxyde de carbone à -196°C suivie par spectroscopie infrarouge

Le monoxyde de carbone qui est une base faible est une molécule sonde permettant d'évaluer la force des sites acides de Brønsted [8]. Lorsqu'elle est adsorbée à basse température (-196°C), un déplacement des bandes OH vers les basses fréquences se produit en raison de la perturbation de l'étirement des OH due à une liaison hydrogène avec la molécule de monoxyde de carbone [9]. Plus le déplacement est grand plus la force des groupements OH est élevée [10].

Sur le montage décrit précédemment, après prétraitement, l'échantillon est refroidi sous vide secondaire à environ -196°C en utilisant l'azote liquide. Des doses de 0.049, 0.09, 0.19, 0.29, 0.39 et 0.49 atm de CO sont ensuite injectées. Les spectres correspondants à chaque dose sont enregistrés. Le catalyseur est prétraité la nuit sous un flux d'air à 450°C.

2.1.7. Réduction en température programmée (RTP)

La technique de la réduction en température programmée (RTP) est un moyen pour vérifier les différents états d'oxydation du métal. La réduction des catalyseurs est faite grâce à un analyseur de chimisorption Micromeritics Autochem II. L'échantillon est placé dans un microréacteur U en quartz et est prétraité pendant 2 heures à 500°C sous argon (30 mL.min⁻¹). Après refroidissement à 40°C, l'échantillon est analysé avec 30 mL.min⁻¹ d'un mélange à 10% d'hydrogène dans l'argon de 25 à 1000 °C (30 mL.min⁻¹) et la consommation d'hydrogène est enregistrée via un détecteur TCD.

2.2. Réactions modèles

L'aromatisation du propane est une réaction dont le mécanisme réactionnel est complexe, d'où l'utilisation des réactions modèles impliquant des intermédiaires réactionnels (*n*-hexane, cyclohexane) pour comprendre le mécanisme. Les conditions opératoires utilisées dans chaque réaction et dans l'aromatisation du propane sont resumées dans le **tableau II.3** ci-dessous.

Tableau II.3 Conditions opératoires de réactions étudiées.

Réactif	Prétraitement		Réaction			
	Gas	T(°C)	T(°C)	P (atm)	R*	VVH (h ⁻¹)
Propane	H ₂	600	530	1	-	19800
cyclohexane	H ₂	600	530	1	16	45000
n-hexane	H ₂	600	530	1	34	90000

* R= débit molaire du gaz vecteur/débit du réactif

2.2.1. Transformation du cyclohexane

La fonction déshydrogénante a été caractérisé par la déshydrogénation du cyclohexane réalisée à 530°C et sous pression atmosphérique. Le catalyseur (100 mg) est déposé sur le verre fritté d'un réacteur à lit fixe, lequel est précédé d'une spirale de préchauffage. L'ensemble est placé dans un four tubulaire avec un thermocouple. Le catalyseur pré-réduit sous H₂ (20 mL.min⁻¹) à la température de la réduction (600°C) pendant la nuit avant d'être amené à la température de la réaction (530 °C).

Un perfuseur Dosimat 725 permet d'injecter le cyclohexane en amont du réacteur après dilution avec le dihydrogène avec un rapport molaire de H₂/Cyclohexane égal à 16. Les débits des réactifs gazeux sont réglés par des vannes à aiguille et mesurés en sortie de réacteur. Le cyclohexane, fourni par Aldrich, a une pureté supérieure à 99%. Les effluents gazeux, à la sortie du réacteur sont analysés par chromatographie gazeuse sur un appareil VARIAN 3400X avec un détecteur à ionisation flamme, munie d'une vanne d'injection automatique permettant un échantillonnage à intervalle de temps réguliers.

Les conditions chromatographiques pour la réaction sont :

- colonne capillaire : PLOT/Al₂O₃ de longueur 50 m, de diamètre intérieur 0,53 mm,
- température du four (°C) : 160 ;
- température de l'injecteur (°C) : 250 ;
- température du détecteur (°C) : 250.

Un exemple du chromatogramme des produits obtenus de la conversion de cyclohexane est présenté dans la **figure II.5** ci-dessous.

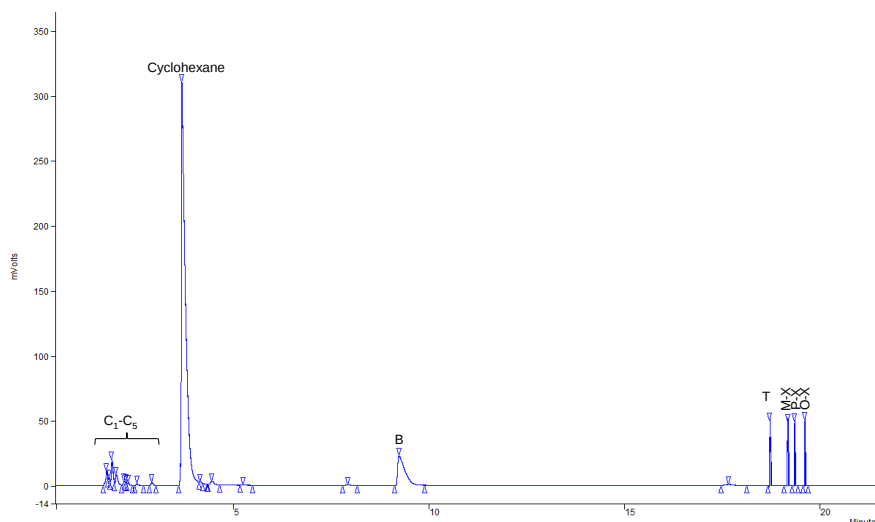


Figure II.5 Exemple d'un chromatogramme des produits de la conversion de cyclohexane

2.2.2. Craquage de *n*-hexane

La fonction acide des catalyseurs a été caractérisée par le craquage de *n*-hexane. Cette réaction est réalisée à 530°C et sous pression atmosphérique. Le catalyseur (60 mg) est déposé sur le fritté d'un réacteur à lit fixe. L'ensemble est placé dans un four tubulaire avec un thermocouple (Chrome- Nickel). L'échantillon de catalyseur pré-réduit sous H₂ (50 mL/min) à la température de la réduction (600°C) pendant la nuit sera ensuite amenée à la température de la réaction (530 °C).

Un perfuseur Metrohm 725 Dosimat permet d'injecter le *n*-hexane après dilution dans l'azote à l'entrée du réacteur. Les débits des réactifs gazeux sont réglés par des débitmètres massiques et mesurés en sortie de réacteur. Le *n*-hexane, fourni par Aldrich, a une pureté supérieure à 99%.

Le réacteur est lié à une vanne de stockage constituée de 9 boucles permettant un échantillonnage à interval régulier.

Les effluents gazeux, à la sortie du réacteur sont analysés par chromatographie en phase gaz « VARIAN 450 » équipée d'une colonne capillaire ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$: 50 m, $d=320\text{ }\mu\text{m}$) et d'un détecteur à ionisation de flamme FID .

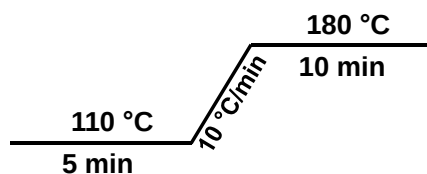
Les conditions chromatographiques pour la réaction sont illustrés dans la schéma suivant
Avec : Injecteur : 200°C / Split : 200 (3min 50) puis 40.

Gaz vecteur : N_2

Détecteur FID 250°C

Toutes les lignes en sortie de réacteur, ainsi que les vannes de stockage et d'injection sont chauffées à 200°C dans le but d'éviter les phénomènes de la condensation.

Schéma 1: Programmation de la température de chauffage de la colonne



Un exemple d'un chromatogramme des produits obtenus de la conversion du *n*-hexane est présenté dans la **figure II.6** ci-dessous.

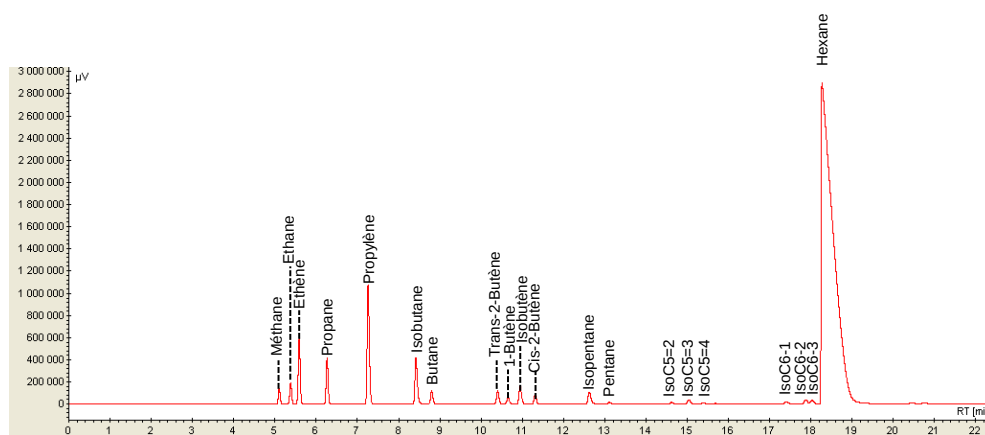


Figure II.6 Exemple d'un chromatogramme des produits de la conversion de *n*-hexane.

3. Mise en forme des catalyseurs

Les catalyseurs sont pastillés à l'aide d'une presse hydraulique à une pression de 5 tonnes.cm⁻²), puis broyés et tamisés pour obtenir des particules de taille comprise entre 0,2 et 0,4 mm.

4. Aromatisation du propane

4.1. Conditions standards

Les tests sont réalisés à 530°C sous pression atmosphérique. Le réactif gazeux est envoyé pur. Le débit gazeux est de 10 mL.min⁻¹ pour une masse de catalyseur égale à 300 mg (temps de contact $t=0.03$ minutes).

Tous les catalyseurs ont subi un prétraitement réducteur sous hydrogène pendant 10 heures 600°C.

4.2. Appareillage

La **Figure II.7** ci-dessous décrit le schéma du montage dont les parties principales sont : le système d'alimentation en réactif, le réacteur entouré d'un système de chauffage et le système analytique. Les tests catalytiques sont réalisés dans un réacteur tubulaire à lit fixe en quartz muni d'un puit thermométrique et placé dans un four tubulaire.

L'alimentation en gaz (H₂, C₃H₈) est contrôlée par un système de vanne et de débitmètres massiques < Books Instruments >. Un système de by-pass permet d'analyser le mélange gazeux avant chaque test.

Le réacteur est lié à une vanne de stockage constituée de 9 boucles permettant un échantillonnage à différents temps.

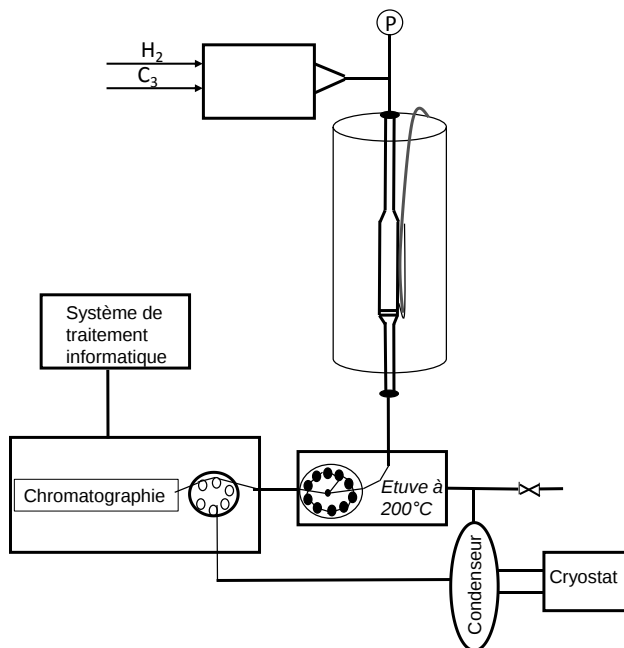


Figure II.7 Schéma simplifié du montage pour l'aromatisation du propane

La montée en température ($5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) est réalisée jusqu'à 600°C sous un débit de $60\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de dihydrogène pour le prétraitement et de $10\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de propane pur pour la réaction.

Les produits de réaction sont analysés à l'aide de deux chromatographes en phase gazeuse (CPG). Le premier sur la ligne en sortie de réacteur est de type 7890A Agilent équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne CP-Sil PONA CB (CP-Sil PONA CB, 100 m, $d_i = 250\text{ }\mu\text{m}$) qui permet une bonne séparation des hydrocarbures, et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) (13 X, 1,5 m, $d_i = 0,2\text{ mm}$) permettant l'analyse de l'hydrogène.

Le gaz vecteur est l'azote et les conditions chromatographiques pour la réaction sont illustrées dans le schéma ci-dessous :

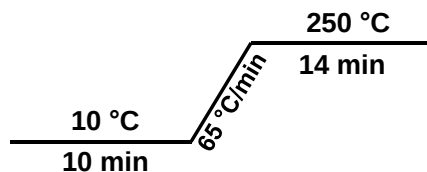


Schéma II.2: Programmation de la température du chauffage de la colonne

Un exemple d'un chromatogramme des produits obtenus de la conversion de propane est illustré dans la **figure II.8** ci-dessous.

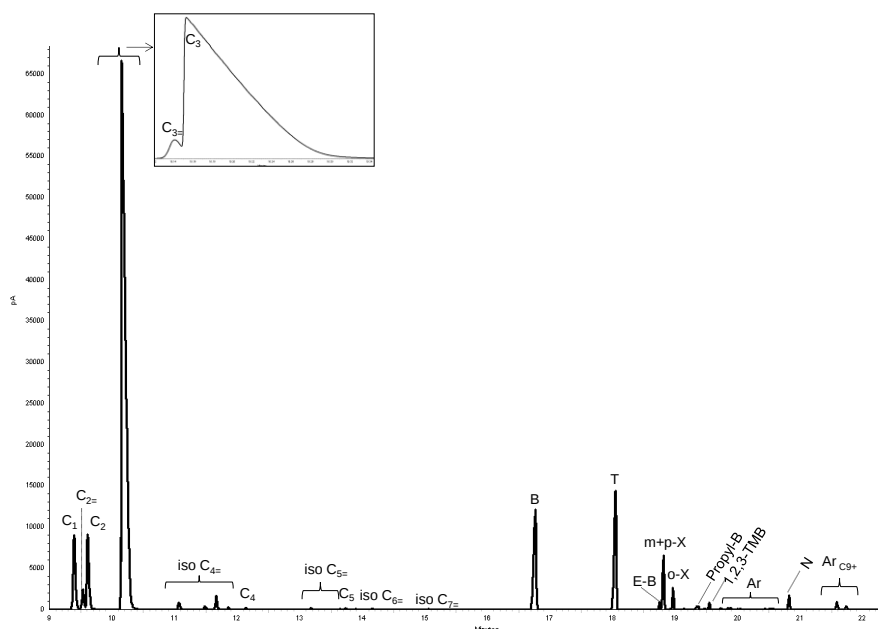


Figure II.8 Exemple d'un chromatogramme des produits de la conversion de C₃

4.3. Exploitation des données

La conversion X, le rendement et la sélectivité des produits sont calculés de la manière suivante est donnée par les relations suivantes:

$$X = \frac{\sum \text{AireS sorties} - \text{Aire C}_3\text{H}_8 \text{ sorti}}{\sum \text{AireS sorties}} \times 100$$

$$\text{Rd} = \frac{\text{Aire du produit}}{\sum \text{AireS sorties}} \times 100$$

$$S = \frac{\text{Rd}}{\text{Conversion}} \times 100$$

5. Analyse des catalyseurs désactivés

5.1. Analyse élémentaire

Cette technique permet de connaître la quantité d'espèces désactivantes présentes et de préciser leur nature. Cette méthode classique d'analyse élémentaire, basée sur la combustion des catalyseurs désactivés avec analyse quantitatives des produits, permet d'obtenir aisément les teneurs en C, H, N et S. Ainsi la teneur totale en carbone est mesurée par combustion totale sous oxygène, à 1020°C, dans un analyseur « Thermoquest NA 2100 ».

Les effluents gazeux sont envoyés sous hélium, *via* un tube en téflon dans la colonne d'un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Les résultats sont traités par la méthode « EAGER 200 ».

5.2. Microporosité résiduelle

L'étude de l'adsorption d'azote après cokage peut nous renseigner sur le volume poreux et la surface externes résiduels.

Le catalyseur coké sera prétraité à 150°C sous vide pendant 1 h avant l'analyse.

5.3. Acidité résiduelle

L'étude de l'acidité résiduelle est essentiel pour comprendre les phénomènes de désactivation. Le catalyseur coké sera prétraité à 100°C sous vide pendant 1 heure.

5.4. Composition chimique du coke

L'identification des molécules du coke et leur distribution quantitative sont obtenues par les procédés d'extraction détaillés dans cette partie :

5.4.1. Extraction du coke soluble en surface externe

Le dépôt carboné soluble déposé uniquement sur la surface externe du catalyseur, peut être extrait par lavage du catalyseur avec du dichlorométhane en utilisant un extracteur automatique DIONEX ASE 350. L'échantillon (0,5-1g) est introduit dans une cellule d'extraction en inox (5 ou 10 ml) et le volume mort est complété avec des billes de verre puis la cellule est placée dans un four à 40°C sous une pression d'azote de 98.6 atm. La cellule est ensuite remplie avec du dichlorométhane avant de procéder à l'extraction statique. La solution d'extraction est collectée dans un vial puis concentrée par évaporation du dichlorométhane avant d'être analysée en GC-MS. La durée totale d'extraction est d'environ 10 à 12 minutes.

5.4.2. Extraction de la totalité du coke soluble

Pour analyser la totalité du coke soluble, un procédé destructif de la dissolution de la zéolithe, développée à Poitiers, a été utilisé. Ce procédé contient cinq démarches :

- Dissolution de la charpente zéolithique à température ambiante avec de l'acide fluorhydrique concentré (HF) à 51% afin de libérer les molécules organiques piégées dans les pores ou adsorbées sur la surface externe.
- Neutralisation des ions fluorures par une solution d'acide borique puis d'hydrogénocarbonate de sodium afin de ramener le pH entre 3 et 4.
- Solubilisation des molécules de coke libérées de la zéolithe dans un solvant comme le dichlorométhane.
- Extraction sur une cartouche SPE avec phase en silice (en anglais solide-phase extraction SPE ou SPE) préalablement conditionnée avec un solvant apolaire.
- Récupération des analytes présents dans la phase organique afin de réaliser les analyses nécessaires.

5.4.3. Identification du « coke » soluble par GC-MS

Tout d'abord, le coke soluble est analysé par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (en anglais *Gaz Chromatography Coupled to Mass Spectrometry*). Les analyses sont réalisées sur un appareil « THERMO-ELECTRON DSQ » équipé d'une colonne DB5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). La programmation de la température de la colonne est montrée **Schéma 3**. L'injecteur split/splitless chauffé à 280°C est utilisé en mode split (20 mL.min⁻¹). Les conditions d'analyse sont les suivantes : ionisation par impact électronique (70 eV) et température de la source (250°C). Le chromatogramme type sous le mode d'acquisition « *full scan* » est montré

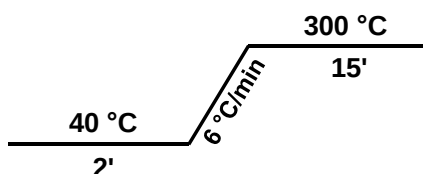


Schéma II.3: Programmation de la température de chauffage de la colonne

Le même échantillon est analysé par chromatographie gazeuse (GC) afin de quantifier les molécules du coke déjà identifiées en GC-MS. Les analyses sont réalisées sur un appareil « Varian 3800 » équipé d'un détecteur FID et d'une colonne DB5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)

5.4.4. Analyse du macro-coke insoluble par la désorption –ionisation laser assistée par matrice (MALDI)

Cette méthode de désorption/ionisation laser assistée par matrice est couramment utilisée lors des analyses protéomiques et alors elle est devenue une méthode incontournable pour l'analyse des molécules de haut poids moléculaire comme les biopolymères (peptides, protéines, oligosaccharides...). Cette technique d'ionisation semble alors être adaptée pour l'analyse des macromolécules de coke [11]

Préparation de l'échantillon

Une solution composée de 10 mg de l'échantillon de coke, 500 μ L de tétrahydrofurane (THF) mélangé avec du dithranol utilisé comme matrice (possédant une forte absorption dans l'ultraviolet) est préparée.

Après sonication, un volume de 0,5 μ L est déposée sur une surface métallique appelée la cible, qui est une plaque métallique en acier inoxydable, qui peut supporter jusqu'à 384 dépôts différents. L'évaporation du solvant avant l'analyse aboutit à la formation d'un dépôt de matrice / analyte cocristallisé.

Analyse et acquisition du spectre

L'étape suivante aura lieu sous vide après transfert de la plaque dans la chambre d'ionisation du spectromètre. Le dépôt est irradié par des impulsions laser intenses d'une durée de l'ordre de quelques nanosecondes, répétées à une fréquence de quelques Hertz. Le laser utilisé émet un faisceau de longueur d'onde de 337 nm. L'énergie transmise par le laser est absorbée par la matrice et cette irradiation induit l'accumulation d'énergie dans la phase condensée sous la forme d'excitation des molécules de la matrice ce qui en résulte en une ablation d'une portion de la surface du cristal et/ou la sublimation des cristaux suivie de l'expansion d'agrégats de la matrice en phase gazeuse entraînant l'analyte intact dans le panache d'expansion. La formation des ions implique le transfert des protons soit avant désorption en phase solide, soit dans le panache d'expansion en phase gazeuse. Avec ce dernier modèle s'explique l'ionisation de l'analyte par mécanisme en plusieurs étapes. Une molécule de matrice est ionisée dans l'agrégat, formant un cluster protoné. Après désolvatation de l'agrégat, le proton est transféré à l'analyte et les ions formés sont alors accélérés à l'aide d'un champ électrostatique vers l'analyseur.

L'acquisition du spectre de masse se fera par accumulation d'un certain nombre d'impulsion laser, de l'ordre de plusieurs centaines. La calibration de l'échelle massique a été réalisée avec un mélange composé de polyéthylèneglycol (PEG), dont le nombre de monomères varie de 200 à 600, et effectuée sous les mêmes conditions sur l'emplacement de la cible le plus proche de la substance à analyser. Dans le but d'améliorer la précision et l'exactitude en masse, la calibration est également faite sur le même endroit par étalonnage interne.

Références

- [1] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, et E. Teller, « On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, n° 7, p. 1723-1732, juill. 1940.
- [2] M. Thommes « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, n° 9-10, janv. 2015.
- [3] P. H. Emmett et S. Brunauer, « The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, n° 8, p. 1553-1564, août 1937.
- [4] E. P. Barrett, L. G. Joyner, et P. P. Halenda, « The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n° 1, p. 373-380, janv. 1951.
- [5] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, et B. Venturelli, « Surface area and pore texture of catalysts », *Catal. Today*, vol. 41, n° 1, p. 207-219, mai 1998.
- [6] M. J. Kappers et J. H. van der Maas, « Correlation between CO frequency and Pt coordination number. A DRIFT study on supported Pt catalysts », *Catal. Lett.*, vol. 10, n° 5, p. 365-373, sept. 1991.
- [7] Center for History and New Media, « Guide rapide pour débiter ». [En ligne]. Disponible sur: http://zotero.org/support/quick_start_guide.
- [8] L. Kubelková, S. Beran, et J. A. Lercher, « Determination of proton affinity of zeolites and zeolite-like solids by low-temperature adsorption of carbon monoxide », *Zeolites*, vol. 9, n° 6, p. 539-543, nov. 1989.
- [9] M. Maache, A. Janin, J. C. Lavalley, J. F. Joly, et E. Benazzi, « Acidity of zeolites Beta dealuminated by acid leaching: An FTi.r. study using different probe molecules (pyridine, carbon monoxide) », *Zeolites*, vol. 13, n° 6, p. 419-426, juill. 1993.
- [10] A. A. Gabrienko, I. G. Danilova, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, D. Freude, et A. G. Stepanov, « Strong acidity of silanol groups of zeolite beta: Evidence from the studies by IR spectroscopy of adsorbed CO and ¹H MAS NMR », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 131, n° 1, p. 210-216, juin 2010.
- [11] S. Hamieh, L. Pinard, Y. Pouilloux, Thèse « Transformation des alcools sur zéolithes protoniques : rôle paradoxal du coke », *Université de Poitiers*, 2013.

Chapitre III

*Impact of the initial location of
gallium on the efficiency of the
reductive ionic exchange and
the propane aromatization*

1. Introduction

The propane aromatization process developed 40 years ago, runs with a bifunctional catalyst based on gallium and MFI zeolite [1]. Ga-MFI catalyst can be synthesized via several manners: wetness impregnation (Ga-HZSM-5) [2]–[4], ionic exchange (Ga/HZSM-5) [5]–[8], mechanical mixture of Ga_2O_3 and protonic zeolite (Ga+HZSM-5) [9], [10], hydrothermal synthesis ([Ga]-MFI) [11]–[13] and etc. These different preparation methods impact the initial location of Ga: in hydrothermal synthesis, gallium cations are located in the zeolite framework; in the ionic exchange and impregnation methods, the pore size diameter of the MFI zeolite does not allow the hydrated Ga^{3+} ion to enter inside the micropores and therefore the Ga species deposit on the external surface of the zeolite crystal [14]; in the mechanical mixture procedure, Ga_2O_3 is totally separated from the zeolite. Regardless of the method used, the oxidation state of gallium species is always +3.

Surprisingly, the catalytic performance of Ga/HZSM-5 catalysts are similar to those of Ga+ZSM-5 catalysts [15] and slightly higher than those of [Ga]-MFI catalysts [16], [17]. The catalytic performance (activity, selectivity and stability) is slightly influenced by the mode of preparation used, as the “real” bifunctional catalyst was prepared *in situ* during the pretreatment under hydrogen [18], [19]. The catalyst reduction at high temperature causes drastic modifications in both the location and oxidation state (from +3 to +1) of gallium species. Indeed, a reductive solid ionic exchange (RSIE) occurs between the zeolite protonic site and the suboxide gallium species (Ga_2O) [3], [18], [20], [21] which come from the reduction of gallium oxide; RSIE leads to the formation of mono and dihydride gallium species, GaH^{2+} , GaH_2^+ or Ga^+ , where their proportion evidently depends on the Ga and Al contents [3], [21].

The content and initial location of gallium on the MFI zeolite (in, on or outside), can alter the efficiency on the reductive solid ionic exchange, and therefore the catalytic performance. RSIE will be characterized before and during the reduction treatment by using *in-situ* techniques such as TPR, XPS and FTIR. The efficiency will be evaluated by cyclohexane dehydrogenation and propane aromatization. Particular attention will be projected on the nature and toxicity of coke.

