

# Études catalytiques et cinétiques sélectives sur l'oxydéhydrogénation de l'éthane avec du CO<sub>2</sub> sur des catalyseurs métalliques lanthanides

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 1, p. 33-46

Peng Wang ; Ziqi Wang ; Zhongqing Yang ; Zhilei Liu ; Jingyu Ran ; Mingnv Guo

(traduction post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



## Résumé

Des catalyseurs à un seul métal avec différents composants actifs (La, Sm, Ce) et différentes charges en La (5%, 10%, 15%) ont été préparés. L'oxydéhydrogénation de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> avec du CO<sub>2</sub> sur les catalyseurs ci-dessus a été étudiée par des expériences d'activité du catalyseur et des tests de caractérisation. Les résultats indiquent que la réaction homogène CO<sub>2</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est le couplage de la pyrolyse de l'éthane et de l'hydrogénolyse. La déshydrogénation a une meilleure sélectivité que le reformage sur des catalyseurs à base de La / Sm / Ce; Sm présente la meilleure activité catalytique en raison de la résistance au dépôt de carbone et de nombreuses lacunes d'oxygène. La conversion C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sur 10% Sm / SiO<sub>2</sub> est de 42,75% à 700 ° C, mais la sélectivité de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est la plus faible. En raison de l'existence de Ce<sup>4+</sup>, Ce a la meilleure sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ; il a le potentiel de modifier le catalyseur, mais son activité catalytique est la plus faible. La montre les meilleures performances catalytiques. L'énergie d'activation sur 10% La / SiO<sub>2</sub> est de 83,99 kJ / mol, la sélectivité C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est de 96,84% à 700 ° C et sa charge optimale est comprise entre 10% et 15%.

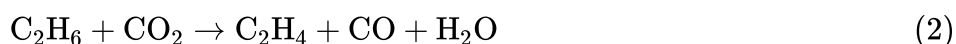
## Points forts

1. La pyrolyse et l'hydrogénolyse de l'éthane constituent la réaction en phase gazeuse de CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>
2. La déshydrogénation a une meilleure sélectivité que le reformage sur des catalyseurs à base de La / Sm / Ce
3. La montre les meilleures performances catalytiques, la charge optimale est comprise entre 10% et 15%
4. Ce peut modifier le catalyseur par une sélectivité élevée en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> , en raison de la valence élevée Ce<sup>4+</sup>

## 1. Introduction

L'éthylène est l'un des produits chimiques les plus produits et les plus essentiels au monde [ 1 , 2 , 3 ]. L'oxydéhydrogénation de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> avec du CO<sub>2</sub> en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> fournit de nouvelles idées pour des questions urgentes (conservation de l'énergie et réduction des émissions, industrie chimique verte, développement durable) [ 4 , 5 , 6 , 7 , 8 , 9 , 10 , 11 , 12 ]. La réaction ne favorise pas seulement l'utilisation complète du gaz naturel [ 13 ], mais surmonte également les lacunes (pollution élevée et consommation d'énergie élevée) de la pyrolyse à haute température du pétrole en éthylène [ 14 , 15 ]. De plus, il consomme du dioxyde de carbone et réduit les émissions de gaz à effet de serre [ 16 , 17 ]. L'oxydéhydrogénation de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> avec du CO<sub>2</sub> a non seulement une grande importance pratique pour résoudre la crise énergétique, mais atténue également l'impact de l'effet de serre sur l'environnement écologique mondial [ 18 , 19 ]. Les principaux chemins de réaction de l'éthane oxydé catalytique avec du CO<sub>2</sub> comprennent le reformage (réaction 1) et la déshydrogénation (réaction 2).