2. Experimental part used for this chapter

2.1. Preparation of catalysts

A protonic ZSM-5 zeolite (P) with a Si/Al molar ratio of 40 was obtained from the calcination of a NH_4 -ZSM-5 zeolite (Zeolyst) in a muffle furnace at 773 K ($5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) for 12 h.

Three series of bifunctional catalysts were prepared. The first one, noted (Ga+P) was prepared by intimate mechanical mixture of P and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (purity 99.99 %; Alfa Aesar) powders. They were mixed and milled several times in a mortar in order to ensure a homogeneous distribution of the particles. The second series, named (Ga/P) was prepared by ionic exchange carried out at 373 K for 3 h with $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (purity 99.90 %; Sigma Aldrich); the volume of the exchange solution per gram of zeolite was 100 mL. The exchanged zeolite was calcined under air for 12 h ($5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) at 773K. The third series (Ga-MFI) was synthesized gallosilicate. Aerosil 130 was used as the silicon source and gallium nitrate as the gallium source. In a typical synthesis of gallosilicate ZSM-5 zeolite, the different ingredients were mixed to obtain the following molar gel composition (1SiO_2 ; $x\text{Ga}_2\text{O}_3$; 0.25TPABr ; $0.5\text{NH}_4\text{F}$; $50\text{H}_2\text{O}$). The resultant gel mixture was blended by using a magnetic stirrer. The final gel was transferred to a Teflon-lined stainless-steel autoclave and heated at 473 K for z days ($z = 5, 15, 17, 27$ or 34 days). After crystallization, the zeolite product was filtered, washed with distilled water and dried at 373 K. The products were calcined at 773 K for 4 h under air in order to remove the organic surfactants. **Table III.1** resumes the molar composition of the synthesized gels and hydrothermal conditions for the preparation of Ga-MFI series. The Ga content in the three catalysts series ranged between 0.5 and 10 wt. %.

Table III.1 Molar composition of synthesized gels and hydrothermal conditions for the preparation of ZSM-5 gallosilicate crystal

MFI-type zeolite	Gel composition in molar ratio					Temp	Time
	NH_4F	TPABr	Ga_2O_3	SiO_2	H_2O	(K)	(z)
4.7%[Ga]-MFI	0.5	0.25	0.05	1	30	473	34
2.2%[Ga]-MFI	0.5	0.25	0.025	1*	40	473	5
0.9%[Ga]-MFI	0.5	0.25	0.01	1	50	473	17
0.4%[Ga]MFI	0.5	0.25	0.005	1	50	473	15
0.2%[Ga]MFI	0.5	0.25	0.0025	1	50	473	5

*This sample was prepared using 0.6%[Ga]MFI as seeding crystals (2% of the total gel weight in SiO_2) in order to accelerate the crystallization step.

2.2. Characterization of catalysts

2.2.1. Calcined and reduced catalyst characterization

The elemental composition of the bifunctional catalysts (Si, Al, Ga) was determined by using an inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy on an Optima 2000 DV (Perkin-Elmer).

The morphology and size of crystals were determined by using a FEG-SEMJEOL microscope (JSM 5600-LV model). The distribution of gallium and silicon within the Ga-MFI crystals were mapped by using a JEOL 2100 LaB6 equipped with an EDX detector JED Analysis Program. Samples were also characterized by transmission electronic microscopy (TEM) by using a Philips CM 120 microscope equipped with a LaB₆ filament.

The textural properties were determined by sorption measurements of nitrogen at 77 K, by using a Micromeritics ASAP 2000 gas adsorption analyser. Prior to measurement, the fresh and spent samples were outgassed 4 h at 623 K and 1h at 423 K for 1 h respectively

The FT-IR measurements were carried out in a Nicolet 750 Magna FTIR 550 spectrometer (resolution 2 cm⁻¹). Samples were pressed into thin wafers ($\approx$ 20 mg) and activated in situ in the IR cell under secondary vacuum (10⁻⁶ mbar) at 623 K. Prior to measurement, the samples were treated overnight either under air (100 mL.min⁻¹) at 723 K (ramp : 2K .min⁻¹) or under hydrogen (100 mL.min⁻¹) at 873 K. The spent samples were outgassed under primary vacuum (10⁻³ mbar) at 423 K for 1h. Adsorption of pyridine at 423 K probed the Brønsted and Lewis acid sites and their concentrations were calculated by integrating the band areas at 1545 cm⁻¹ and 1454 cm⁻¹ by using the extinction coefficients 1.13 cm.μmol⁻¹ and 1.28 cm.μmol⁻¹, respectively [22].

The temperature-programmed reduction (TPR) measurements were carried out using a Quantachrome Autosorb 1-C analyser. The catalyst (200 mg) was pre-treated in situ at 373 K (5 K.min⁻¹) for 1 h under helium (He) flow (30 mL.min⁻¹). After cooling to room temperature under He (30 mL.min⁻¹), the reduction was carried out up to 1273 K under H₂ (1 vol. %) diluted in argon (Ar) with a flow rate of 30 mL.min⁻¹ and a heating rate of 5 K.min⁻¹.

The XPS analyses were carried out on a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer by using a monochromatic Al K α source (10mA, 15kV) and the instrument base pressure was 9 x 10⁻⁸

Pascal. The charge Neutraliser system was operated for all analyses. High-resolution spectra were recorded using an analysis area of 300 μm x 700 μm and 40 eV pass energy. These pass energies correspond to Ag 3d_{5/2} FWHM of 0.55 eV. Data were acquired with 0.1 eV steps. The binding energy was calibrated using Si 2p binding energy fixed at 103.8 eV.

Samples pressed into thin wafers ($\approx$ 20 mg) were placed in a catalyst cell coupled to the spectrometer and were in situ calcined or reduced. Spectral processings were analyzed with CasaXPS software (version 2.3.17 dev6.3a) and peaks fittings were performed with Gaussian-Lorentzian profiles. For the quantitative analysis, the following binding energies regions were recorded: C1s, O1s, Ga 2p_{3/2}, Ga 3d + O2s and Ga LMM.

2.2.2. Spent catalysts characterizations

The coke content was measured with a SDT Q600 T thermogravimetric analyser under a 100 mL.min⁻¹ flow of air up to 1173 K.

In order to release the molecules trapped in the zeolite pores, the spent catalysts were dissolved in 51 vol % hydrofluoric acid solution at room temperature during 20 min. HF was neutralized by a boric acid solution and sodium hydrogen carbonate. The residue was extracted by CH₂Cl₂. 10 mg of the extract was suspended in 500 μL of THF and was mixed with dithranol as MALDI matrix (6 g/L in THF). After sonication, about 0.5 μL of this mixture was hand spotted onto the stainless steel target and dried at room temperature. Analyses were achieved on a Brüker Autoflex Speed mass spectrometer in a reflectron positive mode, where ions were generated by a 337 nm wavelength nitrogen laser using pulsed ion extraction (delay time 130 ns). The laser power was adjusted slightly above the threshold of desorption/ionization process and the spectra were the sum of 40000 shots.

2.3. Catalytic test

Before testing, the catalysts were compacted, crushed and sieved to obtain homogeneous particles (0.2-0.4 mm).

Cyclohexane transformation: The catalysts (100 mg) were pre-treated in a quartz tube under hydrogen flow (90 mL.min⁻¹) at 873 K for 10 h. The cyclohexane transformation was performed at atmospheric pressure in a down-flow fixed bed reactor at 723 K, with a

H₂/cyclohexane molar ratio of 16 at a contact time (1/WHSV) of 0.001 min. The products were analysed on-line with a gas chromatograph (Varian 3400 X) equipped with a flame ionization detector connected to the capillary column (PLOT/Al₂O₃, 50 m, d_i = 530 µm).

Propane aromatization was carried out by using a continuous flow reaction apparatus. Before testing, the catalysts (300 mg) were pre-treated at 873 K under hydrogen flow (60 mL.min⁻¹) for 10 h. The reaction was performed at 803 K with propane (purity: 100%, Air Liquide) under atmospheric pressure and a contact time of 0.003 min. The products were analysed on-line by using a gas chromatograph (7890A Agilent) equipped with a TCD connected to mole sieve column (13 X, 1.5 m, d_i = 0.2 mm) and a FID linked to a capillary column (CP-Sil PONA CB, 100 m, d_i = 250 µm).

3. Results

Three series of bifunctional catalysts were prepared with different degrees of proximity between the Ga species and protonic sites: i) distant on Ga+P series (mechanical mixture of oxide powders, MM), ii) closer in the Ga/P series (ionic exchange, IE), and iii) even closer in [Ga]-MFI series: (hydrothermal synthesis of gallosilicate). On the three series, the Ga content ranges from 0.2 to 10 wt.%, that corresponds to gallosilicates with a Si/Ga molar ratio between 23 and 400.

3.1. Characterization of fresh and reduced catalysts

Figure III.1 shows the SEM and the TEM images of the parent zeolite (P) after calcination and compares the TEM images of the 1% Ga+P and 0.9% Ga/P obtained after calcination and reduction treatments. The commercial aluminosilicate displays spherical crystals with a diameter ca. 0.5 µm (**Fig. III.1.a and III.1.d**). The TEM image of the calcined 1%Ga+P (**Fig. III.1.b**) shows, as expected, two separated materials: Ga₂O₃ (dark gray) and the MFI zeolite (light gray). The preparation by cationic exchange leads also to a mix of two oxides but in this case the shape of gallium oxide is different, showing needles, which seems to be rooted from the surface of zeolite crystal (**Fig. III.1.c**). After reduction of the calcined catalysts, the crystals of gallium oxide (whatever their initial shapes) disappear (**Fig. III.1.e and III.1.f**), while spheres appears on the surface of the zeolite crystal, probably being the nanoparticles of gallium oxides with diameters of 5 and 10 nm on Ga/P and Ga+P, respectively (**Fig. III.1.e and III.1.f**). These

changes indicate that the gallium species migrate during the reduction treatment. The SEM images of the synthesized gallosilicates in **Fig. III.2** show large crystals ($\varnothing = 10\ \mu\text{m}$) with intergrowths on the different faces of the prism.

On 2.2% [Ga]-MFI gallosilicate, the Si/Ga molar ratio measured by both FX and XPS (are identical, i.e 50, indicating a homogeneous distribution of Ga in the crystal. The binding energy (BE) Ga $2p_{3/2}$ signal values (BE=1118.6 eV) indicate an oxidation state of +3 (**fig. III.3**).

The identical SEM EDX element maps of silicon and Ga confirms the homogeneous distribution of the elements in the crystal. With the decrease of the metal content, the distribution becomes more heterogeneous; the gallium distribution shows a core-shell type with the core richer in Ga (**Fig. III.2**).

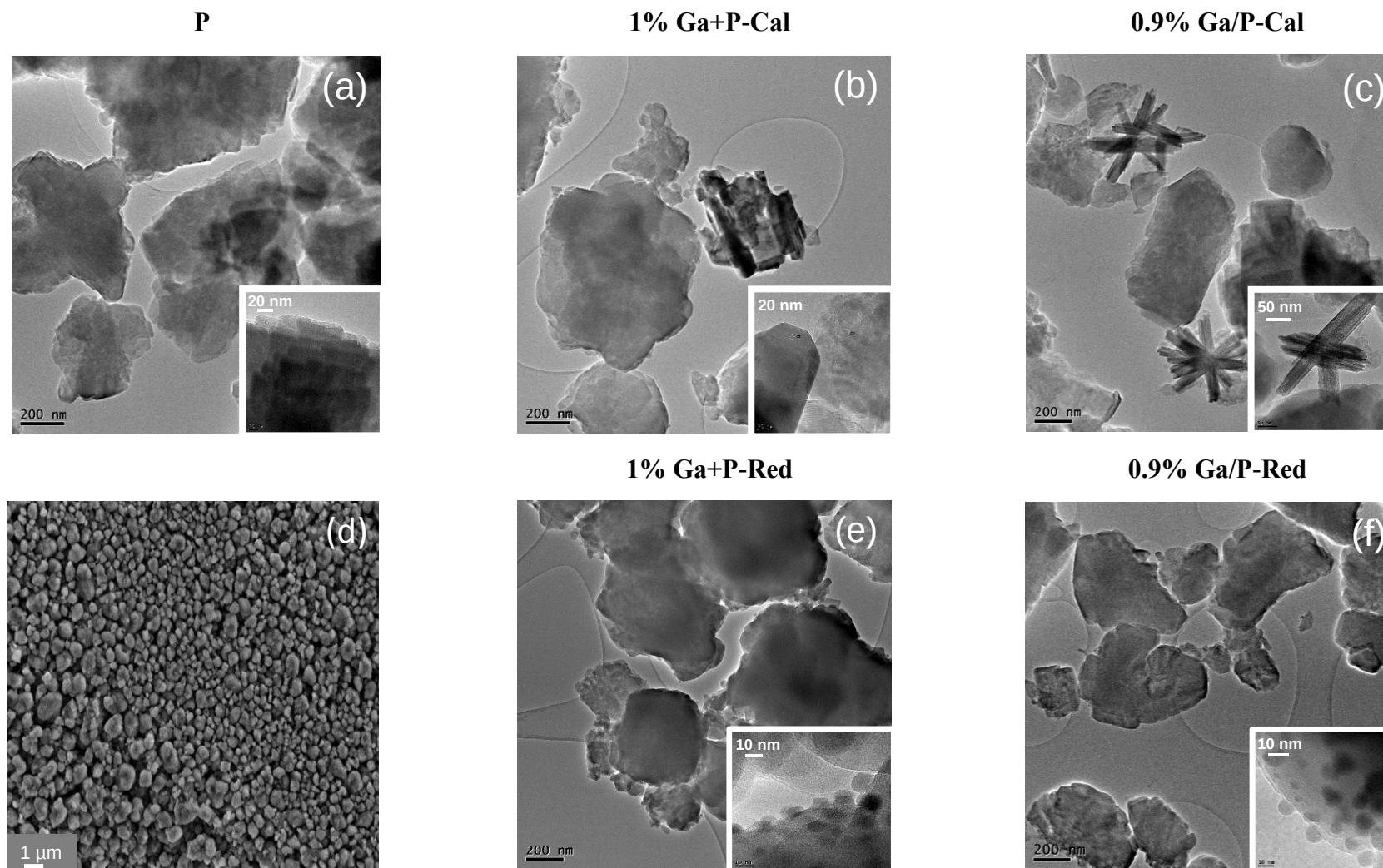


Figure III.1 TEM and SEM images of P (a, d), TEM images of Ga+P calcined and reduced (b,e), and 0.9% Ga/P calcined and reduced (c, f)

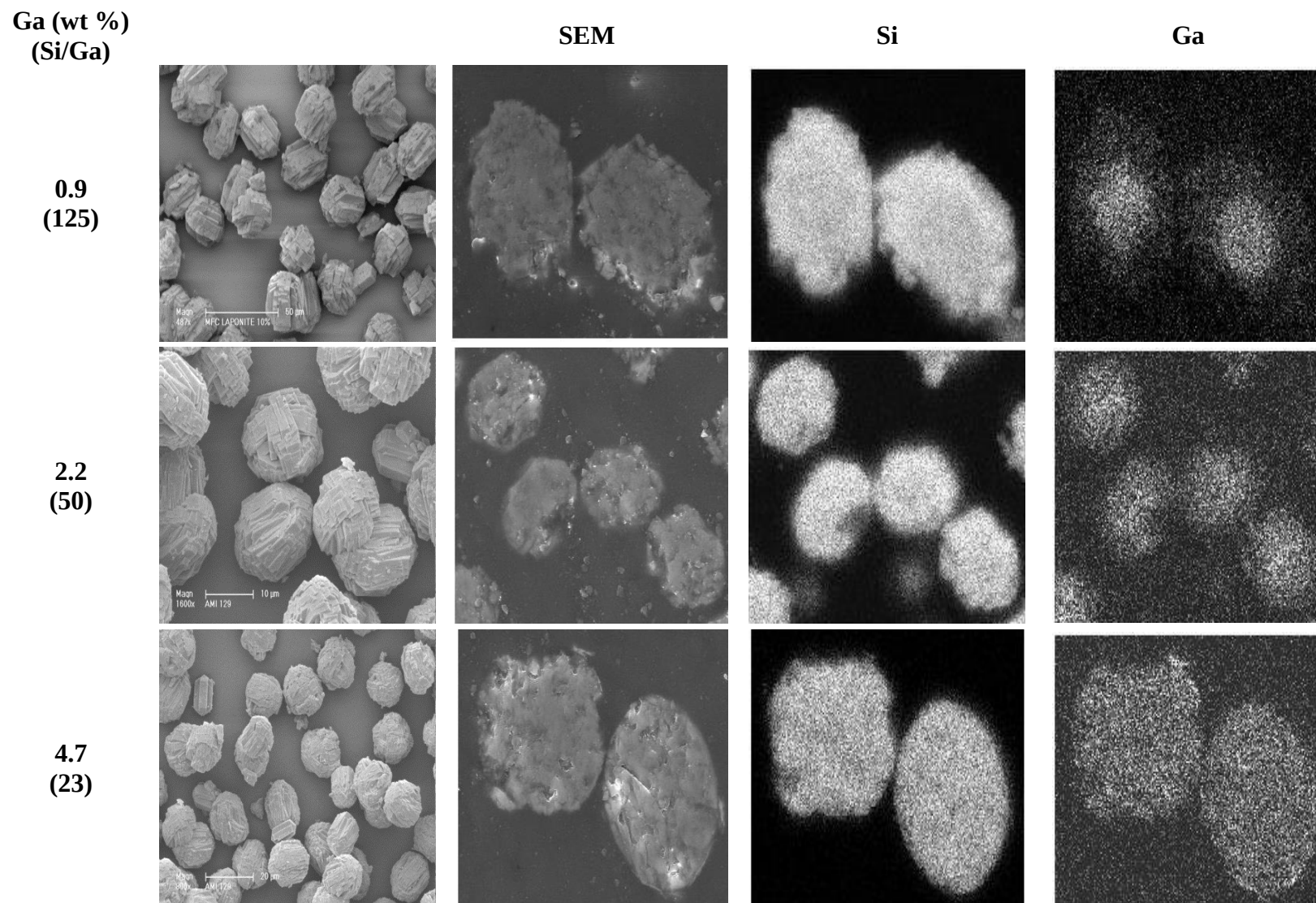


Figure III.2 SEM and EDX images of gallosilicates samples ([Ga]-SEM and EDX images of gallosilicates samples ([Ga]-MFI) with Si/Ga molar ratio of 23, 50 and 123

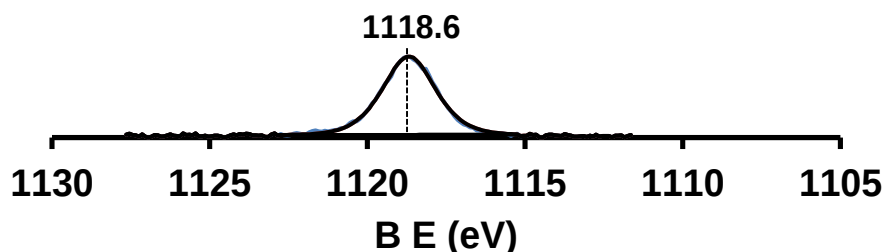


Figure III.3 Ga 2p spectra of calcined 2.2% [Ga]-MFI catalysts

The textural and acidic properties of the calcined samples are reported in **Table III. 2**. (P), Ga/P and [Ga]-MFI series have micropore volumes (V_{micro}) corresponding to this one of a MFI zeolite, i.e. $0.17\text{-}0.18 \text{ cm}^3\text{.g}^{-1}$. Furthermore, similar V_{micro} between the parent and the exchanged zeolite means that the gallium species are located mainly on the external surface (S_{ext}). The difference of S_{ext} between the gallosilicate and the zeolite loaded with gallium is related to the crystal size: the larger the crystal size, the lower is the external surface, and when the crystal size is higher to several micrometers (as in the case of [Ga]-MFI series), S_{ext} it becomes limited to few m^2/g .

Table III.2 Textural and acidic properties of the calcined catalyst series: P, Ga+P, Ga/P and [Ga]-MFI.

Catalyst	Ga ^a (wt %)	Si/M ^{a,b} (mol/mol)	[PyH ⁺] ^c ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	[PyL] ^d ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$V_{\text{mic}}^{\text{d}}$ ($\text{cm}^3\text{.g}^{-1}$)	$S_{\text{ext}}^{\text{d}}$ ($\text{m}^2\text{.g}^{-1}$)
P	0	40.0	304	44	0.17	149
Ga+P	2.5	-	271	45	-	-
	5	-	290	53	-	-
Ga/P	0.5	-	266	86	-	-
	0.9	40.9	315	73	-	-
	2.5	40.4	309	97	0.17	216
	4.5	41	304	87	-	-
[Ga]-MFI	0.2	400	-	-	0.18	0
	0.4	250	-	-	0.18	0
	0.9	125	-	-	0.18	0
	2.2	50	-	-	0.18	0
	4.7	23	363	185	0.18	0

^ameasured by ICP, ^bM: Al or Ga, ^cmeasured by pyridine adsorption on Brønsted [PyH⁺] and Lewis [PyL], ^destimated by t-plot method.

The FTIR spectra in the OH stretching region of the three calcined catalysts series are depicted in **fig. III.4**. The five main bands on Ga+/P catalysts are assigned to: silanol nests- (broad band ranging from 3550 to 3300 cm^{-1}), bridged hydroxyl groups (Si(OH)Al, 3611 cm^{-1}), extra-framework aluminum species (3774 cm^{-1}) and external and internal silanols (3742 cm^{-1} and 3738 cm^{-1}). The ionic exchange causes a slight decrease both of internal silanol and silanol nest bands, indicating a weak incorporation of gallium cations into the zeolite framework. Si(OH)Al and Si(OH)Ga give similar IR bands. The absence of silanol nests band on the [Ga]-MFI implies that it can be considered as a pristine material, the low intensity of external silanol is in agreement with its large crystal size.

The Brønsted and Lewis acid sites are quantified using the IR bands appearing at 1545 cm^{-1} (PyH^+) and 1454 cm^{-1} (PyL) after pyridine adsorption at 423 K (**Table III.2**). The concentration of the Brønsted acid sites (BAS, ca 300 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) stays stable whatever the gallium concentration (**Fig. III.5**), this confirms that Ga species are mainly located on the external surface (**Table III.2**, **Fig. III.3**) after ionic exchange (IE). Only, IE catalyst series yields new Lewis acid sites (ca. 30-50 $\mu\text{mol.g}^{-1}$). The concentration of Brønsted acid sites on gallosilicate is slightly higher than on the aluminosilicate, although the number of Ga atoms is two times higher than of Al atoms.

Regardless of the preparation method (MM or IE), the bands of bridged Si(OH)Al and silanol nest vanish almost totally after reduction at 873K (**Fig. III.4**). The disappearance of the last band is only due to a thermal effect (dehydroxylation) because the oxidation treatment carried out at the same temperature leads also to the disappearance of the silanol nests (**Fig. III.6**). The strong decrease of the bridged OH groups is related to the interaction with gallium cation during the reductive treatment. The gallium suboxide (Ga_2O) resulting for the reduction of gallium oxide (Ga_2O_3) (**eq. 1**) migrates inside the zeolite micropores to substitute a proton [22], [23], and interacts with Brønsted acid sites.



Whatever was the method of preparation of the bifunctional catalysts (MM or IE), the acidic properties (nature and concentration of acid sites) are strongly modified during the hydrogen treatment at high temperature (873 K). The changes are more important on Ga/P than Ga+P series. The reduction leads to the appearance of new sites able to coordinate with pyridine

(PyL) concomitant to the disappearance of Brønsted acid sites (PyH^+) (**Fig. III.5**). On the two catalyst series, the concentrations of LAS are proportional to the concentration of gallium, and the ratio between appearance and disappearance of LAS and BAS ranges between 2.7- 3. Hence, an ionic exchange between the gallium cation and protonic sites occurs with a stoichiometry close to 3 during the reduction. Furthermore, the reductive ionic exchange seems more efficient on Ga/P than Ga+P series.

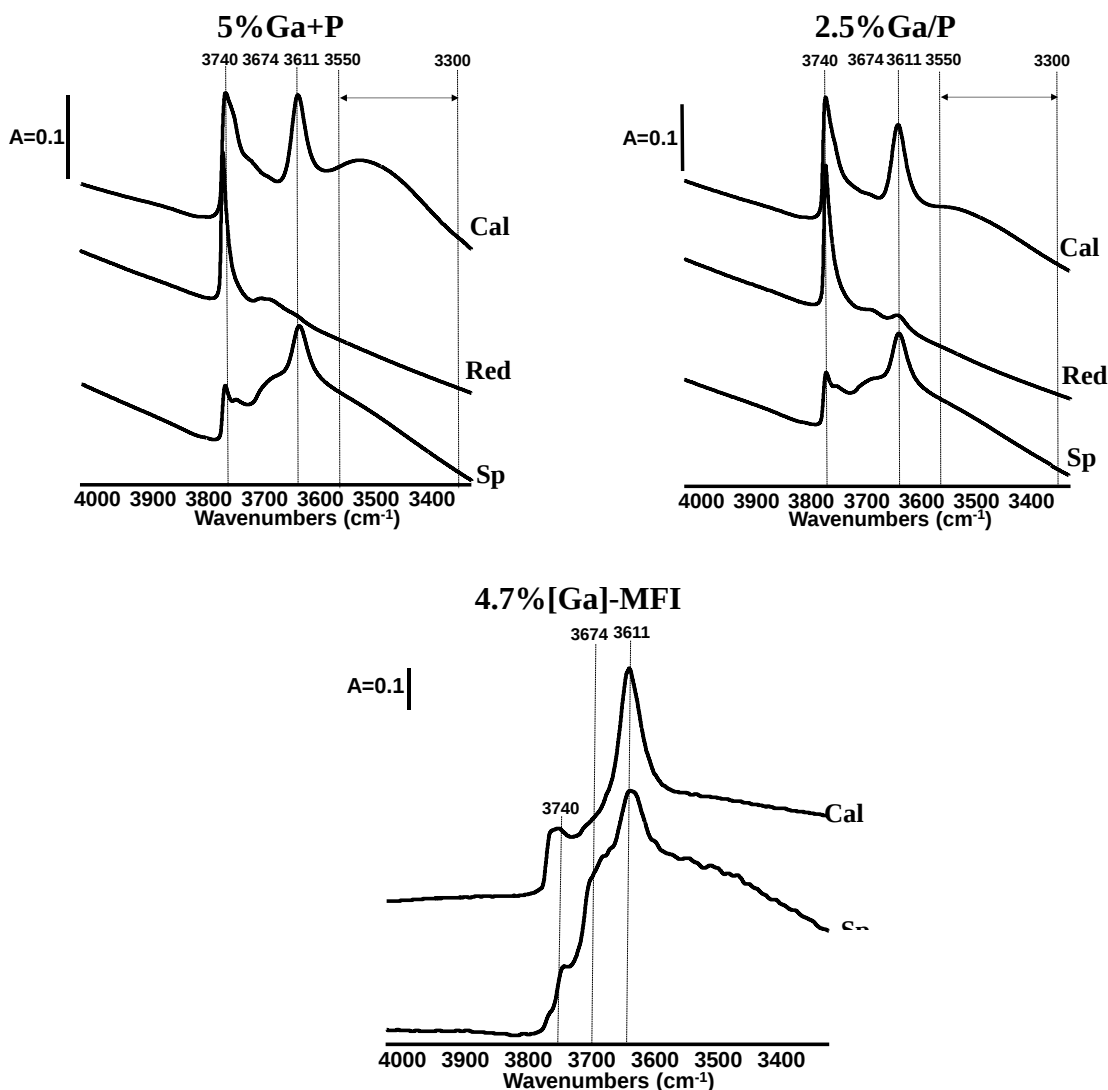


Figure III.4 Infrared spectra of OH stretching region on 5%Ga+P, 2.5% Ga/P and 10% [Ga]-MFI catalysts after calcination at 723 K (Cal) , reduction at 873 K (Red) , and after 1 h of reaction of propane aromatization at 803 K (Sp).

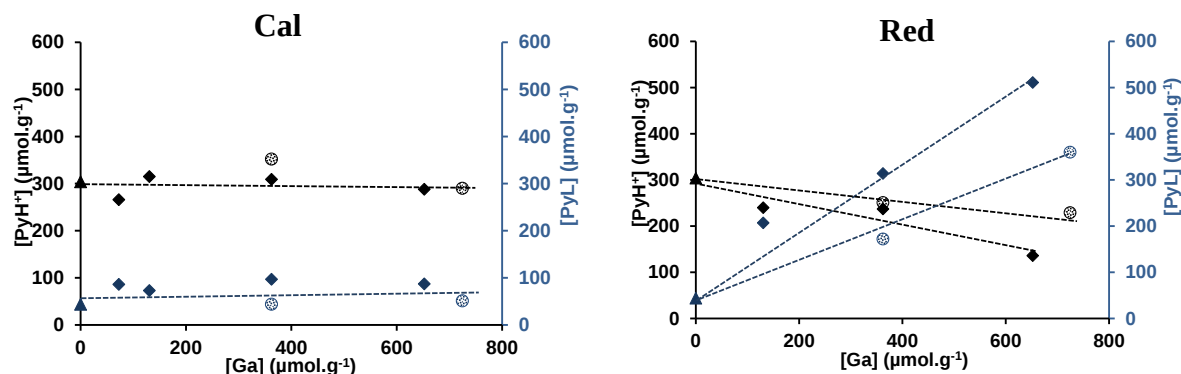


Figure III.5 Concentrations of pyridinium ions $[PyH^+]$ and coordinated pyridine with Lewis acid sites as a function of the gallium concentration over $\blacktriangle$ P, $\oplus$ Ga+P, $\blacklozenge$ Ga/P catalyst series after calcination at 723 K (Cal) and reduction at 873 K (Red).

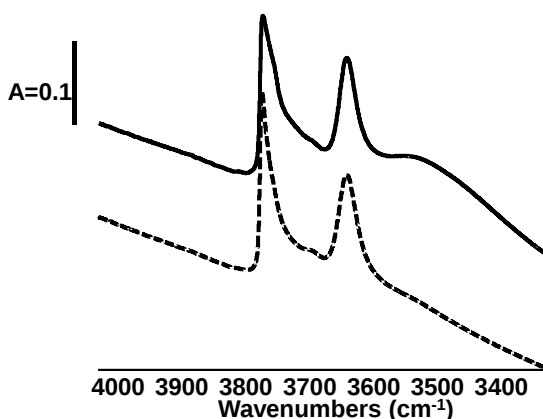


Figure III.6 Ir spectra in the OH region of the parent zeolite pretreated under air for 10 h at 723 K (full line) and at 873 K (dotted line).

Figure III.7 compares the temperature programmed reduction (H_2 -TPR) profiles of MM and IE catalysts series. It is worth noting that using a low heating rate ($\beta = 5^\circ \text{C.min}^{-1}$) yields to both the higher reduction temperatures than that reported in the literature and to widening of the peaks. No reduction occurs on Ga_2O_3 , but when the oxide is combined with a protonic zeolite, this becomes possible. The TPR displays two peaks centered at 880-900 and at 1150 K. The sample prepared by ionic exchange are reduced at lower temperature than this by mechanical

mixture. The first peak is attributed to the reduction of Ga_2O_3 into Ga_2O (eq.1) [18] . The assignment of the second peak is more complicated, and more even depends on the method of catalyst preparation: with MM series [18] it is assigned to the reduction of Ga_2O_3 weakly linked to the zeolite and with IE series to the reduction of gallyl ion (GaO^+) in extraframework position into Ga^+ [24]. Careful assessment of the numerical TPR data figured in **table III.3** reveals that the molar ratio H_2/Ga is lower than 1 and tends to decrease with increasing gallium content.

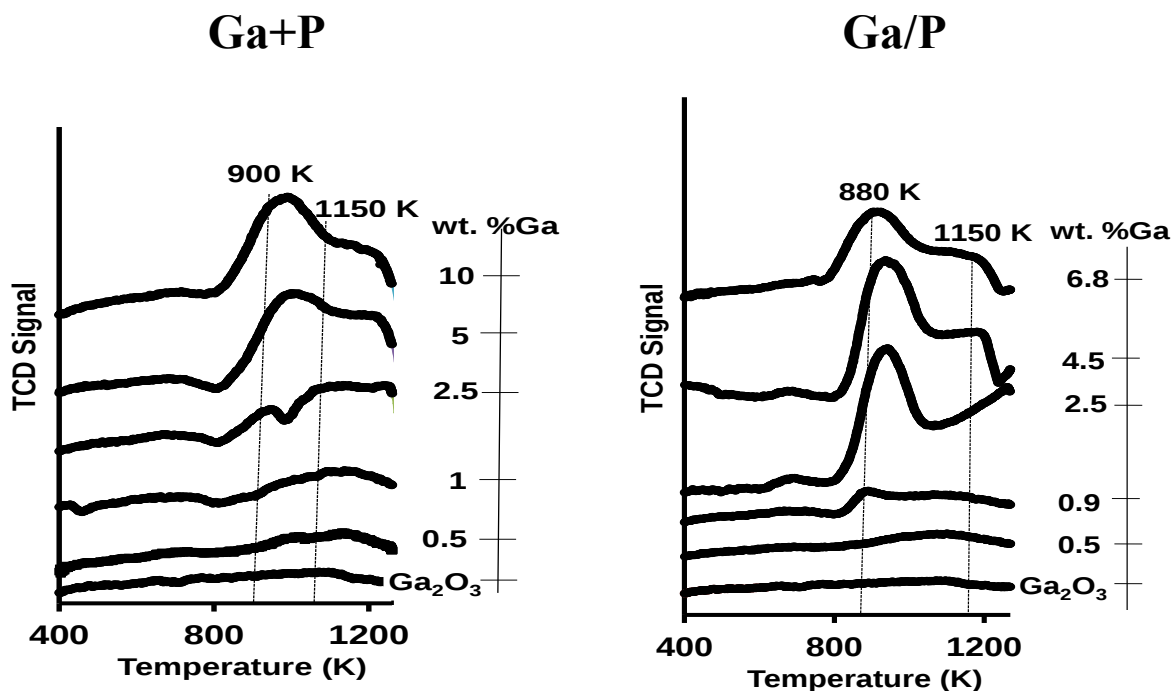


Figure III.7 TPR profiles of Ga+P and Ga/P catalyst series.

Table III.3 Acidic properties of the reduced Ga+P and Ga/P catalyst series and H₂-TPR results

Catalyst	Ga ^a	[PyH ⁺] ^b	[PyL] ^b	H ₂ /Ga ^c
	(wt %)			mol/mol
Ga ₂ O ₃	100			0
Ga+P	0.5	-	-	0.9
	1.0	-	-	0.6
	2.5	251	172	0.4
	5.0	211	342	0.5
	10.0			0.3
Ga/P	0.5	131	256	
	0.9	245	207	0.5
	2.5	237	301	0.8
	4.5	136	511	0.6
	6.8	-	-	0.4

^a measured from ICP, ^b measured by pyridine adsorption on Brønsted [PyH⁺] and Lewis [PyL], ^c mole of H₂ consumed per mole of Ga.

Figure III.8 compares between 4.5%Ga/P and 5%Ga+P catalyst the Si/Ga molar ratio of the surface measured by XPS as a function of the oxidative and reductive treatment time, and **Figure III.9** shows their Ga 2P_{3/2} and Ga3d + O 2s XPS spectra.

On the catalyst prepared by mixture of oxides: 5% Ga+P, after calcination treatment at 723 K, the Si/Ga ratio is ca. 20 (**Fig. III.8**) and the oxidation state of surface gallium is +3. The binding energy (BE) Ga 2p_{3/2} and 3d_{5/2} signal values are approximately 1118.9 eV and 21.0 eV, respectively (**Fig. III.9**), that is very close to the reference data in [25] and [26]. After reduction for 1h at 873 K, the Si/Ga molar ratio increases slightly to 25, suggesting a depletion of gallium oxide on the zeolite external surface, and when the time of reduction is extended to 3 h, the Si/Ga ratio continues to increase up to 35 (**Fig. III.8**). The large decrease of the Ga 2p and Ga 3d intensity after 3 h of reduction is attributed to the diffusion of the gallium species within the zeolite micropores (**Fig. III.9**). The band of Ga 2p spectra shifts to higher BE (1119.6 eV). The deconvolution of this band gives two bands centered at 1119.7 and 1118.4 eV. The first peak can be assigned to unreduced Ga₂O₃ remaining on the zeolite external surface [27]; the shift to the higher value of BE is related to a stronger interaction between gallium oxide and the zeolite lattice. The second one can be attributed to the gallium in reduced state Ga⁺. In addition, in the Ga 3d + O 2s spectra, after the reduction treatment the band at 21.0 eV shifts to a higher binding energy (21.7 eV), and a small band at 18.4 eV appears; this peak can be assigned to the reduced

gallium species. **Figure III.10** displays the auger spectra of the mechanical mixture as a function of reduction time. The reduction of the calcined sample yields simultaneously to a decrease of the band at 424.2 eV and the appearance of a new one at 427.1 eV.

On the catalyst prepared by ionic exchange (4.5 % Ga/P) after calcination, the Si/Ga molar ratio is 19.2 and after reduction becomes 42.7 (**Fig. III.6**). As observed previously on the mechanical mixtures, the reduction leads to a decrease in the intensities of Ga 2p and Ga 3d + O2s signal spectra (**Fig. III.9**), owing to the migration of gallium species into the zeolite crystal. On the catalyst prepared by ionic exchange, the migration of gallium species is faster than on this prepared by powders mixing, this result is in agreement with our TPR results. In the Ga 2p spectra of 4.5 % Ga/P (**Fig. III.9**), the band shifts to a higher BE from 1119.0 to 1119.6 eV, and the deconvolution of the latter band gives two bands at 1119.8 and 1118.6 eV, which can be attributed to the same species already cited previously.

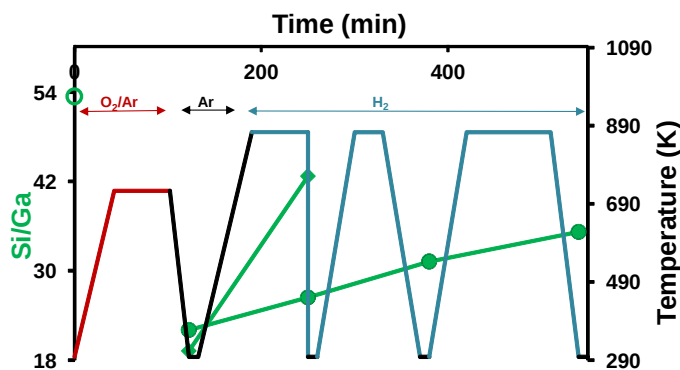


Figure III.8 Si/Ga molar ratio measured by XPS on 2.2% [Ga]-MFI (○) and on 5%Ga+P (●) and 5%Ga/P (◆) as a function of the reduction time.

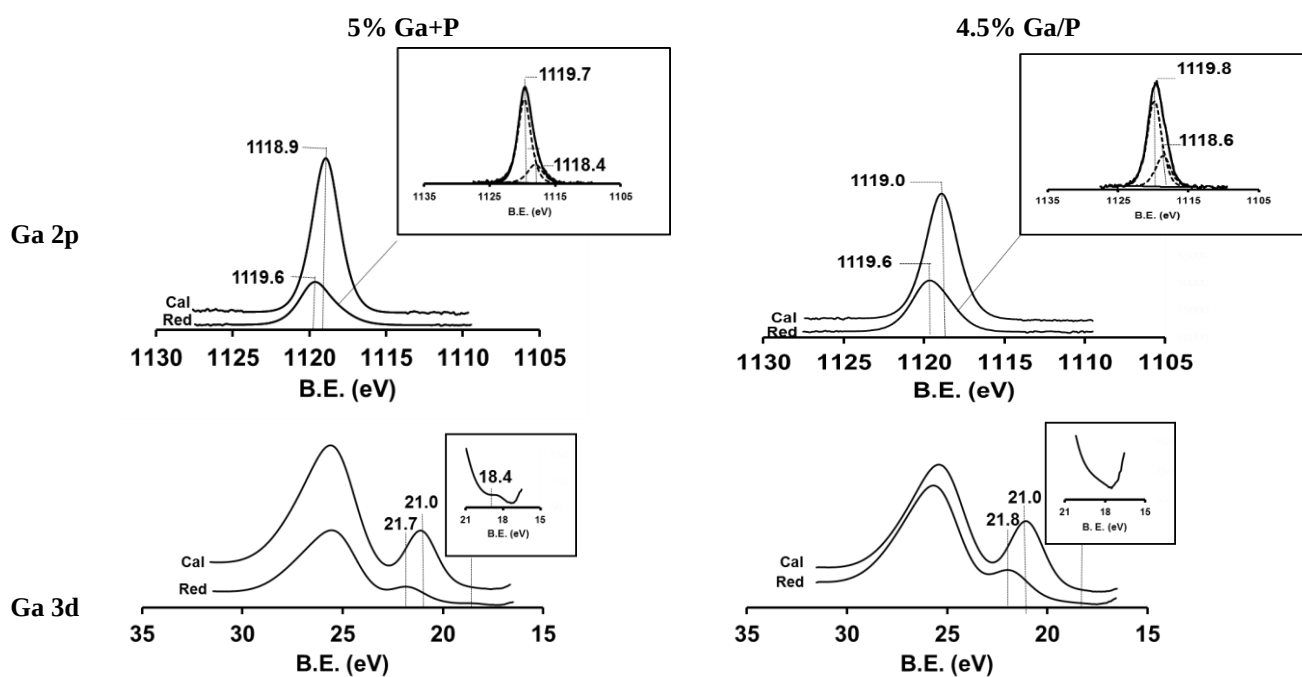


Figure III.9 Ga 2p and Ga 3d + O 2s spectra of calcined and reduced 5% Ga+P and 4.5 %Ga/P catalysts.

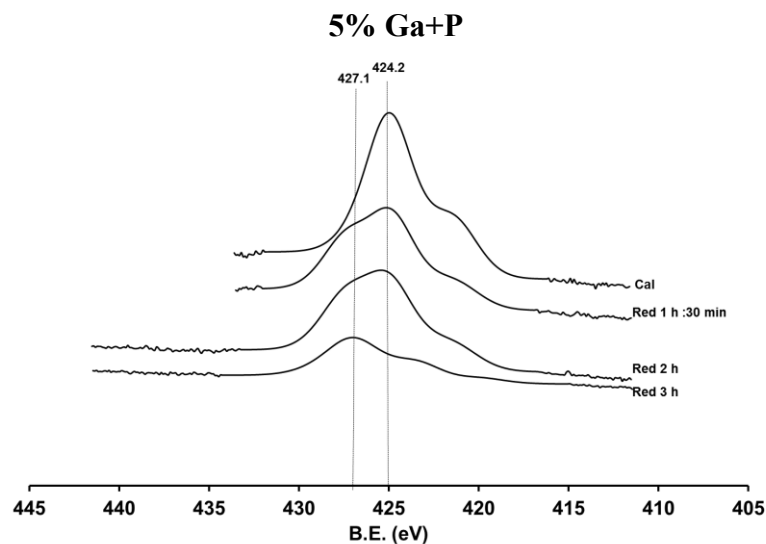


Figure III.10 Auger Spectra of 5%Ga+P calined (dotted line) or reduced for 1h30, 2 and 3h.

3.2. Catalytic tests

3.2.1. Transformation of cyclohexane

Cyclohexane ($C_{6,cycle}$) is an intermediate of the propane aromatization, but it is not observed among the products owing to its high reactivity. Nevertheless, the cyclohexane dehydrogenation can be useful to characterize the dehydrogenating function of the gallium based catalysts. The $C_{6,cycle}$ transformation is carried out at the same reaction temperature than this of propane aromatization, i.e. 803 K. The main products are benzene, toluene and xylene (dehydrogenation products), and light olefins and paraffins (cracking products). The presence of toluene and xylene indicates that alkylation reactions occur between the benzene and light olefins. **Figure III.11** displays the product yields as a function of the gallium content. Neither the zeolite nor the gallium oxide can easily dehydrogenate cyclohexane, but their combination allows it (**Fig. III.11.a**). On aluminosilicate catalysts, the synergistic effect is independent of the catalyst preparation (MM or IE) and it is optimal with an Al/Ga molar ratio of 0.4 (i.e a Ga content of 2.5 wt %). The cyclohexane dehydrogenation requires two functions, in other words a “bi-site”. **Figure III.11.b** shows the yield into cracking products as a function of gallium content. The cracking requires strong Brønsted acid sites, hence it seems maximum on the P zeolite and zero on Ga_2O_3 . The cracking yield decreases with the increase of gallium content owing to a neutralisation of the one part of Brønsted acid sites (**Table III.3**), which is higher on the MM series than on the IE series (**Fig. III.11**). The acid sites on the [Ga]-MFI series seem not enough strong to be able to crack the cyclohexane, making this catalyst extremely selective into benzene. On IE and MM catalyst series the presence of light olefins yields in side reactions such as alkylation the reaction leading to the formation of toluene and xylene.

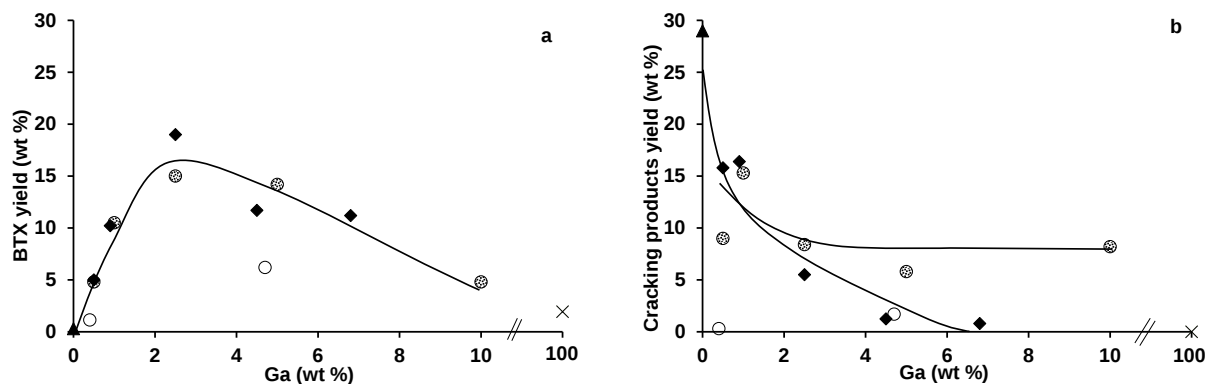


Figure III.11 Weight yields into BTX (a), cracking products (b), as a function of weight gallium content. Results obtained from dehydrogenation of cyclohexane at 803 K on : $\times$ Ga_2O_3 , $\blacktriangle$ P, $\otimes$ Ga+P, $\blacklozenge$ Ga/P and $\circ$ [Ga]-MFI catalysts series

3.2.2. Propane aromatization

The propane aromatization is carried out at 803 K under atmospheric pressure. **Figure III.12** compares the propane conversion as a function of time-on-stream on Ga_2O_3 , P zeolite, MM, IE and gallosilicate bifunctional catalysts. The activity and stability ranks as follows: $\text{Ga}_2\text{O}_3 < \text{P} < [\text{Ga}]\text{-MFI} < \text{Ga} + \text{P} \approx \text{Ga/P}$. After 1h, the deactivation rate ranges from 10 up to 30%. The combination of gallium with the zeolite enhances both the activity and the stability.

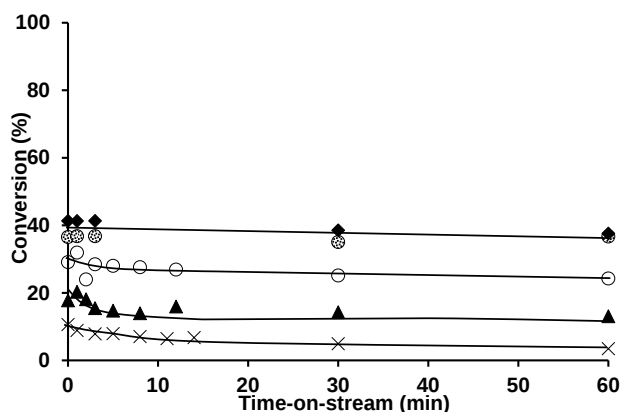
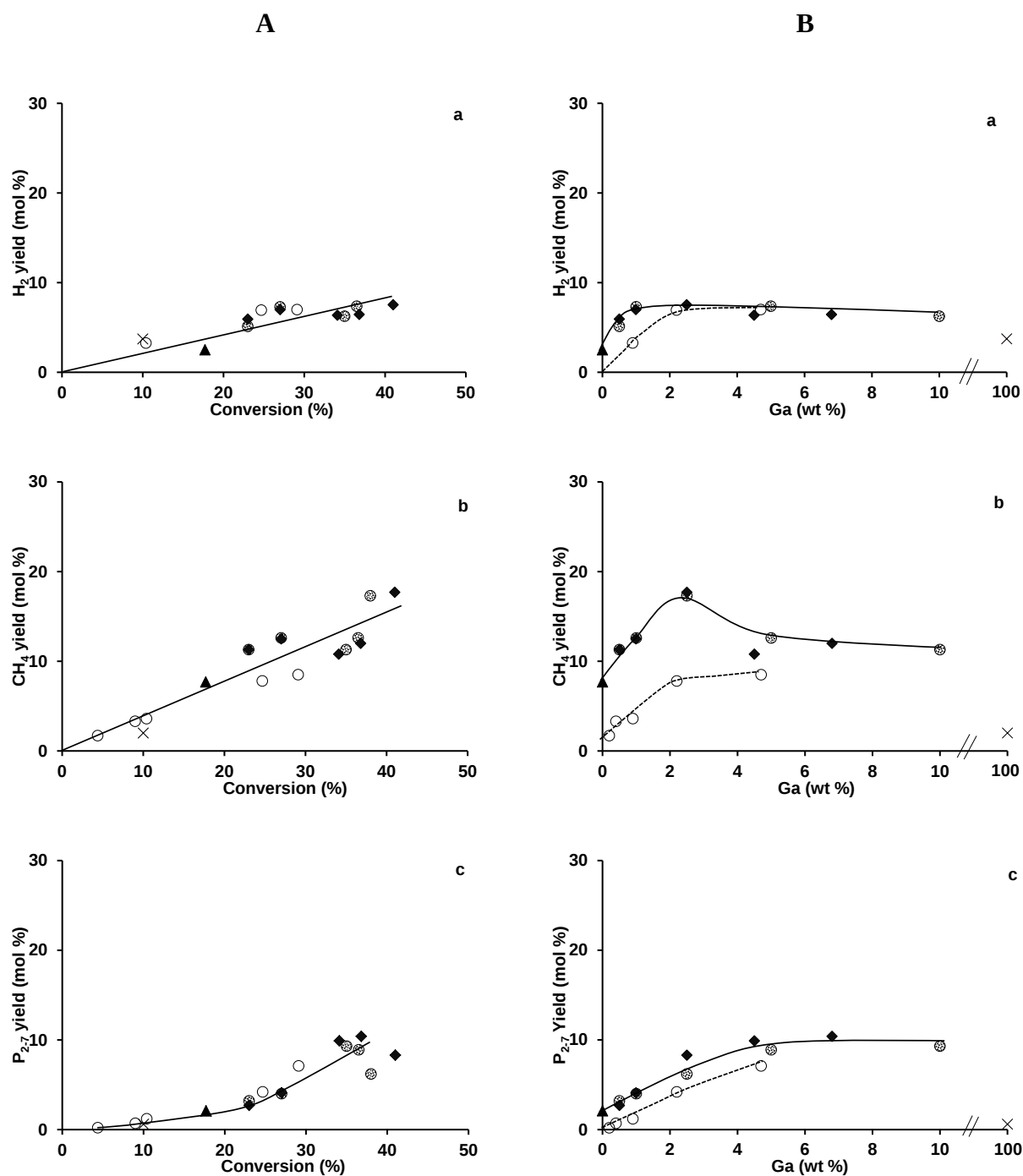


Figure III.12 Propane conversion as a function of time-on-stream obtained at 803 K on: $\times$ Ga_2O_3 , $\blacktriangle$ P, $\otimes$ 5%Ga+P, $\blacklozenge$ 2.5%Ga/P and $\circ$ 4.7%[Ga]-MFI.

The main desorbed products of the propane aromatization are methane, paraffins (P_{2-7}), olefins (O_{2-8}), aromatics (A_{6-9}) and hydrogen. No traces of cycloalkanes were detected showing the high reactivity of these molecules. The product yields are shown in **figure III.13-A** as a function of conversion. Regardless of the catalyst series, methane which results from protolytic

cracking, and H_2 from the dehydrogenation reaction, appear as primary products (**Fig. III.13-Aa**).