Les oxydes métalliques de lanthanide ont une structure électronique externe spéciale et sont généralement utilisés comme support, promoteur et composant actif. Ils ont une influence importante sur la voie de conversion du  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Valenzuela et coll. [ 20 , 21 ] ont étudié un catalyseur à base de  $\text{CeO}_2$  et ont trouvé que l'ajout de  $\text{Ce}^{2+}$  réduisait l'activité catalytique, mais la sélectivité en  $\text{C}_2\text{H}_4$  pouvait être augmentée à 91%, le rendement en  $\text{C}_2\text{H}_4$  pouvant atteindre 22%. La phase de l'oxyde de métal de terre rare affecterait grandement la conversion du  $\text{C}_2\text{H}_6$  et du  $\text{C}_2\text{H}_4$  sélectivité. Par exemple, dans le système de réaction de déshydrogénation oxydative de l'éthane, la sélectivité en  $\text{C}_2\text{H}_4$  sur le catalyseur  $\text{La}_2\text{O}_3$  pur était de 48,2%, mais la sélectivité en  $\text{C}_2\text{H}_4$  sur le catalyseur n'était que de 6,7%. Pour le catalyseur à base de  $\text{CeO}_2$ , l'ajout de promoteur Na pourrait améliorer les performances de la réaction et la sélectivité en  $\text{C}_2\text{H}_4$  pourrait atteindre 70%. Il indique que les oxydes de terres rares sont un bon catalyseur pour l'oxydation et la déshydrogénation de  $\text{C}_2\text{H}_6$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$ . En outre, Beretta et al. [ 22 ] ont montré que le rendement en  $\text{C}_2\text{H}_4$  peut atteindre 50% sur catalyseur Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 500 ° C. Lu et al. [ 23 ] synthétisé Al/Pd/Al 2Catalyseurs  $\text{O}_3$  par procédé de dépôt en couche atomique. Il y avait un faible nombre de sites actifs de coordination Pd sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et ces sites ont été bénéfiques pour rompre les liaisons C – C et réduire les dépôts de carbone. La sélectivité en  $\text{C}_2\text{H}_4$  était de 99,0% à 675 ° C; il a toujours maintenu une activité stable dans les 1800 min. Nakagawa et coll. [ 24 ] ont étudié les performances catalytiques de divers oxydes métalliques pour la déshydrogénation oxydative de l'éthane à 650 ° C. Les résultats ont montré que l'activité du catalyseur suit l'ordre:  $\text{Ga}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{In}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$ . Le  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a présenté les performances catalytiques les plus élevées. Ils ont également étudié le rôle du  $\text{CO}_2$  dans la réaction de déshydrogénation oxydative sur des catalyseurs à base de Ga. Il a été constaté que l'activité catalytique de  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  augmentait avec l'augmentation de la pression partielle de  $\text{CO}_2$ , indiquant que le  $\text{CO}_2$  pouvait inhiber le dépôt de carbone, la réadsorption de l'éthylène et la promotion de la désorption [ 25 ]. Koirala et coll. [ 26 ] ont étudié différents chargements pour des catalyseurs  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . On a trouvé que la concentration d'acide diminuait et que le rendement en éthylène augmentait avec l'augmentation de la charge de Ga entre 0 et 10% en poids de Ga. Cependant, des charges plus élevées de Ga réduiraient les performances catalytiques; cela était dû au dépôt important de carbone causé par une surface trop acide. Krylov et coll. [ 27 ] ont étudié la déshydrogénation oxydative d'alcane ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ ) avec du  $\text{CO}_2$  sur différents supports ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , etc.).  $\text{MnO}_2$  a présenté l'activité la plus élevée. Toth et coll. [ 28 ] ont constaté que différents supports d'oxyde pouvaient réguler la voie de réaction. Ils ont trouvé que Au/ $\text{CeO}_2$  et Au /  $\text{ZnO}$  étaient bénéfiques pour la réaction de reformage, et Au/ $\text{TiO}_2$  était bénéfique pour la déshydrogénation oxydative. Le diamant oxydé en tant que support efficace a joué un rôle important dans l'oxydhydrogénation de  $\text{C}_2\text{H}_6$  avec du  $\text{CO}_2$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$  sur un catalyseur chargé de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  sélectivité et  $\text{C}_2\text{H}_4$  rendement étaient de 87,7% et 22,5%, respectivement, à 650 ° C [ 29]. Wang et coll. [ 30 ] ont constaté que LiCl/ $\text{SiO}_2$  présentait la conversion en  $\text{C}_2\text{H}_6$  et le rendement en  $\text{C}_2\text{H}_4$  les plus élevés;  $\text{C}_2\text{H}_6$  conversion et  $\text{C}_2\text{H}_4$  rendement était de 99% et 80%, respectivement, à 600 ° C. Cependant, dans certaines conditions, une désactivation rapide se produirait. Shi et coll. [ 31 ] ont trouvé que la conversion  $\text{C}_2\text{H}_6$  et la sélectivité  $\text{C}_2\text{H}_4$  étaient respectivement de 66,5% et 99,5% sur le catalyseur monolithique (5% Cr) à 750 ° C La limite d'équilibre de conversion d'éthane a été dépassée avec succès en augmentant la température et la pression de réaction dans le PBMR. Dangwal et coll. [ 32 ] ont constaté que la conversion en  $\text{C}_2\text{H}_6$  et la sélectivité en  $\text{C}_2\text{H}_4$  peuvent atteindre respectivement 29% et 97% à 600 ° C.