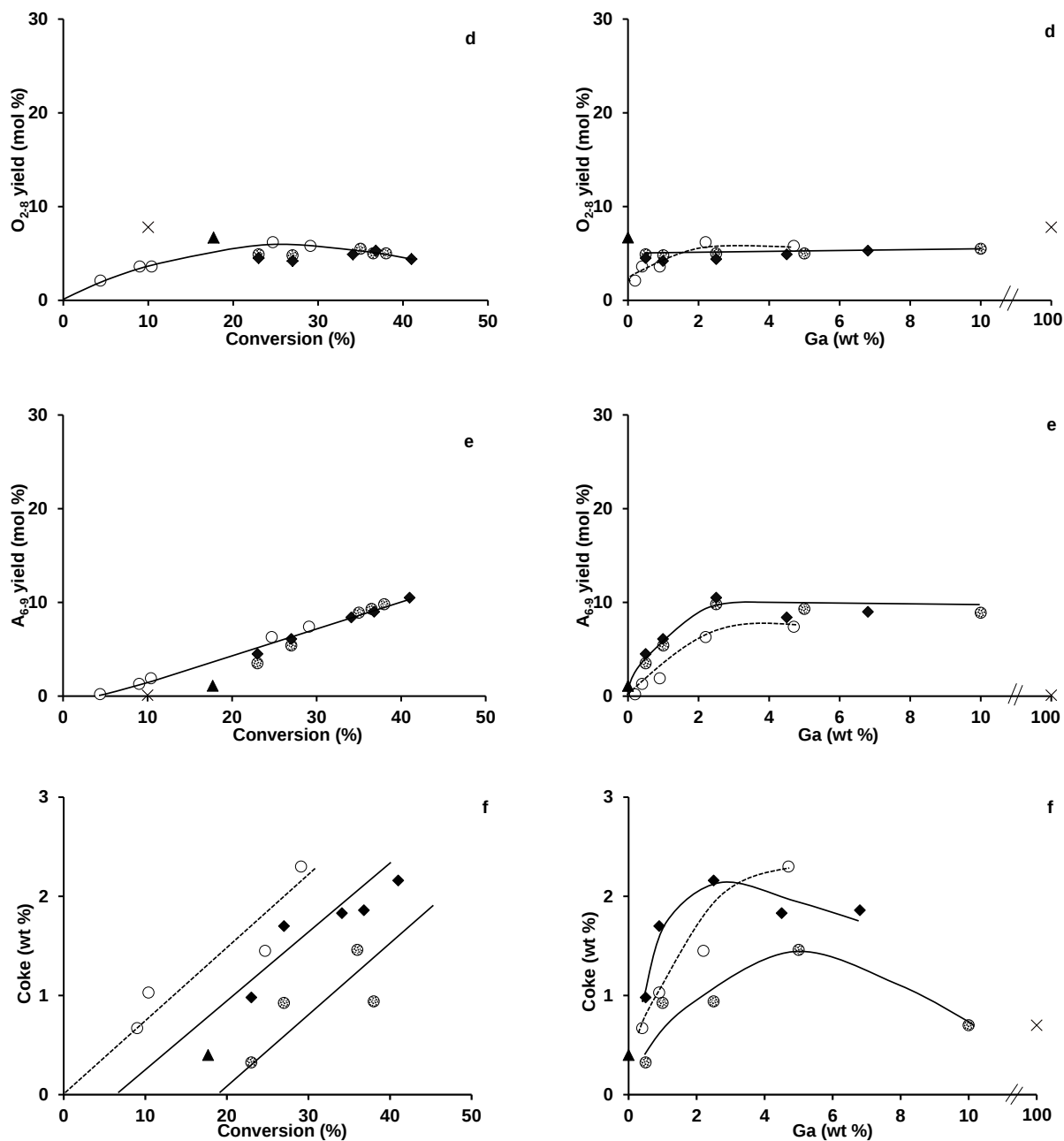
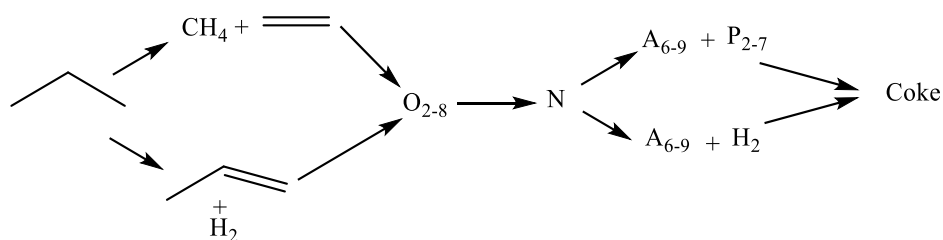


Figure III.13 Molar yields into H_2 (a), CH_4 (b), paraffins (c), olefins (d) aromatics (e) and weight coke percentage (f) as a function of propane conversion (A) and gallium weight content (B) at 803 K on: $\times$ Ga_2O_3 , $\blacktriangle$ P, $\otimes$ Ga+P, $\blacklozenge$ Ga/P, $\circ$ [Ga]-MFI catalysts series.

Since CH_4 is inert in our operating conditions, and its yield increases continuously with the conversion (**Fig. III.13-Ab**). Olefins are also primary products (**Fig. III.13-Ad**) and their high reactivity leads rapidly to secondary reaction such as di-trimerization reaction which is

followed by the formation of paraffin (**Fig. III.13-Ac**) and aromatic (**Fig. III.13-Ae**) (secondary products). The concomitant appearance of P_{2-7} and A_{6-9} proceeds probably from hydrogen transfer. Alkanes could also result from olefins hydrogenation but in this case one part of the produced hydrogen should be consumed. The A_{6-9}/P_{2-7} molar ratio is lower than 3 (**Fig. III.14**) indicating that one part of the aromatics continues to be transformed into polyaromatic compounds (coke) (**Fig. III.13-Af**). Therefore, the reaction scheme of propane aromatization is similar whatever was the method used for the synthesis of the bifunctional catalyst (**Scheme III.1**):



Scheme III.1 Reactional scheme of propane aromatization on bifunctional catalyst

The main difference concerns the coke quantity in the catalysts that ranks as follows: $[Ga]\text{-MFI} \gg Ga/P > Ga+P$. Surprisingly, the coke formation is more rapid on the less acidic bifunctional catalysts, and in the case of the gallosilicate, the coke appears practically as a primary product.

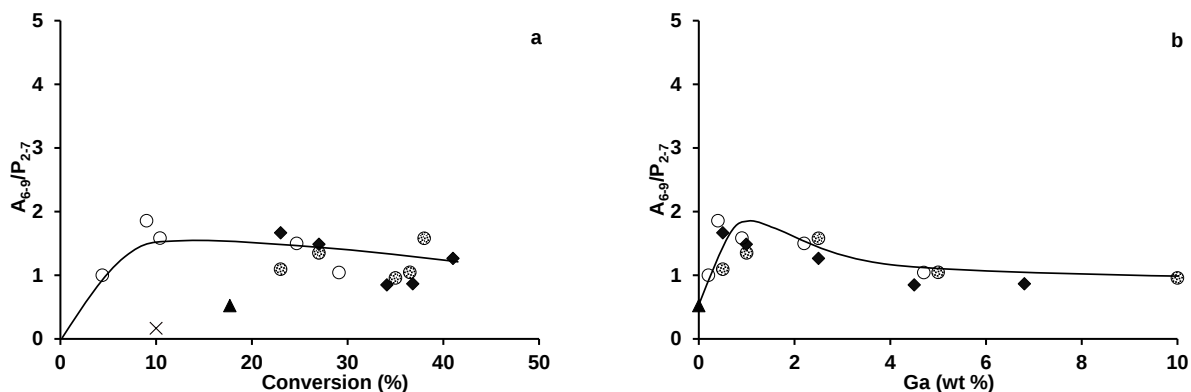


Figure III.14 Aromatics over paraffin molar yield (Ar/P) as a function of (a) conversion and (b) weight gallium content : at 803 K on: $\times$ Ga₂O₃, $\blacktriangle$ P, $\odot$ Ga+P, $\blacklozenge$ Ga/P, $\circ$ [Ga]-MFI catalysts series

Figure III.13 compares the initial conversion of propane as a function of gallium weight content on the three types of catalysts. The behavior of Ga+P and Ga/P series is similar: fast initial increase of the propane conversion with this of gallium content up to a maximum of 40 % at 2.5 wt.% Ga, followed by a slow decrease of conversion. The effect of gallium on the bifunctional catalysts prepared by ionic exchange or by mechanical mixture leads to similar product yields (**Fig. III.13-B**); all the yields increase with the gallium content to reach a plateau more or less rapidly: H₂ (8%), P₂₋₇ (10%), O₂₋₈ (5%), A₆₋₉ (10 %), and that of CH₄ passes through a maximum at a gallium content of 2.5 wt.%. Only the coke deposit is impacted by how the bifunctional catalyst is prepared; the coke formation is much more important on the IE catalyst series (**Fig. III.13-Bf**).

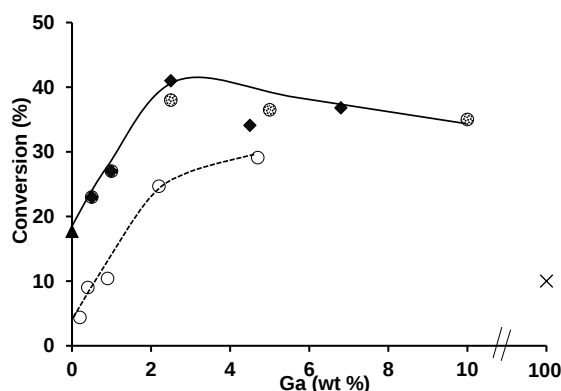


Figure III.15 Propane conversion as a function of weight gallium content obtained at 803 K on : × Ga₂O₃, ▲ P, and ⊗ Ga+P, ◆ Ga/P, ○ [Ga]-MFI catalysts series.

By comparing the catalysts at the same gallium content, propane conversion (**Fig. III.15**) as well as product yields (**Fig. III.13-B**) are lower on the gallosilicate catalyst than on a zeolite doped with gallium. A low Si/Ga is required to synthesize a gallosilicate as active as Ga/+P catalysts: Their yields into products tend to increase up to the same plateau than these obtained with IE or MM catalyst series, but a much higher gallium content is necessary to reach them.

3.3. Characterization of spent catalysts

The coke content after 1 h reaction on 5%Ga+P, 2.5% Ga/P and 4.7% [Ga]-MFI is practically the same, ca. 2 wt.%. **Table III.4** reports the properties of these spent catalysts such as pore volume, external surface, acidity, and these of the coke i.e. content, solubility, and oxidation temperature.

The infrared spectra of the OH region represented in **figure III.4** indicates that after the reaction the peak at 3611 cm^{-1} (related to Si-OH-Al band) partially reappears after it was gone during the reductive treatment for Ga+/P catalysts. This reappearance is concomitant with the increase of $[\text{PyH}^+]$ and decrease of $[\text{PyL}]$ (**Table. III.3,4**). This means that one part of the gallium species resulting of the ionic solid exchange (ca 14 % deduced from the concentration of LAS and BAS) is transformed during the aromatization reaction.

Bands of carbonaceous deposits are present on two IR spectra domains (**Fig. III.16**): in the i) $2700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ region, bands at 2954 and 2932 cm^{-1} are assigned to the asymmetric stretching mode of CH_3 and CH_2 groups, respectively, and at 2873 cm^{-1} to the symmetric stretching mode of CH_3 [28], and in the ii) $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ that combines different stretching modes of $\text{C}=\text{C}$ in condensed and non-condensed aromatics, and bending vibrations of CH . The bands at 1450 and 1505 cm^{-1} can be attributed to coke precursor molecules (number of aromatic rings limited to 2 and 3) and the other bands (1600 , 1588 , and 1465 cm^{-1}) to polyaromatic coke [28]. On the three catalysts, the coke is complex and constitutes poly alkyl polyaromatic molecules. The temperature required to burn it is high, ca. 810 K (**Table. III.4**).

Table III.4 Textural and acidic properties of spent catalysts

	Unit	5% Ga+P	2.5% Ga/P	4.7% [Ga]-MFI
Total coke^a	wt%	1.7	2	2.3
Soluble coke^b	wt%	0	0	0
Insoluble coke	wt%	1.7	2	2.3
$V_{\text{mic}}^{\text{1h}}/V_{\text{mic}}^{\text{0c}}$	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0.7	0.7	0.6
$S_{\text{ext}}^{\text{1h}}/S_{\text{ext}}^{\text{0c}}$	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	0.7	0.5	0
$[\text{PyH}^+]^{\text{d}}$	$\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$	250	250	204
$[\text{PyL}]^{\text{d}}$	$\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$	304	253	392
$T_{\text{ox coke}}^{\circ}$	K	809	813	807

Measured by thermogravimetry, ^b After digestion with HF and washing with CH_2CL_2 , ^c estimated by t-plot method, ^d Measured by pyridine adsorption on Bronsted (PyH^+) and Lewis (PyL) after evacuation at 423 K .

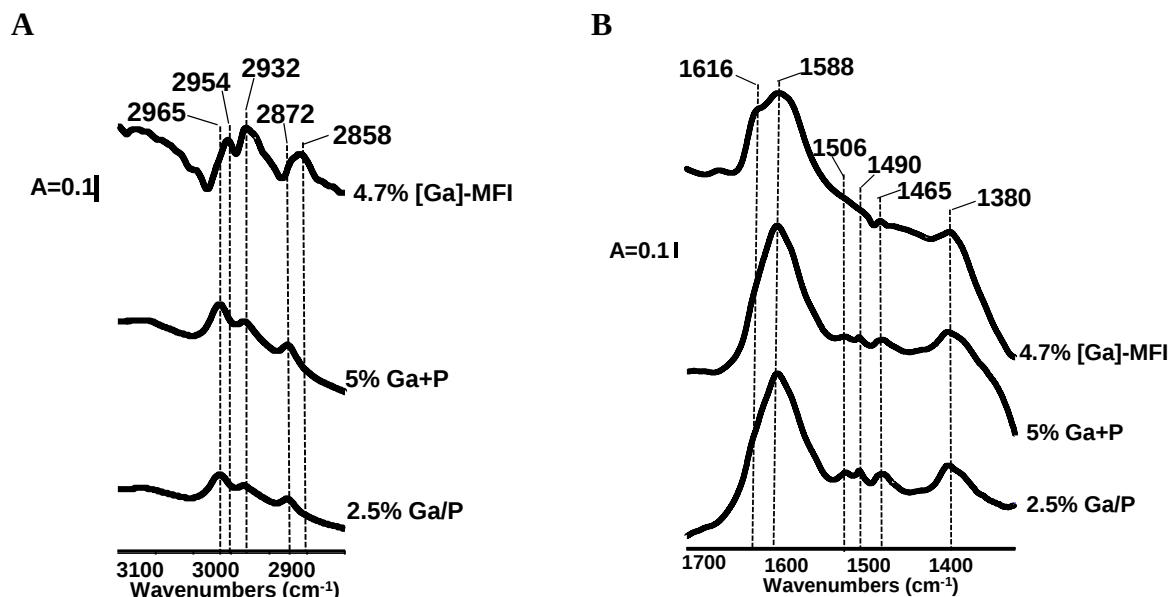


Figure III.16 IR spectra of carbonaceous deposit (obtained after subtraction of between the spectra of coked and fresh catalysts)

The trapped coke molecules are liberated from the catalyst by the digestion of the zeolite framework with a hydrofluoric acid solution. One fraction of coke can be recovered by a simple liquid-liquid extraction using methylene chloride as a solvent (C_{soluble}), the other fraction is insoluble ($C_{\text{insoluble}}$) and forms black particles in the suspension. Regardless of the different types of catalysts, the totality of coke is insoluble (**Table III.4**), which confirms its polyaromatic character. The MALDI-TOF mass spectrum of the insoluble coke (**Fig. III.17.**) shows on the gallosilicate a wide molecular weight distribution from 200 Da to more than 700 Da with a maximum centered at 420 Da, and on Ga+/P a wide distribution that begins from 300 Da with a maximum at 430 Da. The structure of the insoluble coke deduced from the exact molar weight is extremely complex with a number of aromatic rings (NR) of at least 5 and possibly greater than 15 (**table III.5**). A molar weight of 420 Da corresponds to 10 NR. The formation of the “heavy” coke is due to the high reaction temperature; at moderate temperature ($> 550\text{K}$) the coke formation follows a shape selectivity mechanism, while at high temperature its growth is so rapid so that it tends to overflow on the crystal surface.

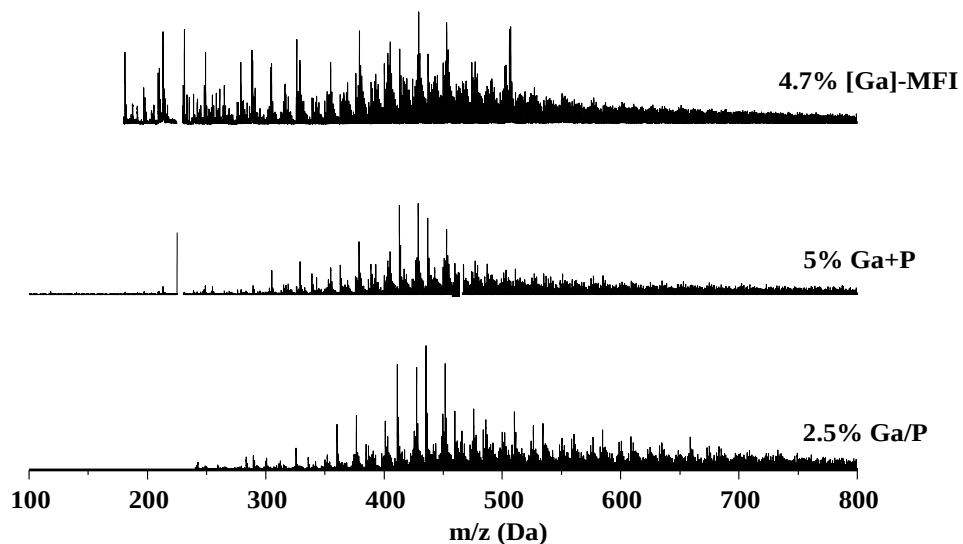


Figure III.17 Maldi spectra of insoluble coke of 2.5%Ga/P, 5%Ga+P and 10%[Ga]-MFI.

The coke, which is “heavy” is also extremely toxic. Indeed, in the most favorable scenario, assuming that the totality of coke is located in the micropores and its density is equal to 1 (which is false, it should be higher), the real volume occupied by 2 wt.% coke would be equal to 0.02 cm^3 , which is 3 times lower than the pore volume that has disappeared. Hence, the mode of deactivation by this “heavy” coke seems to occur by pore blocking. As a reminder, the deactivation on MFI (a tridimensional zeolite) known to be resistant to coking proceeds usually by poisoning.

Table III.5 Molecular composition of insoluble coke determined by MALDITOF on the 10%[Ga]-MFI, 5% Ga+P and 2.5% Ga/P catalysts.

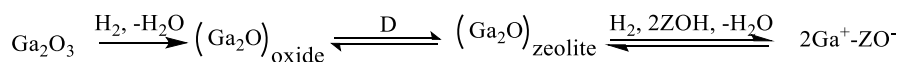
4.7% [Ga]-MFI				
Formula	m/z range	Carbon number	Insaturation number	NR
C ₂₀ H ₁₂	252	19	15	5
C ₂₂ H ₁₂	276	22	17	6
C ₂₃ H ₁₄	290	23	17	6
C ₂₆ H ₁₄	326	26	20	7
C ₂₇ H ₁₆	340	26	13	7
C ₂₈ H ₁₆	352	28	14	9
C ₃₀ H ₁₆	376	30	23	8
C ₃₁ H ₁₈	390	31	23	8
C ₃₃ H ₁₈	414	33	25	10

5% Ga+P				
Formula	m/z range	Carbon number	Insaturation number	NR
C ₂₈ H ₁₆	364	28	22	8
C ₃₀ H ₁₆	376	30	23	8
C ₃₃ H ₁₈	414	33	25	10

2.5% Ga/P				
Formula	m/z range	Carbon number	Insaturation number	NR
C ₂₆ H ₁₄	326	26	20	7
C ₂₇ H ₁₆	340	26	13	7
C ₂₈ H ₁₆	352	28	14	9
C ₃₀ H ₁₆	376	30	23	8
C ₃₁ H ₁₈	390	31	23	8

4. Discussion

Two series of bifunctional Ga-MFI catalysts, wherein the gallium cation is either on the external surface (Ga/P) or separated (Ga+P) from the zeolite crystal are used to highlight the difference arising during the reductive solid ionic exchange (RSIE) mechanism. The reduction treatment carried out at high temperature on Ga/P and Ga+P series yields a lot of modifications: change of the morphology of the gallium oxide (**Fig. III.1**), disappearance of the bridging hydroxyl bands (**Fig. III.4**), diminution of the concentration of Brønsted acid sites which is concomitant to the increase of that of Lewis acid sites (**Table. III.3, Fig. III.5**), and increase of the Si/Ga ratio of the external surface (**Fig. III.8**). All these changes show that a solid ionic exchange occurs during the reduction treatment regardless of the initial location of gallium (**Scheme III.2**). The migration of gallium cation implies the formation of a mobile species, the gallium suboxide (Ga₂O) [3], [9], [15], [21]–[23], [29]–[33], by which its formation is confirmed by the TPR results (**Fig. III.5**). Ga₂O is able to diffuse within the zeolite micropores to the protonic site. The reductive solid ionic exchange occurs up to complete exchange with the bridged OH groups (**Fig. III.3**) after which the nanoparticles of gallium oxide accumulate on the external surface (crystal) of the zeolite (**Fig. III.1**).



Scheme III.2 reductive solid ionic exchange

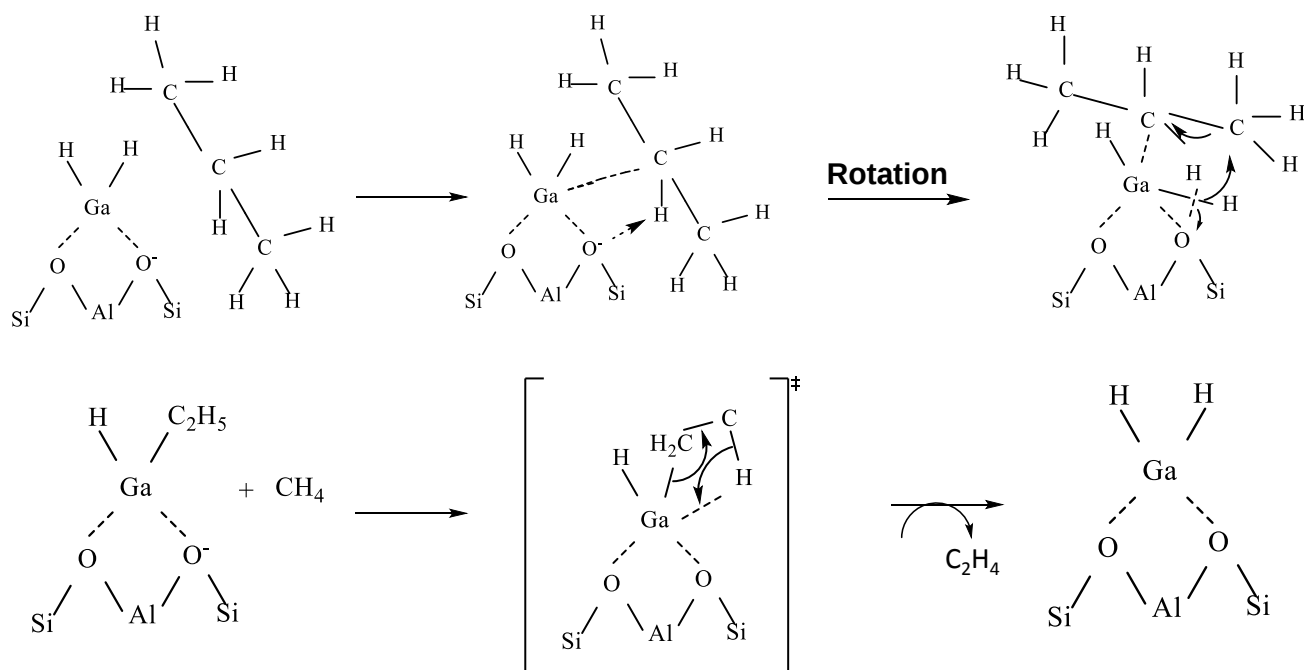
The RSIE mechanism is faster on Ga/P than on Ga+P (**Fig. III.7,9**). This behavior is also observed by Southward *et al* [18]. The authors compared the reduction temperature (TR) of two mechanical mixtures that differ by the ball milling time (t_{milling}), and concluded that with increasing of t_{milling} , TR decreased but it still higher than that obtained with a catalyst prepared by ionic exchange. This suggests that a close intimacy between the gallium species and the zeolite particles is required.

The reductive solid ionic exchange mechanism automatically induces an additional step in the case of Ga+P due to the physical separation of the two oxides: the gas phase diffusion of the gallium suboxide which is slower than the surface diffusion.

The RSIE mechanism is reversible since after complete exchange, the OH groups appear again after the propane aromatization reaction.

Although the rate of reductive solid ionic exchange depends on the initial position of Ga, the reduction treatment yields in the same dehydrogenation sites (DHS). The identical catalytic results (activity, stability) of propane aromatization (**Fig. III.13,15**) and of cyclohexane dehydrogenation (**Fig. III.11**) regardless of the catalyst preparation (IE or MM), demonstrates that the amount of DHS formed depends only on the gallium content.

The gallium oxides and protonic zeolite independently are not able to dehydrogenate cyclohexane (**Fig. III.11**), they can perform it when combined together. The best performance is obtained with a Ga/Al ratio of 2.5. The dehydrogenation and aromatization of propane occur on the same active centers in Ga/P and Ga+P. Identical dehydrogenation properties do not necessarily imply the same acidic properties. Indeed, on reduced Ga/P and Ga+P, they are slightly different; the decrease of the concentration of Brønsted acid sites is lower when Ga oxides are initially distant (**Fig. III.5**). The presence of BAS leads to side reaction such as cracking, which is particularly important in the case of the cyclohexane dehydrogenation on the Ga+P series. In spite of this difference, the selectivity is identical in propane aromatization on the two catalyst series, moreover it is also the same on the gallosilicate series, although these catalysts are exempt of strong Brønsted acid sites. The low cracking activity of [Ga]-MFI is confirmed by the high selectivity into benzene in the dehydrogenation of cyclohexane (**Fig. III.9**). The identical selectivity on the three series, despite of presence or absence of aluminum atom in the zeolite framework is surprising (**Fig. III.13.Ae**). For example, the methane formation could result from protolytic cracking in the presence of strong Brønsted acid sites as is the case with the H-ZSM-5 zeolite ("carbenium" mechanism, [5], [30]); but in the case of gallosilicate, there is none, and the yield in methane increases with the gallium content (**Fig. III.13.Bb**). Hence, the methane formation should come from of propane activation on the gallium species via an "alkyl" mechanism as proposed by Van Santen *et al.* [34] and as suggested by Price *et al.* [35], the propane activation arises from Lewis acid-base pair action of the gallium cations and the neighboring zeolite oxygen anions (basic site) (**Scheme. III.3**). This type of bi-site appears particularly active in oligomerization reaction, with the formation of a heavy and very toxic coke.



Scheme III.3 Alkyl activation of the propane on a “bi-site”

Finally, the temperature used for the pretreatment of [Ga-MFI] ($T = 873$ K) is too low to cause the degallation and formation of extraframework gallium species [11]. Hence, the framework gallium in the [Ga]-MFI series is less active than the extraframework one present in the case of reduced Ga/+P series. The lower activity of gallosilicate could be attributed to a higher strength of the basic site.

5. Conclusion

Three series of gallium based catalysts were prepared by hydrothermal synthesis of gallosilicate, mechanical mixing (MM) and ionic exchange (IE). On MM and IE catalysts series, an ionic solid exchange occurs during the reduction treatment yielding catalysts with identical acidic and hydrogenating properties, therefore the same catalytic performances in both propane aromatization and cyclohexane aromatization. The reduced aluminosilicates doped with gallium are more active than the gallosilicate series. The active site is a bifunctional site combining Lewis acid-base pair action of gallium cations with neighboring zeolite oxygen anions (basic site). The propane activation occurs through an alkyl mechanism that can decompose to either methane and ethylene or propene and hydrogen. There is one difference between IE and MM catalyst series concerning the coke formation that seems higher on the IE catalyst series than on

the MM series. On the three catalysts series, the coke is heavy and located within the zeolite micropores making it extremely toxic. The presence of intracrystalline mesopores can be a good option to mitigate the coke toxicity by limiting its growth in the zeolite micropores.

References

- [1] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. Les Ulis: EDP Sciences, 2006.
- [2] P. Mériaudeau, C. Naccache, « Gallium based MFI zeolites for the aromatization of propane », *Gallium-Loaded Zeolites Relat. Syst.*, vol. 31, n° 3, p. 265-273, décembre 1996.
- [3] G. Krishnamurthy, A. Bhan, et W. N. Delgass, « Identity and chemical function of gallium species inferred from microkinetic modeling studies of propane aromatization over Ga/HZSM-5 catalysts », *J. Catal.*, vol. 271, n° 2, p. 370-385, mai 2010.
- [4] T. E. Tshabalala, M. S. Scurrall, « Aromatization of n-hexane over Ga, Mo and Zn modified H-ZSM-5 zeolite catalysts », *Catal. Commun.*, vol. 72, p. 49-52, déc. 2015.
- [5] E. Iglesia, J. E. Baumgartner, G. L. Price, « Kinetic coupling and hydrogen surface fugacities in heterogeneous catalysis: I. Alkane reactions on Te/NaX, H-ZSM5, and Ga/H-ZSM5 », *J. Catal.*, vol. 134, n° 2, p. 549-571, 1992.
- [6] E. G. Derouane, S. B. Abdul Hamid, I. I. Ivanova, N. Blom, P.-E. Højlund-Nielsen, « Thermodynamic and mechanistic studies of initial stages in propane aromatisation over Ga-modified H-ZSM-5 catalysts », *J. Mol. Catal.*, vol. 86, n° 1, p. 371-400, janv. 1994.
- [7] S. B. A. Hamid, E. G. Derouane, P. Mériaudeau, C. Naccache, « Ageing of Ga/H-MFI(Si,Al) propane aromatisation catalysts », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 88, Supplement C vol., B. Delmon et G. F. Froment, Éd. Elsevier, 1994, p. 183-190.
- [8] D. B. Lukyanov, N. S. Gnep, M. R. Guisnet, « Kinetic modeling of ethene and propene aromatization over HZSM-5 and GaHZSM-5 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, n° 2, p. 223-234, 1994.
- [9] M. Barre, N. S. Gnep, P. Magnoux, S. Sansare, V. R. Choudhary, M. Guisnet, « Ga₂O₃/HZSM5 propane aromatization catalysts. Influence of the hydrogen pretreatment on the acid and redox functions », *Catal. Lett.*, vol. 21, n° 3-4, p. 275-281, 1993.
- [10] R. Le Van Mao, J. Yao, B. Sjiariel, « Aromatization of n-butane over new LD-HBS catalysts. Effect of the gallium oxide support », *Catal. Lett.*, vol. 6, n° 1, p. 23-32, 1990.
- [11] G. Giannetto, A. Montes, N. S. Gnep, A. Florentino, P. Cartraud, et M. Guisnet, « Conversion of Light Alkanes into Aromatic Hydrocarbons .VII. Aromatization of Propane on Gallosilicates: Effect of Calcination in Dry Air », *J. Catal.*, vol. 145, n° 1, p. 86-95, janv. 1994.
- [12] K. Nishi, S. Komai, K. Inagaki, A. Satsuma, T. Hattori, « Structure and catalytic properties of Ga-MFI in propane aromatization », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 223, n° 1, p. 187-193, janv. 2002.
- [13] V. R. Choudhary, S. A. R. Mulla, S. Banerjee, « Aromatization of n-heptane over H-AlMFI, Ga/H-AlMFI, H-GaMFI and H-GaAlMFI zeolite catalysts: influence of zeolitic acidity and non-framework gallium », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 57, n° 3, p. 317-322, 2003.
- [14] R. Liu, H. Zhu, Z. Wu, Z. Qin, W. Fan, J. Wang, « Aromatization of propane over Ga-modified ZSM-5 catalysts », *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 43, n° 8, p. 961-969, août 2015.
- [15] K. M. Dooley, C. Chang, G. L. Price, « Effects of pretreatments on state of gallium and aromatization activity of gallium/ZSM-5 catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 84, n° 1, p. 17-30, mai 1992.
- [16] C. R. Bayense, A. J. H. P. van der Pol, J. H. C. van Hooff, « Aromatization of propane over MFI-gallosilicates », *Appl. Catal.*, vol. 72, n° 1, p. 81-98, mai 1991.

- [17] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, et T. V. Choudhary, « Direct aromatization of natural gas over H-gallosilicate (MFI), H-galloaluminosilicate (MFI) and GaH-ZSM-5 zeolites », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 162, n° 1, p. 239-248, nov. 1997.
- [18] B. W. L. Southward, R. J. Nash, C. T. O'Connor, « In-situ DRIFTS studies of the activation of Ga/H-ZSM-5 catalysts for the aromatization of propane », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 135, n° 1, p. 177-191, février 1996.
- [19] V. Kanazirev, R. Piffer, H. Förster, « FTIR spectroscopic evidence for a key role of hydrogen in creating an active state of Ga₂O₃/HZSM-5 mixed catalysts », *J. Mol. Catal.*, vol. 69, n° 2, p. L15-L18, oct. 1991.
- [20] E. J. M. Hensen, M. Garcia-Sanchez, N. Rane, P. C.M.M. Magusin, P.-H. Liu, K-J Chao, and R.A. V. Santen « In situ Ga K edge XANES study of the activation of Ga/ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition of trimethylgallium », *Catal. Lett.*, vol. 101, n° 1-2, p. 79-85, mai 2005.
- [21] N. Rane, M. Kersbulck, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, « Cracking of n-heptane over Brønsted acid sites and Lewis acid Ga sites in ZSM-5 zeolite », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, n° 2-3, p. 279-291, avril 2008.
- [22] M. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka, « Acid Properties of Dealuminated Mordenites Studied by IR Spectroscopy. 2. Concentration, Acid Strength and Heterogeneity of OH Groups », p. 1455-1461, 1997.
- [23] V. de O. Rodrigues, J.-G. Eon, A. C. Faro, « Correlations between Dispersion, Acidity, Reducibility, and Propane Aromatization Activity of Gallium Species Supported on HZSM5 Zeolites », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 10, p. 4557-4567, mars 2010.
- [24] M. Guisnet, N. S. Gnep, F. Alario, « Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 89, n° 1, p. 1-30, sept. 1992.
- [25] N. Al-Yassir, M. N. Akhtar, et S. Al-Khattaf, « Physicochemical properties and catalytic performance of galloaluminosilicate in aromatization of lower alkanes: a comparative study with Ga/HZSM-5 », *J. Porous Mater.*, vol. 19, n° 6, p. 943-960, déc. 2012.
- [26] H. Xiao J. Zhang, X. Wang, Q. Zhang, H. Xie, Y. Han, Y. Tan « A highly efficient Ga/ZSM-5 catalyst prepared by formic acid impregnation and in situ treatment for propane aromatization », *Catal Sci Technol*, vol. 5, n° 8, p. 4081-4090, 2015.
- [27] E. S. Shpiro, D. P. Shevchenko, M. S. Kharson, A. A. Dergachev, et K. M. Minachev, « Formation of strong electron—acceptor centers in reduced Ga- and PT—Ga zeolites », *Zeolites*, vol. 12, n° 6, p. 670-673, juillet 1992.
- [28] A. I. Serykh, M. D. Amiridis, « In situ X-ray photoelectron spectroscopy study of gallium-modified MFI zeolite », *Surf. Sci.*, vol. 603, n° 13, p. 2037-2041, juillet 2009.
- [29] H. S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, M. Guisnet, « Influence of coke on the acid properties of a USHY zeolite », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 38, n° 2, p. 197-205, août 2000.
- [30] J. F. Joly, H. Ajot, E. Merlen, F. Raatz, F. Alario, « Parameters affecting the dispersion of the gallium phase of gallium H-MFI aromatization catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 79, n° 2, p. 249-263, décembre 1991.
- [31] G. D. Meitzner, E. Iglesia, J. E. Baumgartner, E. S. Huang, « The Chemical State of Gallium in Working Alkane Dehydrocyclodimerization Catalysts. In situ Gallium K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy », *J. Catal.*, vol. 140, n° 1, p. 209-225, mars 1993.
- [32] S. B. A. Hamid, E. G. Derouane, G. Demortier, J. Riga, M. A. Yarmo, « State, activation, and migration of gallium in Ga H-MFI(Si,Al) propane aromatization catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 108, n° 1, p. 85-96, janv. 1994.

- [33] A. C. Faro, V. de O. Rodrigues, J.-G. Eon, « *In Situ* X-ray Absorption Study of the Genesis and Nature of the Reduced Gallium Species in Ga/HZSM5 Catalysts », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 11, p. 4749-4756, mars 2011.
- [34] V. de O. Rodrigues, A. C. Faro Júnior, « On catalyst activation and reaction mechanisms in propane aromatization on Ga/HZSM5 catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 435-436, p. 68-77, sept. 2012.
- [35] M. V. Frash, R. A. van Santen, « Activation of Small Alkanes in Ga-Exchanged Zeolites: A Quantum Chemical Study of Ethane Dehydrogenation », *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, n° 11, p. 2468-2475, mars 2000.
- [36] G. L. Price, V. Kanazirev, K. M. Dooley, V. I. Hart, « On the Mechanism of Propane Dehydrocyclization over Cation-Containing, Proton-Poor MFI Zeolite », *J. Catal.*, vol. 173, n° 1, p. 17-27, janv. 1998.

Chapitre IV

*Propane aromatization on
hierarchical Ga/H-ZSM-5
catalysts*

1. Introduction

The selective transformation of light alkanes to aromatics that are more valuable and versatile feedstocks for the chemical industry becomes again one of the major challenges of catalytic chemistry. ZSM-5 doped with gallium is a proven good bifunctional catalyst for the aromatization of propane [1]. Ga can be incorporated into zeolite by different methods: ionic exchange [2]–[5], impregnation using Ga salts [6]–[8], mechanical mixing of Ga_2O_3 [9], [10], with zeolite followed by thermal treatment. These different preparation methods of the bifunctional catalyst result in different possible initial locations of gallium: framework, extra-framework, exchange position or on external surface, as well as different oxidation states (0, +I, +III) [9], [11]–[13]. Under hydrogen atmosphere at high temperature ($T > 873 \text{ K}$), a reductive solid ionic exchange occurs through the diffusion of gallium suboxide in the zeolite micropores [7], [9], [14]–[22].

The creation of mesopores connected to the zeolite micropores appears as a simple manner to improve the diffusion of the mobile species, the level of connection between the two networks impacts as well their diffusion efficiency. Intracrystalline mesopores are created, while maintaining the concentration of Brønsted acid sites, through a desilication treatment by using NaOH [23]; the addition of a surfactant agent as tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) allows shaping the mesopores [24].

The intracrystalline mesopores are like “highways” for mobile gallium species, the reactant and the products, improving both the accessibility of Ga_2O to protonic sites, the reactant to active “bi-sites” (gallium cations and neighboring zeolite oxygen anions, [25]) and the product desorption.

The increase of catalyst lifetime on the hierarchical zeolite is attributed to the enhancement of the mass transfer of products (precursors of coke) to the external surface where they can accumulate. Therefore, hierarchized materials appear to be more tolerant to coking; more coke is required to totally deactivate the catalyst [26], [27].

Ogunronbi *et al* have shown that the presence of intracrystalline mesopores is also beneficial for the yield into aromatic compounds, owing to a better penetration of gallium species within the zeolite crystal either during the cationic exchange or/and the reduction treatment [27]. These combined effects result in the formation of a larger number of active species (gallium hydride) and a better distribution (Dispersion).

The aim of this chapter is to confirm that the presence of intracrystalline mesopores is beneficial to propane dehydrocyclization. Two series of bifunctional catalysts were prepared by mechanical mixture and ionic exchange from a ZSM-5 zeolite desilicated by NaOH with or without TBAOH; the gallium content ranging up to 6.8 wt%. The acidic properties nature, concentration and strength will be characterized by using two probe molecules, pyridine for the nature and the number of acid sites and CO for their strength. The acidic, dehydrogenation and dehydrocyclisation properties will be evaluated by using three model reactions: *n*-hexane cracking, transformation of cyclohexane and propane aromatization, respectively.

2. Experimental part used for this chapter

2.1. Preparation of catalysts

The generation of mesopores inside a commercial ZSM-5 zeolite (CBV 8014, noted P) with a molar Si/Al ratio of 40 was carried out by using NaOH (0.2M) [23], or NaOH with TBAOH ([TBAOH+NaOH]=0.2) [24], at 338 K for 30 min. The desilicated zeolites, noted H_{NaOH} and $H_{NaOH+TBAOH}$, respectively, were calcined at 773 K for 12 h, then exchanged by a solution of NH_4NO_3 at 333 K for 1 h (three times), dried and calcined at 773 K for 12h. H_{NaOH} and $H_{NaOH+TBAOH}$ were washed with a solution of 0.1 M HCl at 343 K for 6 h, then washed with distilled water, dried and calcined at 773 K.

The bifunctional catalysts with a Ga content ranging from 0.5 to 6.8 wt.% were prepared by mechanical mixture (MM) or ionic exchange (IE). MM series (Ga+ zeolite), were simply obtained by mixing the zeolite with β -Ga₂O₃ (purity 99.99 %; Alfa Aesar); the powders were mixed and milled several times in a mortar to ensure a homogeneous distribution. IE (Ga/zeolite) was carried out at 373 K for 3 h with Ga(NO₃)₃ (purity 99.90 %; Sigma Aldrich) by using a volume of the exchange solution per gram of zeolite of 100. Then, the material was calcined at 773K for 12 h with a temperature increasing rate of 5 K.min⁻¹.

2.2. Characterization methods

The elemental composition of the bifunctional catalysts (Si, Al, Ga) was measured by using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) on an Optima 2000 DV (Perkin-Elmer). The morphology and size of crystals were determined by scanning electronic microscopy (SEM) on a FEG-SEMJEOL microscope (JSM 5600—LV model) and by transmission electronic microscopy (TEM) on a Philips CM 120 microscope equipped with a LaB₆ filament. The crystallinity of the zeolite was drawn by using a PAN analytical (X'Pert Pro MPD) diffractometer over a 5°-50° 2 Θ range using the CuK α radiation (λ = 154.05 pm). The textural properties were determined by sorption measurements of nitrogen at 77 K, on a Micromeritics ASAP 2000 gas adsorption analyser. Prior to measurement, samples were outgassed at 623 K for 4 h after a plateau at 363 K for 1 h. The acidity of the samples and the strength of the OH groups were measured by adsorption of two probe molecules followed by infrared spectroscopy: pyridine at 423 K and carbon monoxide at 77 K, respectively. The FT-IR measurements were carried out on a Nicolet 750 Magma FTIR 550 spectrometer (resolution 2 cm⁻¹). Samples were pressed into thin wafers ($\approx$ 20 mg) and activated in situ in the IR cell under secondary vacuum (10⁻⁶ mbar) at 623 K. Prior to measurement, the samples were treated overnight either under air (100 mL.min⁻¹) at 723 K (2 K.min⁻¹) or under hydrogen (100 mL.min⁻¹) at 873 K. Adsorption of pyridine at 423 K probed the Brønsted and Lewis acid sites and their concentrations were calculated by integrating the band areas at 1545 and 1451 cm⁻¹ by using extinction coefficients 1.13 and 1.28 cm. μ mol⁻¹, respectively [28]. The temperature-programmed reduction (TPR) measurements were carried out using a Quantachrome Autosorb 1-C analyser. The catalyst (200 mg) was pre-treated in situ at 373 K (5 K.min⁻¹) for 1 h under helium (He) flow (30 mL.min⁻¹). After cooling to room temperature under He (30 mL.min⁻¹), the reduction was carried out up to 1273 K under H₂ (1 vol. %) diluted in argon (Ar) with a flow rate of 30 mL.min⁻¹ and a heating rate of 5 K.min⁻¹.

2.3. Catalytic tests

Cyclohexane transformation at 803 K: The bifunctional catalysts (100 mg) were reduced under hydrogen (90 mL.min⁻¹) at 873 K for 10 h. The cyclohexane transformation was carried out in a down-flow fixed-bed reactor at 803 K, at atmospheric pressure with a H₂/cyclohexane molar ratio of 16 and a contact time (1/WHSV) of 0.08 s. The products were analysed on-line

with a gas chromatograph (Varian 3400 X) equipped with a flame ionization detector connected to a capillary column (PLOT/Al₂O₃, 50 m, d_i = 530 µm).

n-Hexane cracking at 803 K: The bifunctional catalysts (60 mg) were reduced under hydrogen flow (50 ml.min⁻¹) at 873 K for 10 h. The *n*-hexane cracking was carried out in a top-flow fixed-bed reactor at 803 K under atmospheric pressure with *n*-C₆/N₂ molar ratio of 34 and a contact time of 0.04 s. The products were analysed on-line with a gas chromatograph (VARIAN 450) equipped with a flame ionized detector connected to a capillary column (Al₂O₃/KCl : 50 m, d_i = 320 µm).

Propane aromatization at 803 K: The bifunctional catalysts (300 mg) were reduced under hydrogen (60 mL.min⁻¹) at 873 K for 10 h. The propane dehydrocyclisation was carried out in a top flow fixed bed reactor at 803 K under 0.1 MPa of propane (purity: 100%, Air Liquide) and a contact time of 0.18 s. The products were analysed on-line using a gas chromatograph (7890A Agilent) equipped with a TCD connected to a mole sieve column (13 X, 1.5 m, d_i = 0.2 mm) and a FID linked to a capillary column (CP-Sil PONA CB, 100 m, d_i = 250 µm).

3. Results and discussion

3.1. Impact of alkaline treatment on the acid and textural properties of acidic zeolites

The textural and acidic properties of the parent zeolite (P) and the two hierarchical zeolites (H_{NaOH} and H_{NaOH+TBAOH}) are summarized in **table IV.1**. **Figure IV.1** compares the nitrogen adsorption isotherm of the parent (P) and the two desilicated zeolites (H_{NaOH} and H_{NaOH+TBAOH}). The parent zeolite exhibits an isotherms of type I with a small increase at high relative pressure ($P/P_0 > 0.9$) due to few mesopores formed by the agglomeration of zeolite crystals ($V_{meso}^{inter} = 0.04 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Upon alkaline treatment, the shape of isotherm changes significantly and can be described as a combination of type I and type IV isotherms, with a hysteresis loop indicating the presence of mesopores ($V_{meso} = 0.38 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) for the H_{NaOH} zeolite. The pore size distribution calculated from BJH-equation applied to the desorption branch shows a broad size distribution ranging from 2 to 7 nm (**Fig. IV.1b**). The addition of surfactant to the sodium hydroxide yields to an widening of the hysteresis loop (**Fig. IV.1a**), a sign of a more homogenous mesopores size; the pore size distribution is narrower ranging from 1 to 3 nm (**Fig. IV.1b**). The creation of intracrystalline mesopores by desilication treatment has practically no

impact on the micropore volume ($0.15\text{--}0.17\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), contrariwise to the external surface area that mechanically increases (**Table VI.1**).

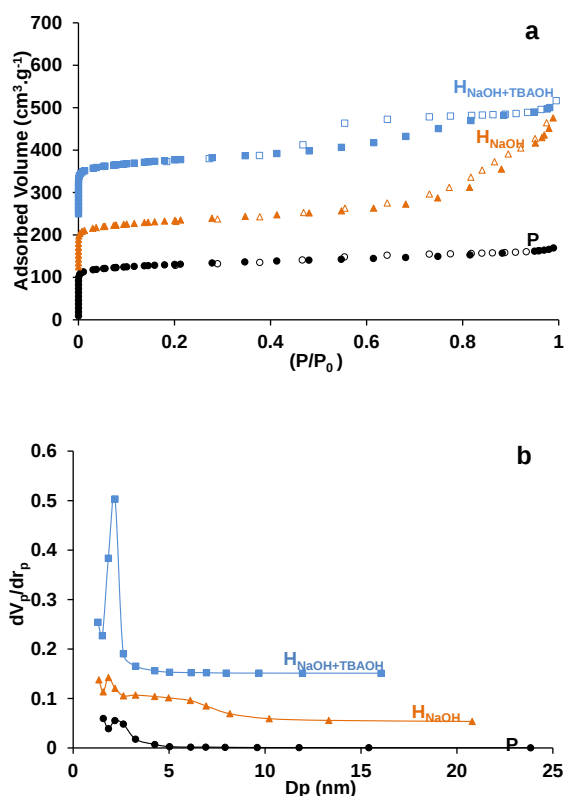


Figure IV.1 (a) N_2 adsorption (solid symbols) and desorption (open symbols) isotherms at 77 K of the parent and two hierarchical zeolites (isotherms of hierarchical zeolites are shifted by +120 for a better readability), (b) BJH pore size distribution (the curves are shifted by +0.1).

Figure IV.2 displays the scanning and transmission electronic microscopy images (SEM and TEM respectively) of the three zeolites: P, H_{NaOH} and $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$. The SEM image of P shows large spherical crystals with a diameter of 600 nm which are slightly agglomerated. Upon the alkaline treatment, part of the crystals is dissolved (the desilication yields are 51.6% and 80% for H_{NaOH} and $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$, respectively) causing slight modifications of the surface of zeolite crystals that appear rougher (SEM images). The zeolite dissolution occurs also within the zeolite crystal generating some mesopores which are visible in the TEM images. The TEM images confirm that the size of mesopores on H_{NaOH} are larger than on $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$.

Figure IV.3 compares the infrared spectra in the OH stretching region of the parent and the two desilicated zeolites. P displays four IR bands: a low broad band between 3300-3550 cm^{-1} which corresponds to the internal hydroxyl nests [29], an intense band at 3610 cm^{-1} assigned to the bridged hydroxyl groups (Si-OH-Al), a small one at 3670 cm^{-1} related to the extraframework

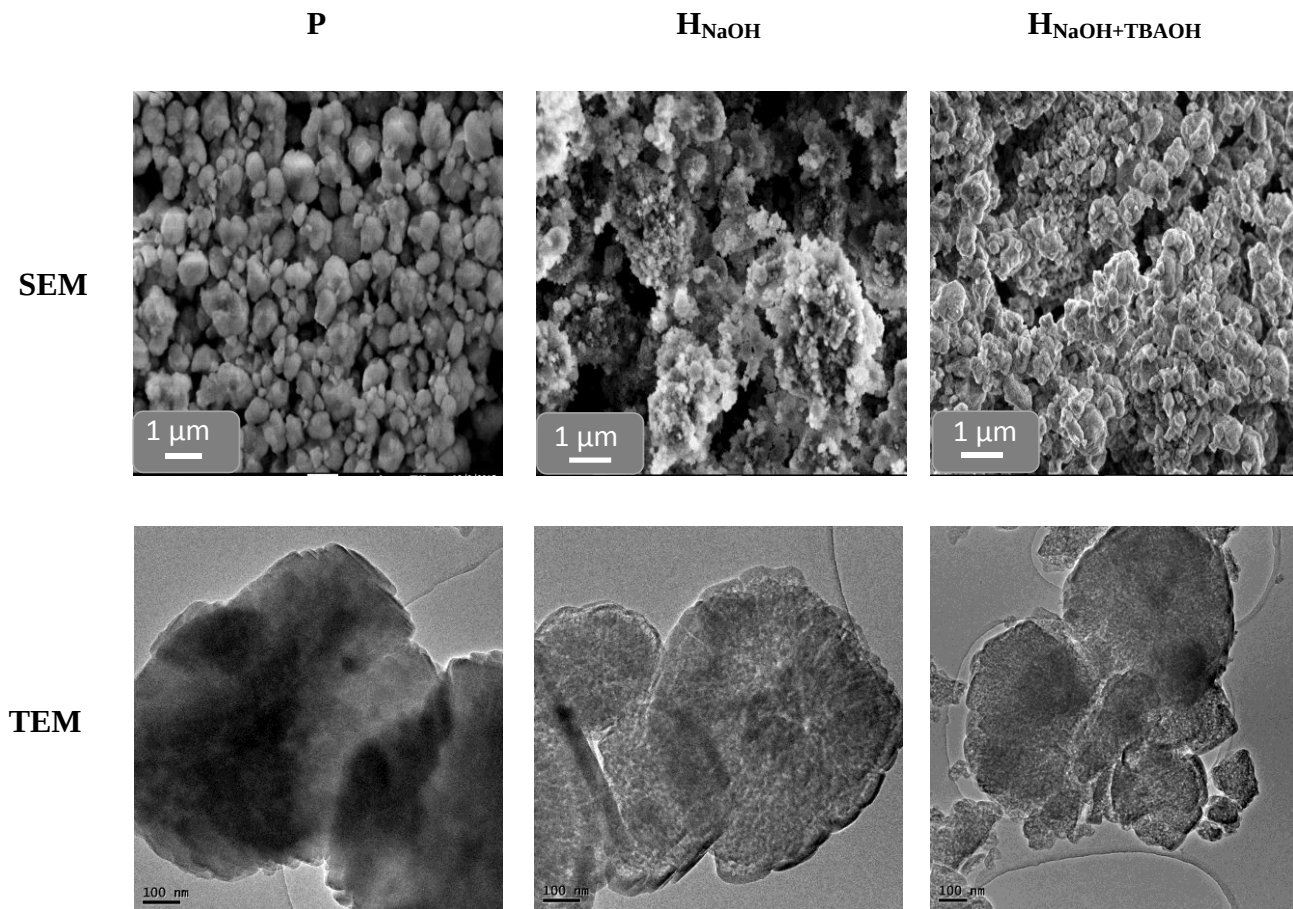


Figure IV.2 SEM and TEM images of the parent (P) and two desilicated zeolites : H_{NaOH} and H_{NaOH}+TBAOH

aluminium (EFAL) [30] , and a dissymmetric band at 3740 cm^{-1} attributed to the silanol groups on the external surface of the zeolite crystals and/or mesopore walls; the shoulder at 3730 cm^{-1} matches to the Si-OH in the defects [29].