L'oxydhydrogénation de  $\text{C}_2\text{H}_6$  avec du  $\text{CO}_2$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$  a non seulement une grande importance pratique pour résoudre la crise énergétique, mais atténue également l'impact de l'effet de serre sur l'environnement écologique mondial. Par conséquent, les catalyseurs à un seul métal avec différents composants actifs de métaux lanthanides et différentes charges de La supporté sur  $\text{SiO}_2$  ont été préparés par un procédé d'imprégnation par humidité naissante. Les effets des catalyseurs ci-dessus sur l'oxydhydrogénation de  $\text{C}_2\text{H}_6$  ont été étudiés par des expériences d'activité de catalyseur et des méthodes de caractérisation de catalyseur (XRD, EDS et SEM).

## 2. Experimental section

## 2.1. Préparation du catalyseur

Les catalyseurs métalliques de lanthanide souhaités ont été préparés par un procédé d'imprégnation par humidité naissante. Les catalyseurs métalliques lanthanides nécessaires pour l'expérience sont indiqués dans le tableau 1. Selon le calcul de la charge, le précurseur métallique (m m) a été pesé dans un bûcher, et un volume égal d'eau d'éméralisée a été pesé dans la bouteille en verre en fonction du volume des pores et de la masse requise (m s) du support. Le transporteur (m s) a été pesé et placé dans un bûcher, et la solution de précurseur a été abandonnée dans le support. Le catalyseur imprégné a été placé dans le séchoir et séché à 100 °C pendant 12 h. Le catalyseur en vrac séché a été broyé en une poudre fine dans un mortier, dispersé en une couche mince, transféré dans un four à moufle et calciné à 700 °C pendant 5 h. La poudre de catalyseur calcinée a été comprimée et mise en forme. Les catalyseurs d'une granulométrie de 40 à 60 mesh ont été éliminés. Les produits chimiques utilisés dans la préparation du catalyseur sont indiqués dans le tableau S1.

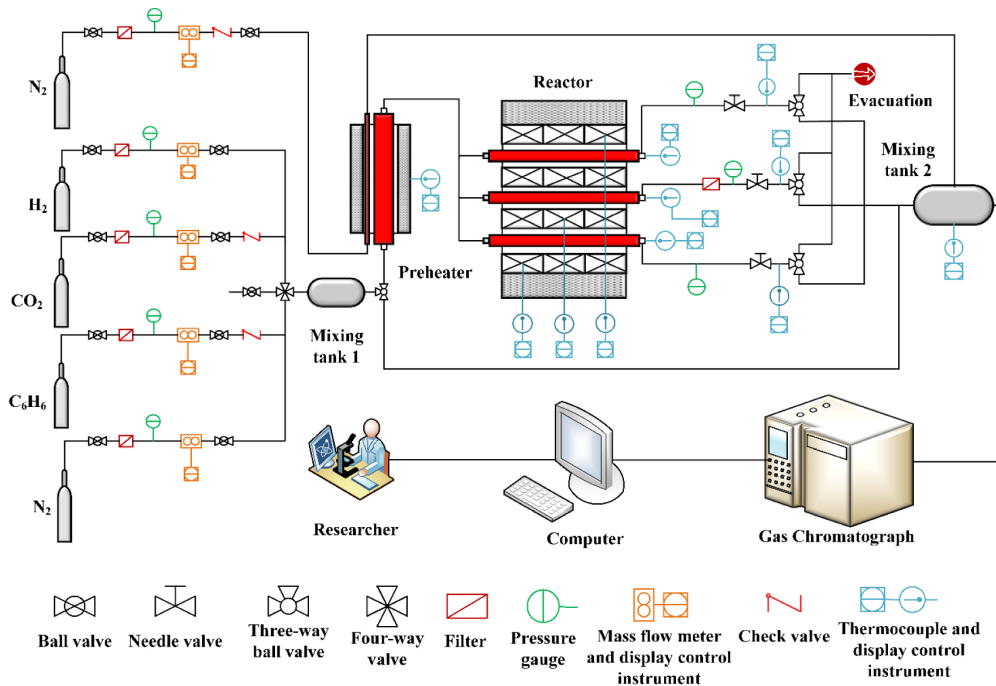


Figure 1. L'organigramme de l'expérience d'évaluation du catalyseur.