The disappearance of the bands associated to crystal defects (i.e. internal silanol and hydroxyl nests) after the alkaline treatments with or without TBAOH (**Fig. IV.3**), shows that

silicon extraction of zeolite framework proceeds preferentially through the imperfections of the zeolite crystals [29]. The slight decrease of the Si-OH-Al band concomitant to the slight increase of the band related to EFAL, indicates that during the alkaline dissolution of the zeolite, a small part of Al is also extracted, probably due to partial collapse of the zeolite framework [24]. The creation of intracrystalline mesopores automatically causes an increase to the external and BET surfaces, there after the amount of terminal silanols band (3440 cm^{-1}) increases.

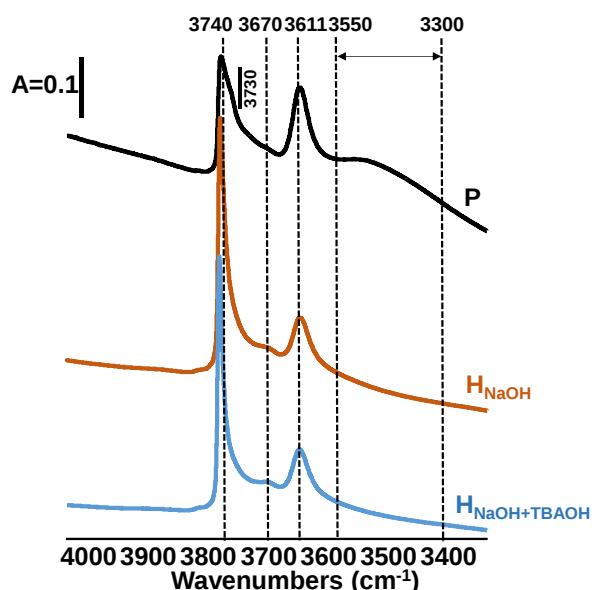


Figure IV.3 Infrared spectra in the OH stretching region for the parent and two desilicated zeolites.

The Brønsted and Lewis acid sites are quantified using the IR bands appearing at 1545 cm^{-1} (PyH^+) and 1454 cm^{-1} (PyL) after pyridine adsorption at 423 K. The alkaline treatments with or without TBAOH preserve the majority of protonic sites (c.a. 75 %), and the generation of new Lewis acid sites related to EFAL species stays limited (**Table IV.1**).

Table IV.1 Textural and acidic properties of parent zeolite (P) and two desilicated zeolites, (H_{NaOH} and $H_{NaOH+TBAOH}$).

Zeolite	V_{micro}^a $cm^3.g^{-1}$	V_{meso}^b $cm^3.g^{-1}$	S_{BET}^c $m^2.g^{-1}$	S_{ext}^a	$[PyH^+]^d$ $\mu mol.g^{-1}$	$[PyL]^d$
P	0.17	0.07	480	149	304	44
H_{NaOH}	0.15	0.38	390	160	231	63
$H_{NaOH+TBAOH}$	0.17	0.30	507	225	224	55

^a estimated by t-plot method, ^b $V_{tot} - V_{micro}$, ^c specific surface area measured by BET, ^d measured by pyridine adsorption on Brønsted $[PyH^+]$ and Lewis $[PyL]$.

The impact of the alkaline treatments on the strength of the acidic sites is investigated by using the adsorption of carbon monoxide at 77 K followed by FTIR. CO, which is a weak base, is extremely sensitive to the chemical properties of the adsorption sites as well as their geometrical configuration [31]. This probe molecule, adapted to study the strength of zeolite acid sites [32], forms hydrogen bond with acidic OH groups through the lone pair of electrons located on the carbon atom. The resulting elongation of O-H bond is observed in the infrared spectrum as lowering the stretching frequency of hydrogen-bonded O-H groups which, in turn, depends primarily on the intrinsic acidity of each hydroxyl group.

Figure IV.4 displays the evolutions of the difference spectrum obtained by the subtraction of spectra after and before adsorption of carbon monoxide at 77 K as a function of the CO pressure in the IR Cell (from 50 up to 500 mbar then up to saturation). The positive signals in these difference spectra correspond to the perturbed OH groups, while the negative signals are related to their position in the initial spectrum.

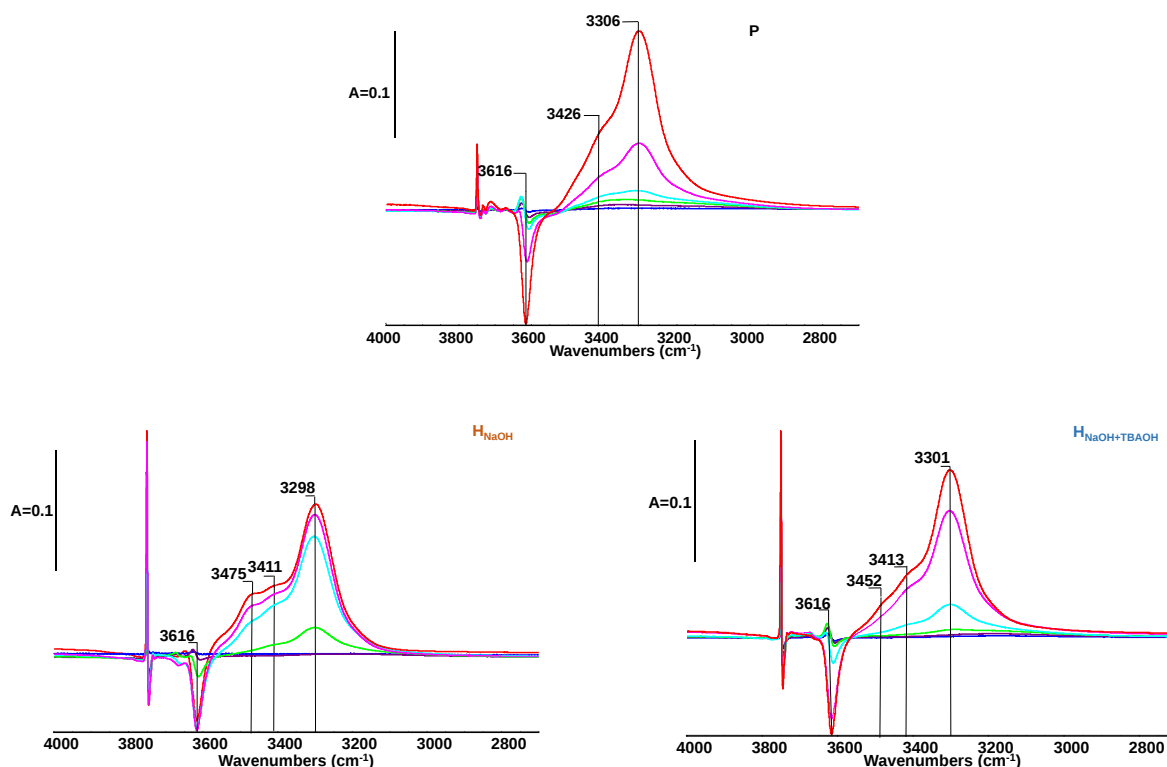


Figure IV.4 Evolutions on P, H_{NaOH} and $H_{NaOH+TBAOH}$ zeolites of the difference spectrum obtained by the subtraction of spectra after and before adsorption of CO at 77K as a function of the CO pressure in the IR Cell (50,100, 200, 300, 400, 500 mbar).

On P sample, CO seems to interact at 77 K only with the bridged hydroxyl groups (band 3616 cm^{-1}), which intensity decreases with the increase of CO pressure. Concomitantly, at a lower frequency two bands at 3426 and 3306 cm^{-1} appear at lower frequency. A shift of the 305 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$ mode ($\text{SiOHA1} : 3611 \rightarrow 3306\text{ cm}^{-1}$) is attributed to the perturbation of the weak base with the bridged OH groups [29], the second shift is assigned to the perturbed OH groups of EFAL originally stretching at 3670 cm^{-1} (**Fig. IV.3**) [29]. Therefore, the bridged OH groups and hydroxylated ALER are strong enough to interact at a low temperature with a weak base contrariwise to the internal and external silanols and to hydroxyl nest of the zeolite. Higher the shift stronger the acid strength [33]; the strength of bridged OH groups is higher than that of ALER species. The interaction of CO with the OH groups on the desilicated zeolites is similar on the parent zeolite, this means that the alkaline treatment has no impact on the strength of the protonic sites. From high CO pressure ($\geq 300\text{ mbar}$), a supplementary shoulder at $3475\text{--}3452\text{ cm}^{-1}$

appears on the two hierarchical materials, indicating the presence of new acidic species with weak strength.

3.2. Effect of intracrystalline mesopore on gallium species location

Figure IV.5 compares the TEM images of the two catalysts prepared by ionic exchange of $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ with P and the desilicated (H_{NaOH}) zeolites: 0.9 % Ga/P, 0.5%Ga/ H_{NaOH} , respectively.

After calcination at 723K, it is important to remark the quasi-absence of gallium oxide on the TEM image of the hierarchical zeolite while on the microporous material it is easy to distinct the oxides (Ga_2O_3 = needles). This clear difference cannot be only due to the metal content, since on 0.9 % Ga/P it is three times lower than that required for a complete exchange with the zeolite protonic sites. The more probable explanation is that the change comes from to a better diffusion of the hydrated gallium cation within the zeolite crystal owing to the intracrystalline mesopores generated during the alkaline treatment. On the purely microporous material, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ is too large to penetrate inside the zeolite micropores [36], therefore it accumulates on the external surface as needles. After reduction at 873 K, the needles of gallium oxide disappear with the appearance of spheres ($\varnothing = 7.1$ nm) on the zeolite external surface, probably being the nanoparticles of gallium oxide. Upon the treatment under hydrogen, Ga_2O_3 is reduced into Ga_2O , as already seen in the TPR experiment, that migrates within the zeolite micropores and exchange with the protonic sites [7], [9], [14], [16], [22].

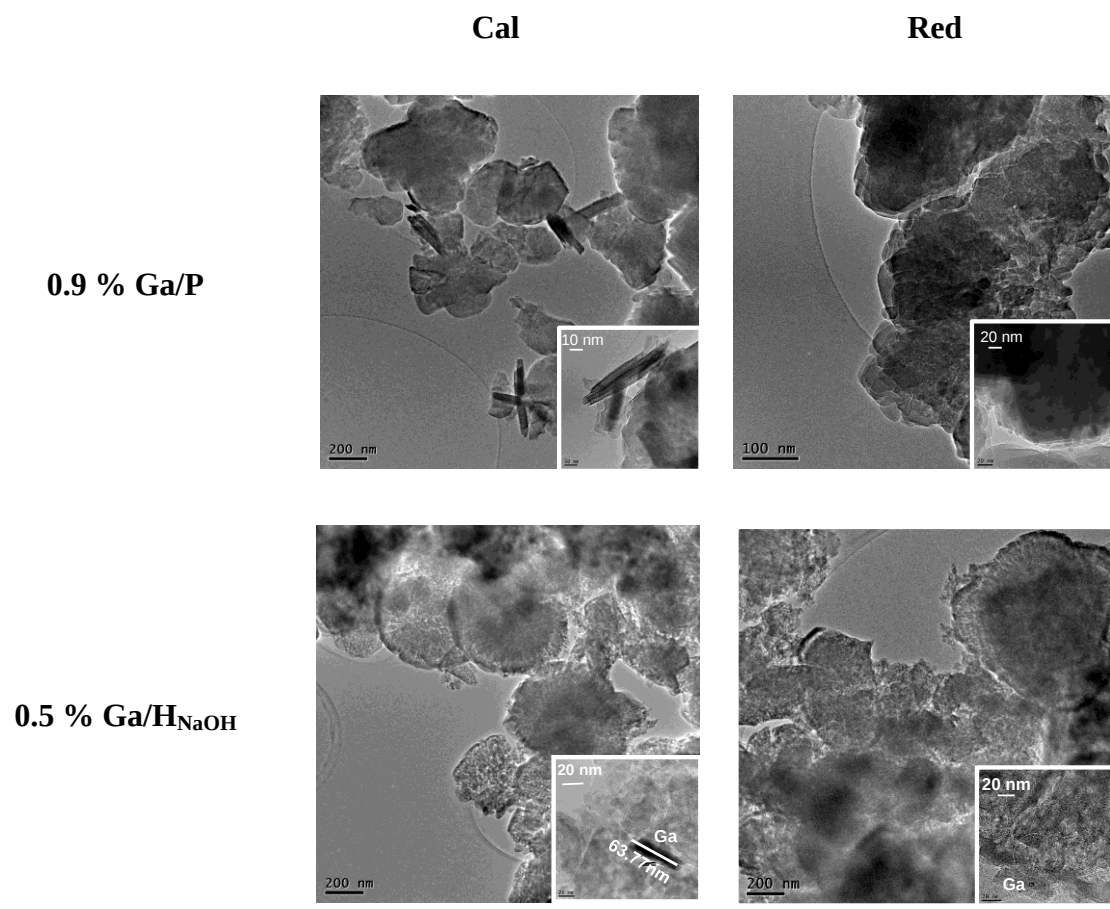


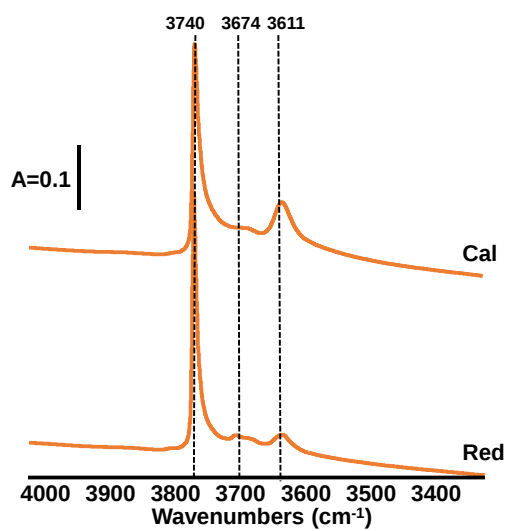
Figure IIIV.5 TEM images of 0.9 % Ga/P and 0.5% Ga/H_{NaOH} after calcination and reduction treatments.

3.3. Impact of alkaline treatment on acidic properties of bifunctional catalyst

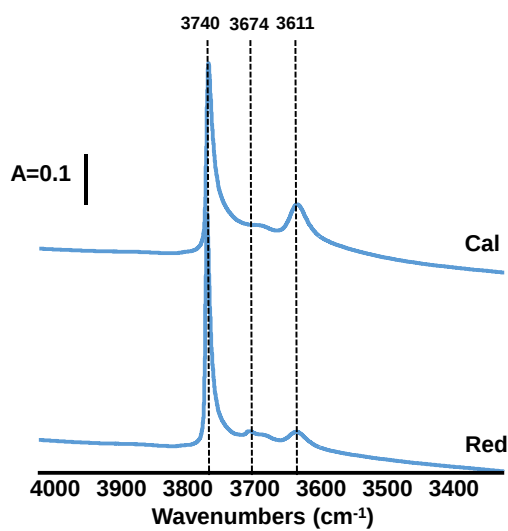
Regardless of the zeolite used, (P, H_{NaOH} and $H_{NaOH+TBAOH}$) and of gallium content (0.5 and 5 wt. %), the intensities of OH bands (**Fig. IV.6**) are identical before and after ionic exchange followed by calcination at 723 K (IE-Cal). The concentrations of Brønsted and Lewis acid sites are nearly similar before and after IE-Cal, except on $Ga/H_{NaOH+TBAOH}$ where the difference can reach 15% (**Table IV.3**). Therefore, on a hierarchical zeolite with structured mesopores, a slight partial ionic exchange seems possible probably with the acid sites in pore mouths which are connected to the mesopores. In the other case, the gallium oxide is either on the external surface of the microporous material or within the mesopores of the hierarchical zeolites.

After reduction on all catalysts, only the band of bridged OH groups (3611 cm^{-1}) that decreases, and the diminution rate is gallium content dependent : partial with 0.5 wt.%, total with 5 wt.%. The disappearance of the band at 3611 cm^{-1} indicates that an ionic exchange occurs during the reduction whatever was the initial location of the gallium oxide (external surface or mesopore), and the diffusion step of gallium suboxide does not seem limiting. The reduction causes significant changes in comparison to the starting zeolite, i.e. decrease of the concentration of Brønsted acid sites ($[PyH^+]$), concomitant to the increase of that of Lewis acid sites $[PyL]$. The final acid Brønsted concentration on the microporous and hierarchical catalysts after reduction are close ($\approx 130\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$) whatever was both the preparation method used (IE or MM) and the gallium content, except on 5%Ga+P with $[PyH^+] = 229\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$. The concentration of Lewis acid sites after reduction is high and depends on the preparation method, the presence of intracrystalline mesopores and on gallium content.

0.5% Ga/H_{NaOH}



0.5% Ga/H_{NaOH+TBAOH}



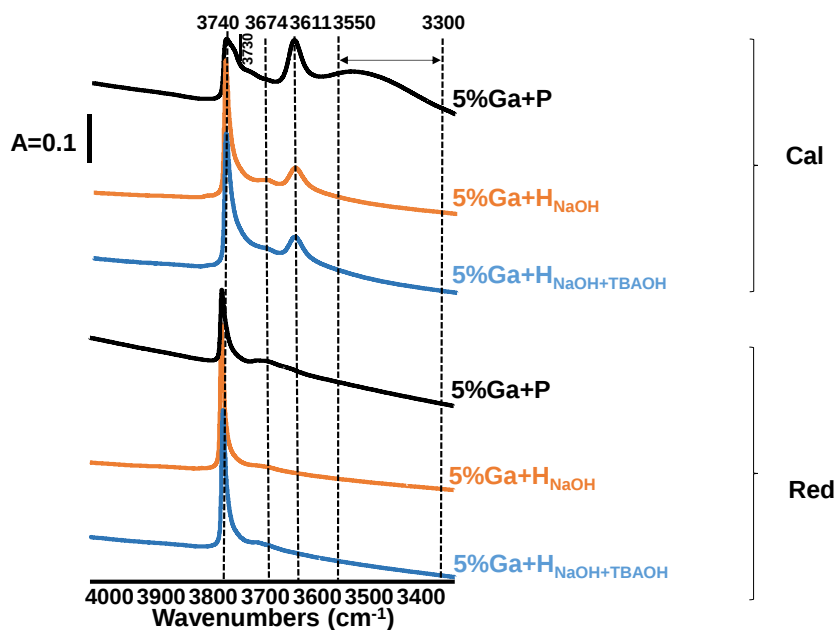


Figure IV.6 Infrared spectra in the OH stretching region after calcination and reduction treatments for IE and MM catalyst series. (IE: 0.5%Ga/H_{NaOH}, and 0.5%Ga/H_{NaOH}+TBAOH, MM: 5%Ga+P, 5%Ga+H_{NaOH} and 5% H_{NaOH}+TBAOH.).

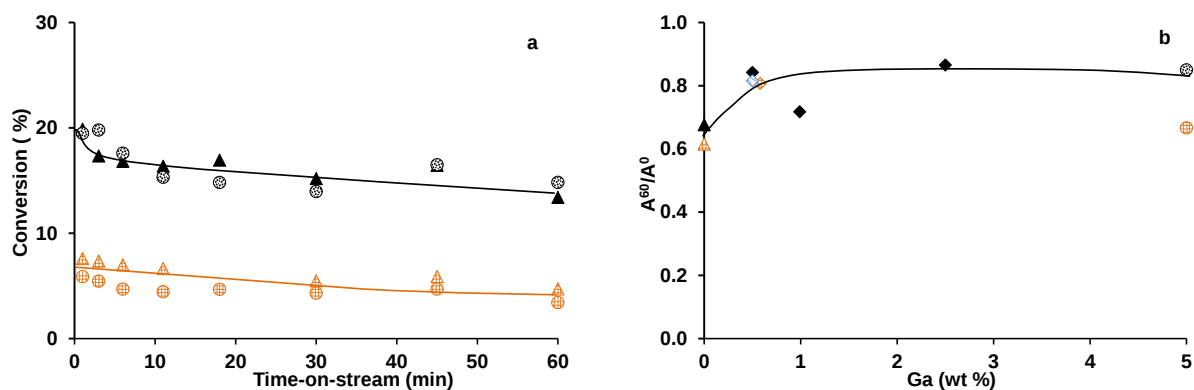
Table IV.2 Acidic properties of bifunctional catalysts after calcination at 723 K and reduction at 873 K.

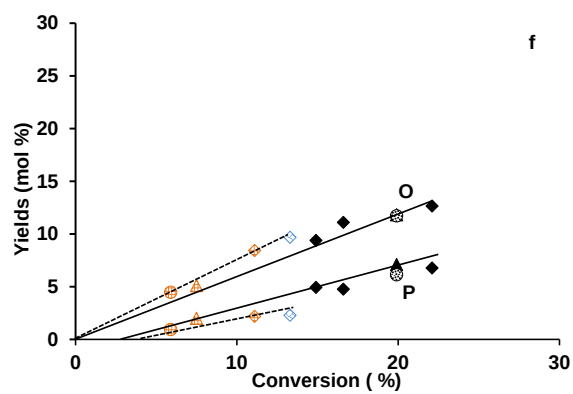
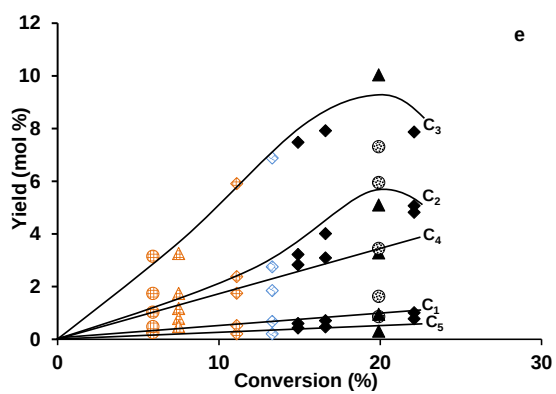
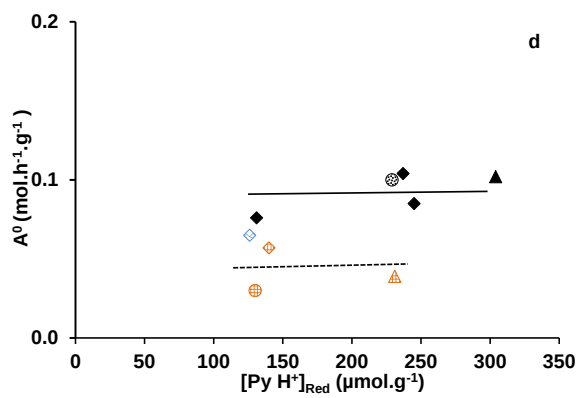
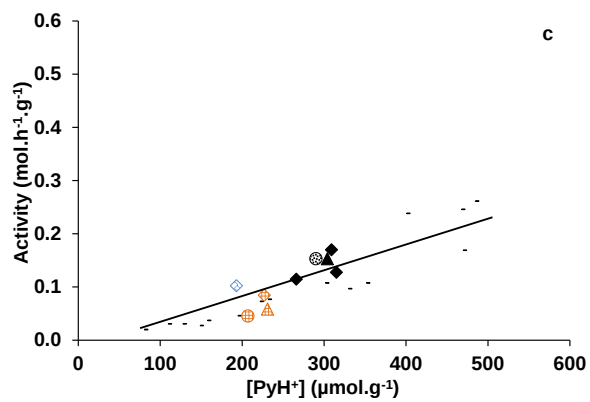
Samples	Cal		Red		Measured by pyridine adsorption on Brønsted
	[PyH ⁺]	[PyL] μmol.g ⁻¹	[PyH ⁺]	[PyL] μmol.g ⁻¹	
5% Ga+P	290	53	229	360	
5% Ga+ H _{NaOH}	207	70	130	248	
5% Ga+H _{NaOH} +TBAOH	191	60	139	264	
0.5% Ga/P	266	86	131	256	
0.5% Ga/H _{NaOH}	227	102	140	203	
0.5% Ga/H _{NaOH} +TBAOH	193	85	126	188	

[PyH⁺] and Lewis [PyL] acid sites.

The acidic properties of the gallium based catalysts are characterized by a model reaction: *n*-hexane cracking [37]. This test reaction is carried out on reduced catalysts at 873K by using

the same reaction temperature as that of propane transformation, i.e. 803 K. It should be remarked that this temperature is close to that suggested by Mobil for the α test: 811 K [1]. A short contact time (0.04 s), almost 5 times lower than that used for the propane aromatization, allows limiting the conversion to 20% on the most acidic catalyst, i.e. P (**Table IV.1**), in order to mitigate the deactivation by coking. All the catalysts deactivate on time-on-stream (**Fig. IV.7a**), however, their stability increases with the gallium content (**Fig. IV.7b**) or rather with the decrease of the concentration of Brønsted acid sites (**Table IV.2**). Regardless of both the gallium content and the preparation method used (MM or IE), as well as the presence of intracrystalline mesopores, the initial activity (A_0) is proportional to the concentration of Brønsted acid sites measured on the calcined catalysts (**Fig. IV.7c**) and not after reduction (**Fig. IV.7d**). Regardless of both the gallium content and concentration of protonic sites, the microporous zeolites are almost three times more active than the hierarched zeolites. A_0 depends in the reduced catalysts, on the zeolite textural properties only, that seem unlikely. The proportionality between A_0 and $[\text{PyH}^+]_{\text{cal}}$ is quasi identical to that obtained on the series of protonic zeolite (H-ZSM-5 and H-Beta) with an acidity ranging from 100 to 500 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (**Fig. IV.7c**). Therefore, it is assumed that the acidic properties of the reduced catalysts change rapidly under the operating conditions of the reaction to become identical to measured on the calcined catalysts. Moreover, the bridged OH groups appear again on the bifunctional catalyst after propane transformation at high temperature (**Fig. III.3**).





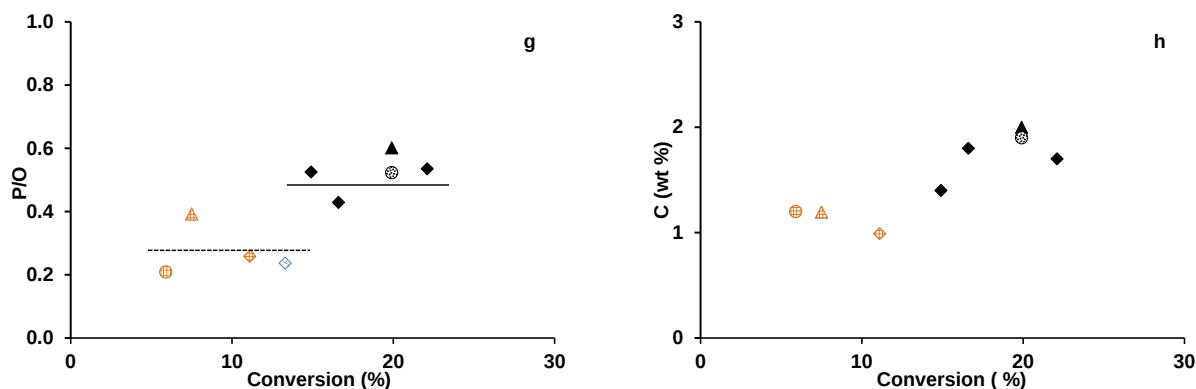
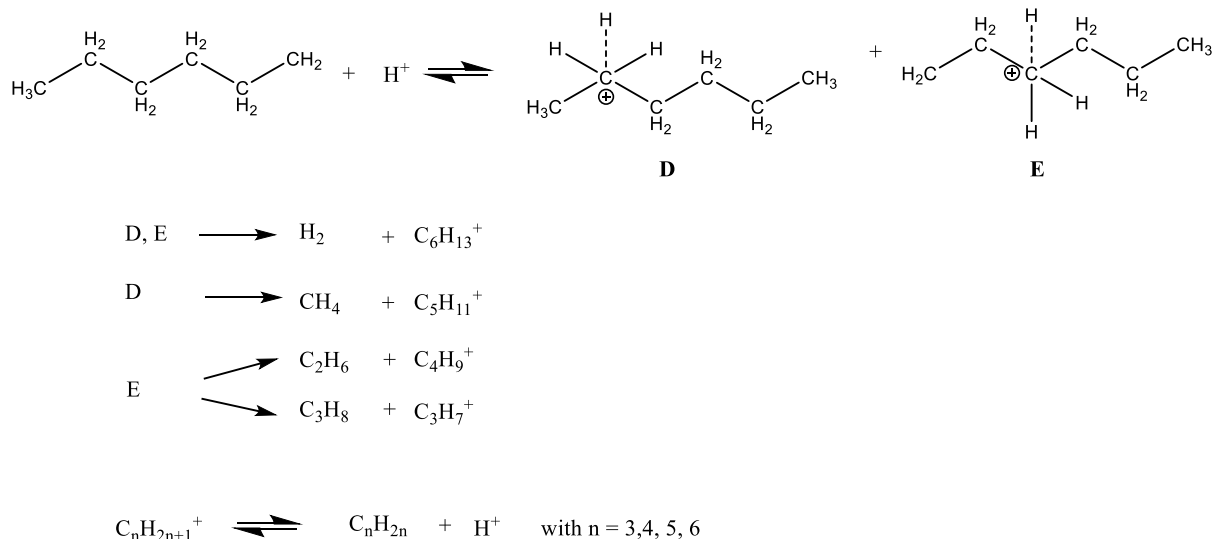


Figure IV.7 *n*-hexane cracking at 803 K with a contact time of 0.04 s on different catalysts series : P (▲), Ga+P (⊕), Ga/P (◆), HNaOH (△), Ga+HNaOH (⊕), Ga/HNaOH (◇) and Ga/H_{NaOH+TBAOH} (◇) : a) conversion as a function of time-on-stream, b) residual activity (A^{60}/A^0) as a function of the gallium content, c,d) initial activity as a function of the concentration of Bronsted acid sites probed by pyridine at 323 K after calcination (c) and reduction (d), yields into cracking products (e), yields into olefins and paraffin (f), paraffin over olefins yields ratio (g) and coke content (h) as a function of conversion. * (-) different protonic zeolite series (H-ZSM-5, H-Beta)

Regardless of both the gallium content and the hierarched character of the zeolite, the *n*-hexane cracking yields in C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ hydrocarbons which are formed in strictly parallel reactions (**Fig. IV.7e**), that is typical of a monomolecular cracking mechanism (M); M occurring at higher temperature (> 800 K) than the bimolecular one (650 K) [38]. The presence of gallium cations have neither an impact on the mechanism of *n*-C₆ cracking, nor on the dehydrogenation of the alkane. Indeed, the yields into olefins (O) and parafins (P) (**Fig. IV.7f**), or the P/O (**Fig. IV.7g**) molar ratio are more impacted by the presence of intracrystalline mesopores than the content of the dehydrogenating function. The yields in O appear slightly higher on the hierarchical zeolite than on the microporous ones. This means that the contact time is too short to allow the dehydrogenation of alkane on gallium cation, and that the presence of intracrystalline mesopores limits the hydride transfer reaction owing to faster desorption of olefins. Despite a more rapid diffusion of olefins, the accumulation of the carbon deposit on the catalyst appears more promoted on the hierarchical zeolites (**Fig. IV.7h**). In fact, the coke precursors are trapped on the mesopores, their toxicity is near zero [39].



Scheme IV.1 Mechanisms of monomolecular n-hexane cracking.

3.4. Impact of desilication on hydrogenating properties of bifunctional catalysts

Figure IV.8 compares the temperature programmed reduction (H_2 -TPR) profiles of the bifunctional catalysts prepared from microporous and hierarchical zeolites: P, H_{NaOH} and $\text{H}_{\text{NaOH}+\text{TBAOH}}$ by mechanical mixing (MM) and ionic exchange (IE). It is worth noting that using a low heating rate ($\beta = 5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) yields in both the higher reduction temperatures (than that reported in the literature) and to widening of the peaks. On gallium rich-catalyst (5 wt.%), prepared by MM, the TPR profiles display one peak at 1004 K that corresponds to the reduction of Ga_2O_3 into Ga_2O [34] and a second peak at 1213 K that corresponds to the reduction of Ga_2O_3 weakly linked to the zeolite [34]. The TPR peaks on the hierarchical zeolites are identical regardless of the shape of the mesopores and appears at the same temperatures with a slightly lower intensity; the difference could be related to a lower concentration of the exchanged sites, i.e. the Brønsted acid sites (**Table IV.2**). On a gallium poor-catalyst (0.5 wt.%) prepared by ionic exchange, the TPR profiles give a broad peak at high temperature (1098 K) assigned to the reduction of Ga_2O_3 and/or gallyl ion (GaO^+) in the extraframework positions into Ga^+ [11], [13], [35]. The reduction temperature shifts by 165 K towards a low temperature value in presence of intracrystalline mesopores and shifts more toward lower temperature when these mesopores were structured (-190 K). Hence the reduction of gallium species is faster and easier after alkaline treatment, as shown by Al-Yassir *et al* [26] and Ogunrounbi and Al-Yassir *et al* [27] et al a better mass transport of the gallium species seems to improve their reducibility.

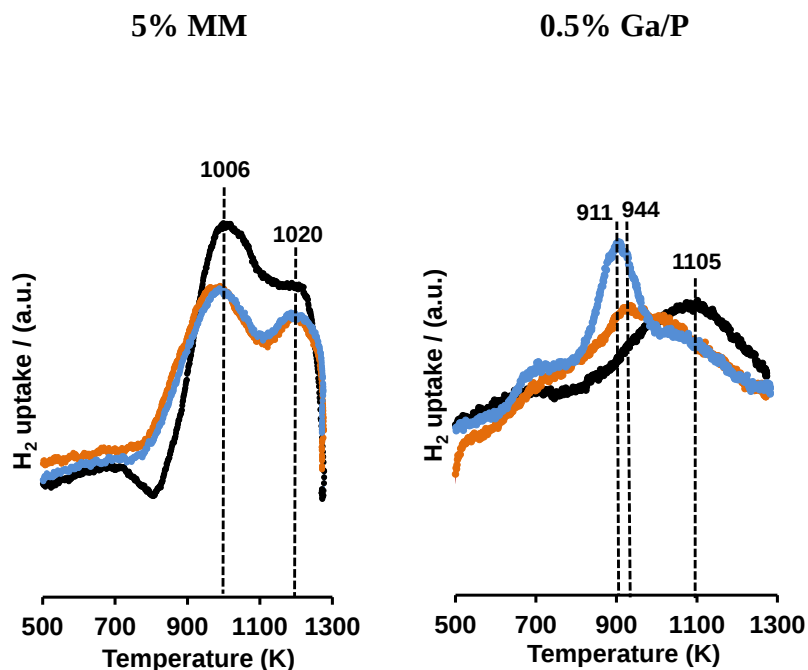


Figure IV.8 TPR profiles of 5% Ga in mechanical mixture and 0.5% Ga in ion exchange samples prepared from the parent zeolite (black line), and the two hierarchical zeolites : H_{NaOH} (orange line) and $H_{NaOH+TBAOH}$ (blue line)

The dehydrogenation properties of the gallium based catalysts are characterized by a model reaction: dehydrogenation of cyclohexane (intermediate in the propane reaction of dehydrocyclization) [40], [41]. This test reaction is carried out on a reduced catalyst at 873 K by using the same reaction temperature as that of propane transformation and *n*-hexane cracking, i.e. 803 K.

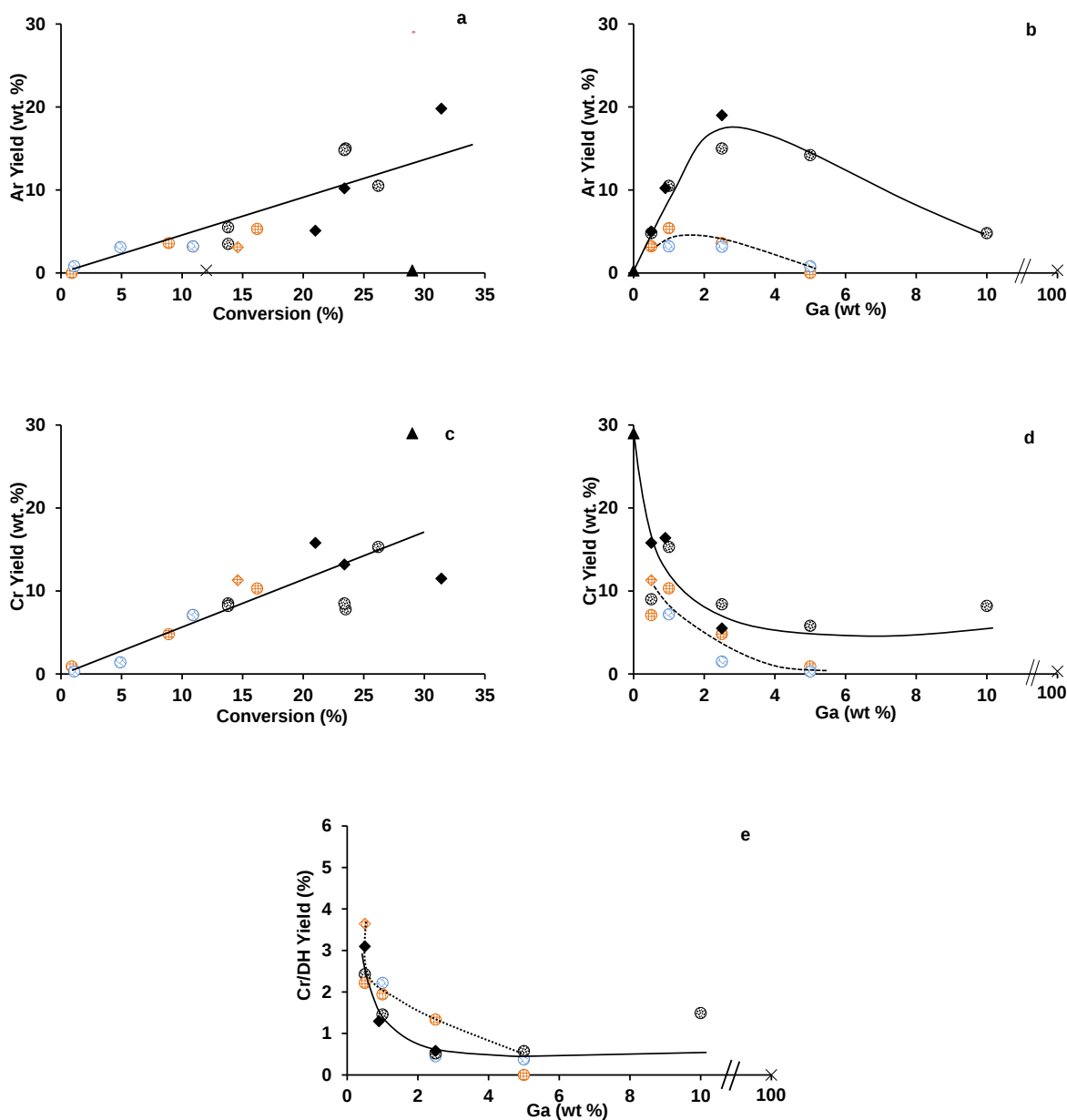
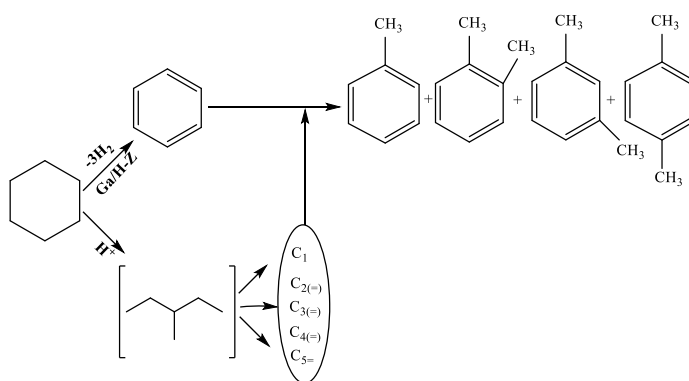


Figure IV.9 Cyclohexane dehydrogenation at 803K with a contact time of 0.083 s on different catalyst series: Ga_2O_3 (X), P (▲), Ga+P (⊕), Ga/P (◆), H_{NaOH} (△), Ga+ H_{NaOH} (⊕), Ga/ H_{NaOH} (◇), and Ga+ H_{NaOH} +TBAOH (⊖) : Yields into aromatics products as a function of, conversion (a) and gallium weight gallium content (b). Yields into cracking products as a function of, conversion (c), and weight gallium content (d) and ratio of cracking yield to aromatics yield (C/DH) (e) as a function of gallium weight content.

The contact time of this reaction is two times lower and two times higher than these of the propane aromatization and *n*-C₆ cracking, respectively. Cyclohexane is dehydrogenated to form benzene, and after the ring opening, cracks to olefins.

Alkylation reactions occur between olefins and benzene yielding for example in xylenes which in turn disproportionate into toluene and trimethylbenzene [42]. Regardless of both the gallium content and the hierarchical character of the zeolite, the cyclohexane transformation yields to dehydrogenated (BTX) and cracking products which are formed through strictly parallel reactions (**Fig. IV.9 c,d ; scheme IV.2**). The cyclohexane dehydrogenation (DH) on zeolite and Ga₂O₃ when used separately is near zero, and becomes possible by combining them (**Fig. IV.9b**). Therefore, DH requires a “bi-site” and the activity depends on both the gallium content and the textural properties of the microporous H-ZSM-5 (P). Regardless of the preparation method (MM or IE), the yield in BTX passes through a maximum at 20 % with a gallium content of 2.5 wt. %, while on all the hierarchical zeolites, the BTX yields are much lower (**Fig. IV.9b**). The cracking reaction which proceeds on acid sites decreases with the increase of gallium content (**Fig. IV.9c**), and totally disappears on the hierarchical zeolites from (5 wt%) and on the microporous material to reach a plateau at ca. 10 % on the Ga+P series. The proportion of the cracking products is higher on the hierarchical zeolite series than on the microporous series, inspite of the lower concentration of the acid sites (**Fig. IV.9d**). This means that DH reaction requires a longer residence time within the crystal than the side reaction, in other words the cracking rate is faster than the dehydrogenation rate.



Scheme IV.2 Mechanisms of the dehydrogenation and alkylation in cyclohexane transformation.

3.5. Propane dehydrocyclization

The propane aromatization is carried out at 803 K under 1 bar of propane on the bifunctional catalysts reduced at 873 K. **Figure IV.10** compares the stability between the acidic zeolites and the bifunctional catalysts. The parent zeolite after a small activation period deactivates slightly, no activation period and no deactivation occurs on the hierarchical zeolites. The propane conversion (X) is similar on all the protonic zeolites. The addition of 5 wt. % of Ga doubles the conversion on the microporous catalysts, with a slightly higher performance on that prepared by ionic exchange. On the hierarchical zeolites, regardless of the amount of gallium, X remains quasi-unchanged, excepted in the case again of catalyst prepared by IE where it increases slightly (+ 3%), but much lower on the microporous catalysts (**Fig. IV.10**).

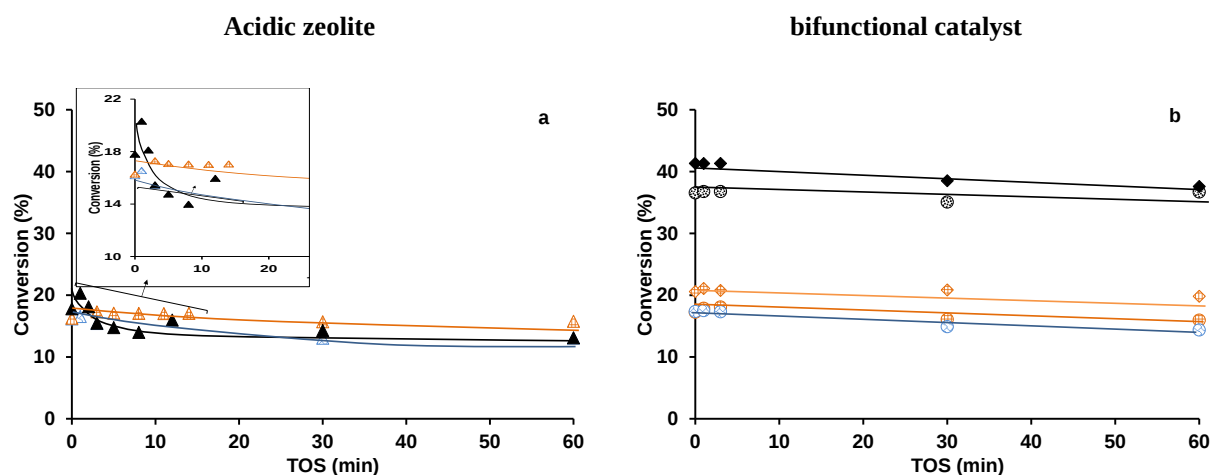


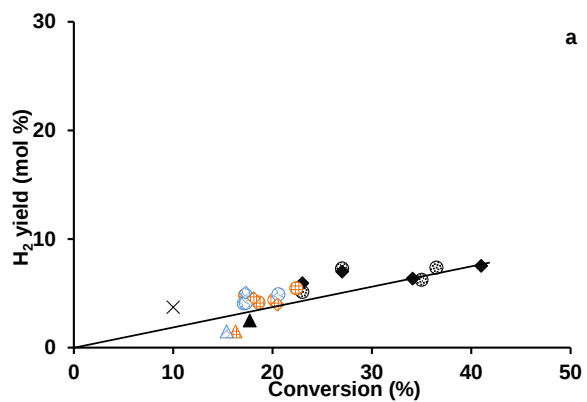
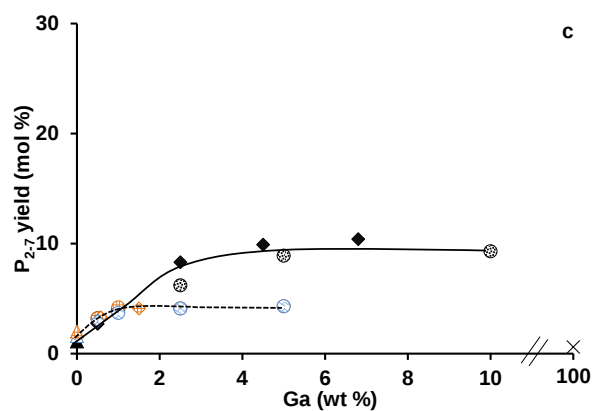
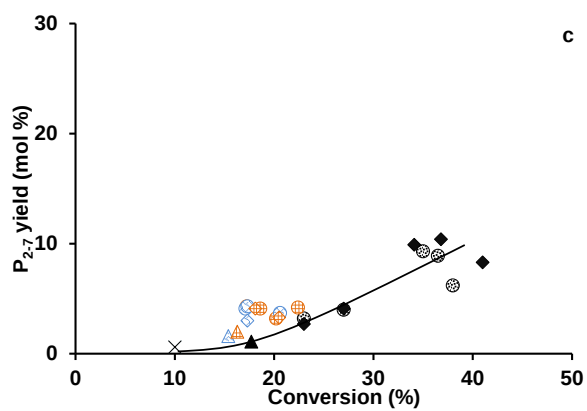
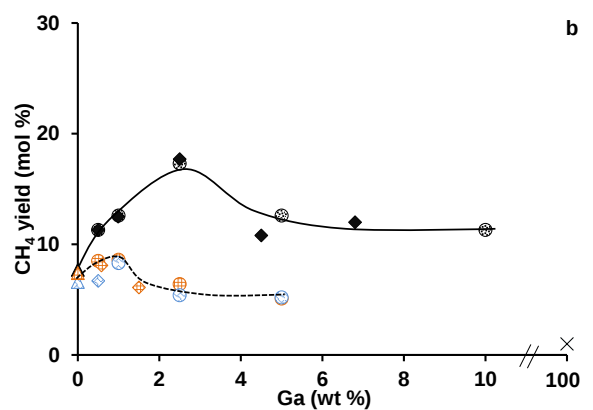
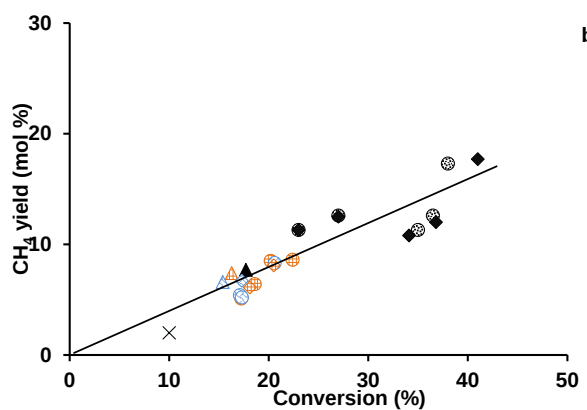
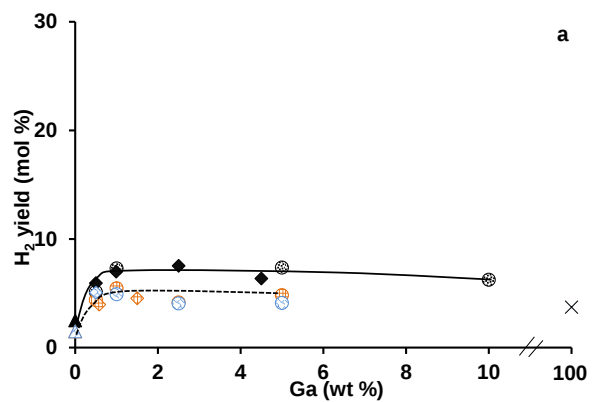
Figure IV.10 Propane conversion at 803 K with a contact time of 0.18 s as a function of time-on-stream on : **a)** acidic zeolite : P(▲), H_{NaOH} (△) and H_{NaOH}+TBAOH (△), **b)** bifunctional catalysts: 5% Ga+P (⊕), 5% Ga/P (◆), 5%Ga+H_{NaOH} (⊖), 5% Ga+H_{NaOH}+TBAOH, (⊗) and 0.5% Ga/H_{NaOH} (◇).

The desilication treatment seems harmful for the propane aromatization. This is in disagreement with the results obtained by Al-Yassir *et al.* [26] and Ogunrounbi *et al.* [27]. The authors have shown that the presence of intracrystalline ordered mesopores generated by using the CTAB surfactant with NaOH leads to the enhancement of the selectivity in aromatics on the galloaluminosilicate [Ga]-Al-MFI (steaming before the reaction) and the impregnated Ga/H-ZSM-5 (pretreatment not clearly indicated) catalysts respectively. From the TPR and NMR

results, they have shown that the mesopores improve both the mass transfer of gallium species and therefore provoke higher dispersion, and as a consequence a better yield in aromatics.

Figure IV.11 displays from (a) to (f) respectively the molar yields into hydrogen, methane, paraffin (P_{2-7}), olefins (O_{2-8}), aromatics (O_{6-9}), and weight carbon content as a function of conversion (A) and gallium content (B). The evolution of product yields with propane conversion (A) shows that on the desilicated and microporous materials, the same mechanism occurs. H_2 , CH_4 and olefins are primary products, O_{6-9} products transform through oligomerization-cyclisation-hybrid transfer into paraffin and aromatics (secondary products). Regardless of zeolites (P, H_{NaOH} and $H_{NaOH+TBAOH}$) and preparation methods (IE or MM), the presence of gallium has no effect on the yield in olefin (**Fig. IV.11.Bd**); the addition of a low gallium content up to 1 wt.% on the desilicated zeolite is positive by increasing the yields into H_2 , P_{2-7} and O_{6-9} . The yield in CH_4 is lower on desilicated catalysts indicating that the decomposition of propyl-gallium species [25] into propene is easier than cracking into ethylene and methane. Beyond 1 % a further addition of gallium has no impact on the performances of the hierarchical zeolites; the yields into hydrogen, methane, paraffin (P_{2-7}), olefins (O_{2-8}), aromatics (O_{6-9}) remaining constant.

The content of coke (non-desorbed products) increases with gallium content, and their formation is faster on the catalysts prepared by ionic exchange than by mechanical mixing; surprisingly the textural properties of catalyst has only a low impact on the coke deposition. Indeed, coke appears, more at lower conversion on the IE catalysts series than on MM series. As its content appears to be independent of the presence of mesopores, this implies that the carbonaceous compounds are deposited only within the zeolite micropores. The retention of coke precursors possible on silanol groups present in mesopores [43] seems limited probably due the high reaction temperature. There is an exception with the gallium rich catalysts prepared by mechanical mixture (5%Ga+ H_{NaOH} and 5%Ga+ $H_{NaOH+TBAOH}$) the coke content is rather high in respect to the conversion, that means that one part of coke molecules is retained within the mesopores not chemically but sterically: gallium oxide occluded in mesopores could reduce the mesopore size aperture that would impede coke precursor to desorb.