Tableau 1. Catalyseurs métalliques lanthanides nécessaires à l'expérience

Catalyseurs métalliques lanthanides	Composant actif et chargement	Support de catalyseur
5% La/SiO <sub>2</sub>	5% en poids La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
10% La/SiO <sub>2</sub>	10% en poids La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
15% La/SiO <sub>2</sub>	15% en poids La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
10% Sm/SiO <sub>2</sub>	10% en poids Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
10% Ce/SiO <sub>2</sub>	10% en poids CeO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>

## 2.2. Caractérisation des catalyseurs

Les méthodes de caractérisation étaient XRD, EDS et SEM. La diffraction des rayons X (XRD) a utilisé un diffractomètre à rayons X BRUCKER D8 pour effectuer un test grand angle, un échantillon de catalyseur (40–60 mesh) qui n'était pas inférieur à 0,1 g a été broyé à 200 mesh (la taille des particules était inférieure à 70 µm). Les conditions de test étaient les suivantes: avec une cible Cu, la tension du tube était de 40 kV, le courant du tube était de 30 mA, la plage de balayage d'angle de 2 was était de 10 ° à 90 °, la vitesse de balayage était de 6 °/min et le balayage l'étape était de 0,02. Le microscope électronique à balayage TESCAN VEGA3 a été utilisé dans les tests SEM et EDS sous vide. Le canon à électrons était un filament de tungstène avec une tension de 2 kV et une résolution de 20 µm.

### 2.3. Évaluation de l'activité du catalyseur

L'organigramme de l'expérience d'évaluation du catalyseur est illustré à la figure 1 . Les tests d'activité du catalyseur ont utilisé un système d'évaluation de catalyseur à lit fixe à trois canaux (tableau S3). Les particules de catalyseur (0,25 ml, 40 à 60 mesh) ont été placées au milieu du réacteur, la hauteur de garnissage était d'environ 2 cm, les deux extrémités ont été bloquées avec de la laine de quartz, le thermocouple de type K a été placé dans le réacteur et mis en contact avec laine de quartz. Le débit d'O<sub>2</sub>a été réglé à 40 ml / min. Le lit de catalyseur a été chauffé à 600 ° C dans une atmosphère de O<sub>2</sub> à une vitesse de chauffage de 15 ° C ~ min et activé pendant 30 min. Ensuite, la vanne O<sub>2</sub>a été fermée, le gaz vecteur N<sub>2</sub> la valve a été ouverte et son débit a été réglé à 40 ml / min. Le ventilateur de refroidissement a été mis en marche pour refroidir le lit à température ambiante et purgé pendant 30 minutes. Par la suite, les vannes C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et CO<sub>2</sub> ont été ouvertes, et les gaz de réaction (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> , CO<sub>2</sub> ) et le gaz porteur (N<sub>2</sub>) ont été introduits dans le réacteur, et le four a été chauffé à la température désirée à 15 °C/min. Après avoir atteint la température prédéterminée pendant 40 min, les gaz d'échappement ont été collectés et le contenu de chaque composant gazeux a été analysé dans le chromatographe en phase gazeuse (ISQ QD-TRACE1300). Les détails expérimentaux, y compris les produits chimiques, les matériaux et les instruments, peuvent être trouvés dans des informations supplémentaires.

Les indices d'évaluation de l'activité catalytique étaient principalement C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et CO<sub>2</sub> Conversion; Sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> , CH<sub>4</sub>et CO; et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub>donnent. Les équations de calcul impliquées dans le test d'activité catalytique sont les suivantes:

$$R_{\text{conversion}} = \frac{M(R_{\text{in}}) - M(R_{\text{out}})}{M(R_{\text{in}})} \times 100\%$$

$$R = \text{C}_2\text{H}_6 \text{ or } \text{CO}_2 \quad (3)$$

$$P_{\text{selectivity}} = \frac{M(P_{\text{out}})}{M(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{in}}) - M(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{out}})} \times 100\%$$

$$P = \text{C}_2\text{H}_4 \text{ or } \text{CH}_4 \quad (4)$$

$$\text{CO}_{\text{selectivity}} = 1 - \text{C}_2\text{H}_4_{\text{selectivity}} - \text{CH}_4_{\text{selectivity}} \quad (5)$$

$$P_{\text{yield}} = \frac{M(P_{\text{out}})}{M(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{in}})} \times 100\%$$

$$P = \text{C}_2\text{H}_4 \text{ or } \text{CH}_4 \quad (6)$$

En ( 3 ) - ( 6 ): M est la concentration molaire de la substance correspondante. La conversion est la conversion de la substance correspondante . La sélectivité est la sélectivité de la substance correspondante. Le rendement est le rendement de la substance correspondante.