A**B**

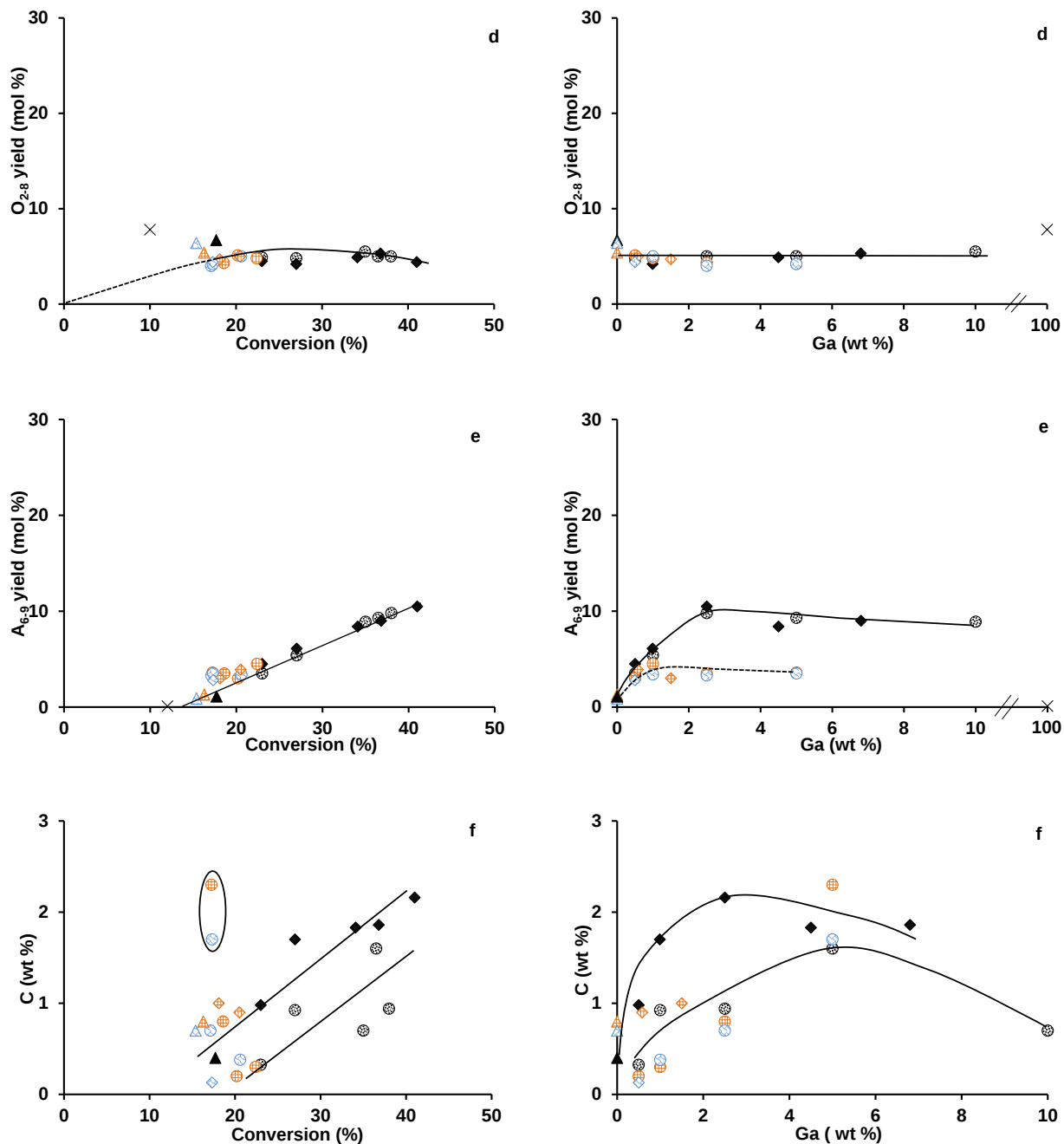


Figure IV.11 Propane conversion at 803 K with a contact time of 0.18 s. Molar yields into H₂ (a), CH₄ (b), paraffins (c), olefins (d), aromatics (e) and weight coke content (f) as a function of conversion (A) and weight gallium content (B) on: Ga₂O₃ (×), P (▲), Ga+P (⊕), Ga/P (◆), H_{NaOH} (△), Ga+H_{NaOH} (⊕), Ga/H_{NaOH} (◇), H_{NaOH}+TBAOH (△), Ga+H_{NaOH}+TBAOH (⊕), Ga/H_{NaOH}+TBAOH (◇) catalyst series.

The presence of mesopores promotes the mass transfer of gallium species during the ionic exchange (**Fig IV.6**), their reducibility (**Fig. IV.7**) and the diffusion of reactants (**Fig. IV.5**), despite that the desilication is negative on both dehydrogenation of cyclohexane (**Fig. IV.9**) and propane aromatization (**Fig. IV.11**). The limitation step of this reaction is the dehydrogenation of propane, and requires a high residence time inside the zeolite crystals. The initial activities of propane aromatization (A_{AR}^0) are proportional to these of dehydrogenation of cyclohexane (A_D^0) (**Fig. IV.12**). By limiting itself to this result, that would mean that the active site is equivalent to the dehydrogenating function, which is wrong, in fact it was known that the active site is a “bi-site” combining properties of the acidic zeolite with that of gallium species. **Figure IV.13** shows A_{AR}^0 as a function of the balance ratio (A_D^0/A^0c) of dehydrogenating properties and acidic properties (α test), (note that the activities were measured at the same temperature of that of propane aromatization). Regardless of the preparation method and hierarchical character of the zeolite; A_{ar} is proportional to the balance ratio A_D^0/A^0c . The continuous increase of the aromatization activity with the balance ratio A_D^0/A^0c shows that the limitation step is the dehydrogenation of propane.

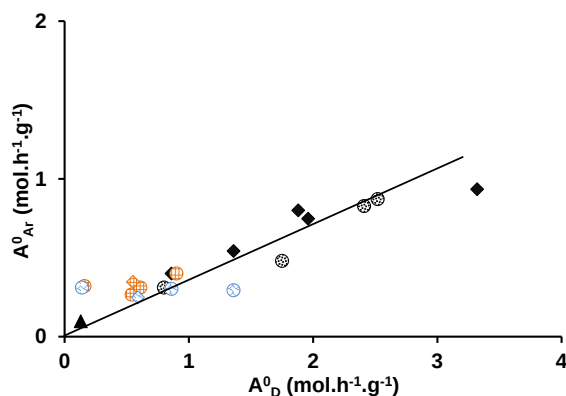


Figure IV.12 Activity into aromatics in propane aromatization (A_{Ar}^0) as a function of dehydrogenation activity in cyclohexane transformation (A_D^0) on P(▲) Ga+P (⊗), Ga/P (◆) Ga+H_{NaOH} (◐), Ga/H_{NaOH} (◑), Ga+H_{NaOH}+TBAOH, (◒), Ga/H_{NaOH}+TBAOH (◈) catalyst series.

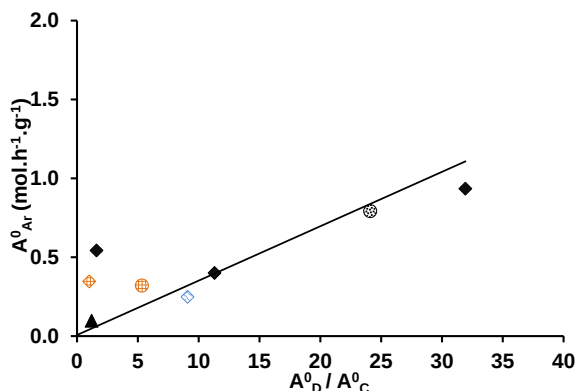


Figure IV.13 Activity into aromatics in propane aromatization (A_{Ar}^0) as a function of the dehydrogenation activity in cyclohexane transformation on cracking activity in *n*-hexane cracking ratio (A_D^0/A_C^0) on : P (▲), Ga+P (⊕), Ga/P (◆), Ga+H_{NaOH} (⊕), Ga/H_{NaOH} (◇) and Ga/H_{NaOH}+TBAOH (◇) catalyst series.

4. Conclusion

The desilication of the H-ZSM-5 zeolite leads to the formation of intracrystalline mesopores more or less structured; upon the alkaline treatment, the presence of TBAOH allows shaping the mesopores. The alkaline treatment preserves the majority of the Brønsted acid sites without any change of their strength. A new type of Lewis acid sites more particularly in presence of TBAOH appears; their amount remaining low.

Upon the preparation of the bifunctional catalyst by ionic exchange, the presence of intracrystalline mesopores allows a diffusion of the hydrated gallium cation up to the core of the crystal, while on a microporous zeolite $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ accumulates on the crystal surface.

Regardless of the initial gallium location, the solid ionic exchange proceeds during reduction treatment, if the gallium content is enough, up to a complete exchange with the zeolite protonic sites; the reduction time, relatively long (10h) in this study do not allow estimating the potential gain of the used of hierarchical zeolite on the ionic exchange.

The cracking activity of *n*-hexane (α test) is proportional to the concentration of the protonic sites probed by the pyridine on the calcined catalysts and not on the reduced ones; the catalysts recovered their intrinsic acidic properties which indicates the instability of the gallium hydride species in presence of hydrocarbons. The presence of mesopores reduces the residence

time of olefins within the zeolite crystal that mitigates the hydride transfer. A shorter residence time of paraffin inhibits drastically the dehydrogenation activity of the catalyst as well as the propane dehydrocyclisation reaction since the kinetic limiting step of the reaction is the propane dehydrogenation. The presence of mesopores bears no gain on the coke deposition, the coke continues to be located on the zeolite micropores; but with gallium rich catalyst a steric retention of the coke precursors appears in the mesopores.

In conclusion, the hierarchization of zeolite is negative for the propane aromatization.

Referenes

- [1] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. Les Ulis: EDP Sciences, 2006.
- [2] E. Iglesia, J. E. Baumgartner, G. L. Price, "Kinetic coupling and hydrogen surface fugacities in heterogeneous catalysis: I. Alkane reactions on Te/NaX, H-ZSM5, and Ga/H-ZSM5," *J. Catal.*, vol. 134, no. 2, pp. 549–571, 1992.
- [3] E. G. Derouane, S. B. Abdul Hamid, I. I. Ivanova, N. Blom, P.-E. Højlund-Nielsen, "Thermodynamic and mechanistic studies of initial stages in propane aromatisation over Ga-modified H-ZSM-5 catalysts," *J. Mol. Catal.*, vol. 86, no. 1, pp. 371–400, Jan. 1994.
- [4] S. B. A. Hamid, E. G. Derouane, P. Mériaudeau, C. Naccache, "Ageing of Ga/H-MFI(Si,Al) propane aromatisation catalysts," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 88, Supplement C vols., B. Delmon and G. F. Froment, Eds. Elsevier, 1994, pp. 183–190.
- [5] D. B. Lukyanov, N. S. Gnep, M. R. Guisnet, "Kinetic modeling of ethene and propene aromatization over HZSM-5 and GaHZSM-5," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, no. 2, pp. 223–234, 1994.
- [6] P. Mériaudeau, C. Naccache, "Gallium based MFI zeolites for the aromatization of propane," *Gallium-Loaded Zeolites Relat. Syst.*, vol. 31, no. 3, pp. 265–273, décembre 1996.
- [7] G. Krishnamurthy, A. Bhan, W. N. Delgass, "Identity and chemical function of gallium species inferred from microkinetic modeling studies of propane aromatization over Ga/HZSM-5 catalysts," *J. Catal.*, vol. 271, no. 2, pp. 370–385, May 2010.
- [8] T. E. Tshabalala, M. S. Scurrell, "Aromatization of n-hexane over Ga, Mo and Zn modified H-ZSM-5 zeolite catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 72, pp. 49–52, Dec. 2015.
- [9] M. Barre, N. S. Gnep, P. Magnoux, S. Sansare, V. R. Choudhary, M. Guisnet, "Ga₂O₃/HZSM5 propane aromatization catalysts. Influence of the hydrogen pretreatment on the acid and redox functions," *Catal. Lett.*, vol. 21, no. 3–4, pp. 275–281, 1993.
- [10] R. Le Van Mao, J. Yao, B. Sjiariel, "Aromatization of n-butane over new LD-HBS catalysts. Effect of the gallium oxide support," *Catal. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 23–32, 1990.
- [11] I. Nowak, J. Quartararo, E. G. Derouane, J. C. Védrine, "Effect of H₂–O₂ pre-treatments on the state of gallium in Ga/H-ZSM-5 propane aromatisation catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 251, no. 1, pp. 107–120, Sep. 2003.
- [12] I. Nowak, J. Quartararo, E. G. Derouane, J. C. Védrine, "Effects of reducing and oxidising pre-treatments on the state of gallium in Ga/H-ZSM-5 propane aromatisation catalysts," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 145, Supplement C vols., M. Anpo, M. Onaka, and H. Yamashita, Eds. Elsevier, 2003, pp. 201–204.
- [13] N. Al-Yassir, M. N. Akhtar, S. Al-Khattaf, "Physicochemical properties and catalytic performance of galloaluminosilicate in aromatization of lower alkanes: a comparative study with Ga/HZSM-5," *J. Porous Mater.*, vol. 19, no. 6, pp. 943–960, Dec. 2012.
- [14] K. M. Dooley, C. Chang, G. L. Price, "Effects of pretreatments on state of gallium and aromatization activity of gallium/ZSM-5 catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 84, no. 1, pp. 17–30, May 1992.
- [15] N. Rane, M. Kersbulck, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, "Cracking of n-heptane over Brønsted acid sites and Lewis acid Ga sites in ZSM-5 zeolite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, no. 2–3, pp. 279–291, Apr. 2008.

- [16] V. de O. Rodrigues, J.-G. Eon, A. C. Faro, "Correlations between Dispersion, Acidity, Reducibility, and Propane Aromatization Activity of Gallium Species Supported on HZSM5 Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 10, pp. 4557–4567, Mar. 2010.
- [17] M. Guisnet, N. S. Gnep, F. Alario, "Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 89, no. 1, pp. 1–30, Sep. 1992.
- [18] J. F. Joly, H. Ajot, E. Merlen, F. Raatz, F. Alario, "Parameters affecting the dispersion of the gallium phase of gallium H-MFI aromatization catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 79, no. 2, pp. 249–263, décembre 1991.
- [19] G. D. Meitzner, E. Iglesia, J. E. Baumgartner, E. S. Huang, "The Chemical State of Gallium in Working Alkane Dehydrocyclodimerization Catalysts. In situ Gallium K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy," *J. Catal.*, vol. 140, no. 1, pp. 209–225, Mar. 1993.
- [20] S. B. A. Hamid, E. G. Derouane, G. Demortier, J. Riga, and M. A. Yarmo, "State, activation, and migration of gallium in Ga H-MFI(Si,Al) propane aromatization catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 108, no. 1, pp. 85–96, Jan. 1994.
- [21] A. C. Faro, V. de O. Rodrigues, J.-G. Eon, "In Situ X-ray Absorption Study of the Genesis and Nature of the Reduced Gallium Species in Ga/HZSM5 Catalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 11, pp. 4749–4756, Mar. 2011.
- [22] V. de O. Rodrigues, A. C. Faro Júnior, "On catalyst activation and reaction mechanisms in propane aromatization on Ga/HZSM5 catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 435–436, pp. 68–77, Sep. 2012.
- [23] C. Fernandez "Hierarchical ZSM-5 Zeolites in Shape-Selective Xylene Isomerization: Role of Mesoporosity and Acid Site Speciation," *Chem. - Eur. J.*, vol. 16, no. 21, pp. 6224–6233, Apr. 2010.
- [24] K. Sadowska, K. Gora-Marek, M. Drozdek, P. Kustrowski, J. Datka, J. Martinez Triguero, F. Rey "Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 168, pp. 195–205, Mar. 2013.
- [25] M. V. Frash, R. A. van Santen, "Activation of Small Alkanes in Ga-Exchanged Zeolites: A Quantum Chemical Study of Ethane Dehydrogenation," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 11, pp. 2468–2475, Mar. 2000.
- [26] N. Al-Yassir, M. N. Akhtar, K. Ogunronbi, S. Al-Khattaf, "Synthesis of stable H-galloaluminosilicate MFI with hierarchical pore architecture by surfactant-mediated base hydrolysis, and their application in propane aromatization," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 360, pp. 1–15, 2012.
- [27] K. E. Ogunronbi, N. Al-Yassir, S. Al-Khattaf, "New insights into hierarchical metal-containing zeolites; synthesis and kinetic modelling of mesoporous gallium-containing ZSM-5 for propane aromatization," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 406, no. Supplement C, pp. 1–18, Sep. 2015.
- [28] M. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka, "Acid Properties of Dealuminated Mordenites Studied by IR Spectroscopy. 2. Concentration, Acid Strength and Heterogeneity of OH Groups," pp. 1455–1461, 1997.
- [29] M. S. Holm, S. Svelle, F. Joensen, P. Beato, C. H. Christensen, S. Bordiga, M. Bjørgen, "Assessing the acid properties of desilicated ZSM-5 by FTIR using CO and 2,4,6-trimethylpyridine (collidine) as molecular probes," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 356, no. 1, pp. 23–30, Mar. 2009.
- [30] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, C. Otero Arean "Low-temperature Fourier-transform infrared investigation of the interaction of CO with nanosized ZSM5 and silicalite," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, no. 19, pp. 2959–2969, 1992.
- [31] S. Bordiga, C. Lamberti, F. Bonino, A. Travert, F. Thibault-Starzyk, "Probing zeolites by vibrational spectroscopies," *Chem Soc Rev*, vol. 44, no. 20, pp. 7262–7341, 2015.

- [32] N. S. Nesterenko, "Accessibility of the acid sites in dealuminated small-pore mordenites studied by FTIR of co-adsorbed alkylpyridines and CO," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 71, no. 1–3, pp. 157–166, juin 2004.
- [33] A. A. Gabrienko, I. G. Danilova, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, D. Freude, A. G. Stepanov, "Strong acidity of silanol groups of zeolite beta: Evidence from the studies by IR spectroscopy of adsorbed CO and ^1H MAS NMR," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 131, no. 1, pp. 210–216, Jun. 2010.
- [34] B. W. L. Southward, R. J. Nash, C. T. O'Connor, "In-situ DRIFTS studies of the activation of Ga/H-ZSM-5 catalysts for the aromatization of propane," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 135, no. 1, pp. 177–191, février 1996.
- [35] A. Ausavasukhi, Y. Huang, A. T. To, T. Sooknoi, and D. E. Resasco, "Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts," *J. Catal.*, vol. 290, pp. 90–100, juin 2012.
- [36] R. Liu, H. Zhu, Z. Wu, Z. Qin, W. Fan, J. Wang, "Aromatization of propane over Ga-modified ZSM-5 catalysts," *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 43, no. 8, pp. 961–969, août 2015.
- [37] S. Jolly, J. Saussey, J. C. Lavalley, "FT-IR study of hydrocarbon conversion on dealuminated HY zeolites in working conditions," *J. Mol. Catal.*, vol. 86, no. 1, pp. 401–421, Jan. 1994.
- [38] J. Luo, B. V. Bhaskar, Y.-H. Yeh, R. J. Gorte, "n-Hexane cracking at high pressures on H-ZSM-5, H-BEA, H-MOR, and USY for endothermic reforming," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 478, no. Supplement C, pp. 228–233, May 2014.
- [39] L. Lakiss, F. Ngoye, C. Canaff, S. Laforge, Y. Pouilloux, Z. Qin, M. Tarighi, K. Thomas, V. Valtchev, A. Vicente, L. Pinard, J.-P. Gilson, C. Fernandez "On the remarkable resistance to coke formation of nanometer-sized and hierarchical MFI zeolites during ethanol to hydrocarbons transformation," *Spec. Issue Impact Haldor Topsøe Catal.*, vol. 328, no. Supplement C, pp. 165–172, Aug. 2015.
- [40] C. R. Bayense, A. J. H. P. van der Pol, J. H. C. van Hooft, "Aromatization of propane over MFI-gallosilicates," *Appl. Catal.*, vol. 72, no. 1, pp. 81–98, May 1991.
- [41] K. Nishi, S. Komai, K. Inagaki, A. Satsuma, T. Hattori, "Structure and catalytic properties of Ga-MFI in propane aromatization," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 223, no. 1–2, pp. 187–193, Jan. 2002.
- [42] C. Marcilly, *Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry*. Paris, France: Editions Technip, 2006.
- [43] N. Chaouati, A. Soualah, I. Hussein, J.-D. Comparot, L. Pinard, "Formation of weak and strong Brønsted acid sites during alkaline treatment on MOR zeolite," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 526, pp. 95–104, Sep. 2016.

Conclusion Générale et Perspectives

Des catalyseurs bifonctionnels à base de gallium et de zéolithe H-ZSM-5 ont été préparés par mélange mécanique d'oxydes et par échange cationique. Dans les deux cas après la calcination le gallium ou plutôt l'oxyde de gallium est localisé au mieux à la surface du cristal de la zéolithe ; les propriétés physico-chimiques de cette dernière (acidité et microporosité) restant alors inchangées. Au cours de la réduction à haute température de profonds changements s'opèrent avec les disparitions conjointes des sites protoniques et des oxydes de gallium. Un échange solide-solide se produit alors sous et avec la participation de l'hydrogène via la réduction de Ga_2O_3 en une espèce mobile identifiée comme le suboxyde de gallium ; Ga_2O peut pénétrer aisément dans les micropores de la zéolithe HZSM-5 et réagir avec deux sites protoniques pour donner un mono ou un dihydruure de gallium, leur proportion dépendant bien évidemment de la teneur en gallium. Les catalyseurs préparés par échange cationique et mélange mécanique sont donc après réduction identiques du point de vue des propriétés physicochimiques et catalytiques.

Les gallosilicates préparés par synthèse hydrothermale sont moins performants que les aluminosilicates dopés avec du gallium, ce qui confirme que les cations gallium en position extra-réseau sont bien plus actifs que les cations gallium présents dans le réseau zéolithique. Par contre le site actif est le même quelle que soit la position du gallium, il s'agit d'un « bi-site » associant les propriétés de Lewis du gallium avec les propriétés basiques des oxygènes de la charpente de la zéolithe; le mécanisme d'activation des alcanes ou cycloalcanes le plus probable est un mécanisme dans lequel le réactif est activé sur le site de Lewis du gallium via la génération d'un groupement alkyle et non pas sur le site protonique de la zéolithe via un ion carbonium.

Le coke formé lors de l'aromatisation du propane à haute température est sur les aluminosilicates dopés au gallium et les gallosilicates extrêmement toxique en raison de sa taille et de sa localisation ; en effet le coke qui est dans les micropores est constitué de nombreux noyaux aromatiques (de 5 à 15 voire plus), et a tendance à bloquer l'accès des sites protoniques aux réactifs.

L'ajout d'une mesoporosité intracrystalline par des traitements de désilication avait pour objectif initial de diminuer voire de limiter la croissance du coke, mais la vitesse de croissance

de ce dernier est tellement rapide que la présence de mésopores bien que capables d'atténuer les réactions de transfert d'hydrogène reste insuffisante pour entraver la croissance du coke.

Le traitement alcalin a permis de générer des mesopores intracristallins plus ou moins organisés, leur structuration dépendant de la présence d'agent structurant (TBAOH) lors du traitement post-synthèse. La désilication préserve une majorité de site protonique sans modifier leur force. La perte des propriétés déshydrogénantes des zéolithes dopées au gallium n'est donc pas due à un changement des propriétés acides mais bien à la diminution du temps de résidence des réactifs. Cette perte d'activité déshydrogénante n'est pas sans conséquence sur l'aromatisation du propane puisque l'étape cinétiquement limitante, quelle que soit la composition du catalyseur, est la déshydrogénation du propane. Les catalyseurs hiérarchisés et probablement ceux constitués de petites tailles de cristaux de zéolithe ne sont pas adaptés pour la réaction de déshydrocyclisation.

Une étude de l'influence de la taille des cristaux des aluminosilicates et des gallosilicates sur l'aromatisation du propane permettrait d'optimiser la conception des catalyseurs bifonctionnels;

Il serait intéressant de voir le gain ou les pertes que l'on pourrait avoir en hiérarchisant les gallosilicates.

La connaissance de la réaction d'aromatisation du propane sera un atout précieux pour le développement d'un catalyseur bifonctionnel performant à base de molybdène pour l'aromatisation du méthane.

Résumé de la thèse

Mélanger un oxyde de gallium avec une zéolithe H-ZSM-5 donne les mêmes résultats catalytiques en craquage du *n*-hexane, déshydrogénation du cyclohexane et en aromatisation du propane qu'un catalyseur préparé par échange cationique avec un sel de gallium. En fait, le véritable catalyseur est synthétisé lors du prétraitement sous hydrogène pendant lequel le suboxyde de gallium (Ga_2O) issu de la réduction de Ga_2O_3 réagit avec les sites de Brønsted de la zéolithe pour donner des hydrures de gallium.

La réaction de déshydrogénation des alcanes fait intervenir un site catalytique bifonctionnel composé d'un site de Lewis du Ga et d'un site basique généré par l'oxygène de la charpente zéolithique. L'activation du propane se produit sur un hydruire de gallium via un mécanisme de type alkyle. Les aluminosilicates dopés avec Ga sont plus performants que les gallosilicates, ce qui signifie que les espèces de gallium sont plus actives en extra-réseau que dans le réseau de la zéolithe.

Le coke généré lors de l'aromatisation du propane est très polyaromatique avec plus de quinze noyaux benzéniques, localisé dans les micropores il s'avère très toxique. La création de mésopores intracristallins sans modifier les propriétés acides de la zéolithe (nombre et force des sites acides) est possible par un traitement alcalin. Leur présence permet de limiter les réactions de transfert d'hydrogène mais est peu efficace pour contrôler la croissance du coke, les mésopores sont même négatifs pour la réaction de déshydrogénation rendant les catalyseurs bifonctionnels hiérarchisés inefficaces en aromatisation du propane ; l'étape cinétiquement limitante pour cette réaction étant la déshydrogénation.

Mots clés : **aromatisation, propane, réaction modèle, H-ZSM-5 hiérarchisation**

Thesis Abstract

The mixing Ga_2O_3 with the H-ZSM-5 zeolite yields to the same catalytic performance in n-hexane cracking, cyclohexane dehydrogenation and propane aromatization than a bifunctional catalyst prepared by cationic exchange. The real catalyst appears upon hydrogen pretreatment in which gallium (Ga_2O) suboxide that results from Ga_2O_3 reduction, reacts with the zeolite Brønsted sites to yield to gallium hydrides.

The dehydrogenation reaction of alkanes involves a bifunctional catalytic site constituted of a Lewis site (Ga species) and basic site (an oxygen of the zeolite framework). The aluminosilicate catalysts loaded with Ga are more efficient than the gallosilicate catalysts, therefore extraframework gallium species is more active than the framework gallium species.

The coke formed during the propane aromatization is very polyaromatic with more than fifteen benzenic rings, is very toxic. The creation of intracrystalline mesopores by alkaline treatment preserves the acidic properties of the zeolite (number and strength of acidic sites). The mesopores allow limiting the hydrogen transfer reactions but is not very effective for impeding the growth of the coke, the presence of mesopores are even negative for the dehydrogenation reaction making inefficient the hierarchical bifunctional catalysts in propane aromatization; the kinetically limiting step for this reaction being dehydrogenation.

Key words: **aromatization, propane, model reaction, H-ZSM-5, hierarchization**