### 2.4. Test de cinétique de réaction

Les énergies d'activation apparentes de l'oxydhydrogénation de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sur différents catalyseurs métalliques lanthanides sont calculées selon l'équation d'Arrhenius ( 7 ). La relation entre la vitesse de réaction r et la constante de vitesse de réaction k est obtenue par la théorie des séries de réactions ( 8 ). Selon le principe de la cinétique de réaction, l'expression de la vitesse de réaction catalytique r est représentée dans ( 9 ).

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

$$r = k \cdot C_1^\alpha C_1^\beta \dots C_n^\gamma \quad (8)$$

$$r = \frac{FC \times V}{M} = \frac{FC \times \omega}{22.414 \times 60 \times 1000 \times M} \quad (9)$$

ans ( 7 ), k est la constante de vitesse de réaction, A est le pré-facteur, E est l'énergie d'activation apparente et R est la constante molaire du gaz. Dans ( 8 ),  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont des ordres de réaction; C<sub>1</sub> , C<sub>2</sub> et C<sub>n</sub> sont des

concentrations de réactifs. En ( 9 ), FC est la conversion des réactifs,  $\omega$  est le débit de gaz et M est la masse du catalyseur. L'équation ( 10 ) peut être obtenue en calculant le logarithme naturel de ( 7 ). Enfin, ( 11 ) peut être obtenu en calculant ( 8 ) et ( 10 ).

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

$$\ln r = -\frac{E}{RT} + \ln A + \ln C_1^\alpha C_1^\beta \dots C_n^\gamma \quad (11)$$

Dans ( 11 ), si la relation linéaire entre  $\ln r$  et  $1/T$  peut être ajustée, alors la pente de la droite est résolue. Après un calcul supplémentaire, l'énergie d'activation apparente E peut être obtenue.

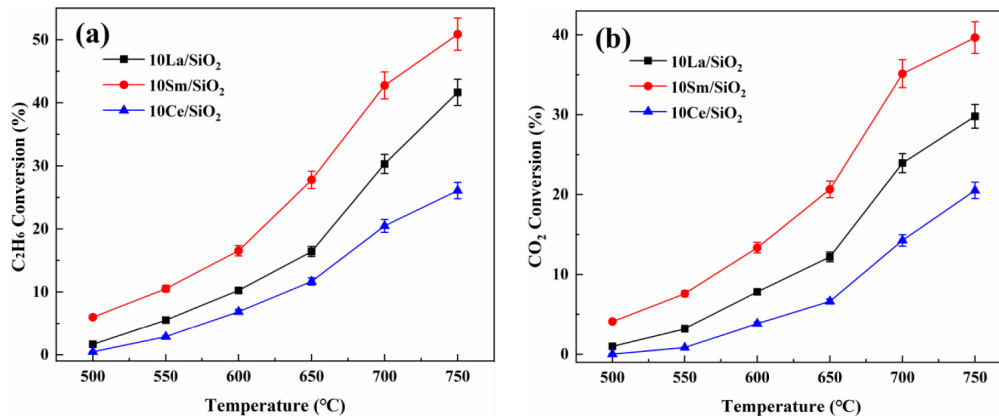


Figure 2. Effet de la température sur la conversion de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (a) et la conversion de CO<sub>2</sub> (b) sur différents catalyseurs métalliques lanthanides.

Tableau 2. Effet de la température sur la réaction homogène de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CO<sub>2</sub> en l'absence de catalyseur

Temperature (°C)	Conversion (%)		Yield (%)	Selectivity (%)		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO
≤600	0	0	0	0	0	0
650	0.87	0	0.87	99.76	0.24	0
700	1.56	0	1.55	99.48	0.52	0
750	7.25	0	7.18	98.97	1.03	0
800	18.15	0	17.25	94.48	4.52	0

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. La réaction homogène de CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en l'absence de catalyseur

Afin d'étudier avec précision les performances catalytiques des catalyseurs métalliques lanthanides, l'apparition de la réaction homogène doit être évitée ou minimisée. La température de réaction est le facteur clé pour déterminer le degré de réaction non catalytique. Il est important que la température de réaction appropriée soit choisie pour étudier les performances catalytiques de chaque catalyseur dans cette expérience [ 33 ]. Par conséquent, cette section a d'abord étudié l'effet de la température sur la réaction de CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en l'absence de catalyseurs.

Les poudres de SiO<sub>2</sub> pure (0,25 ml, 40 à 60 mesh) sans aucun composant actif ont été placées dans le tube de réaction en quartz. La pression de réaction a été réglée à 0,1 MPa, le rapport d'alimentation en gaz de réaction est de M CO<sub>2</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 2, et la vitesse spatiale est de 1200 h<sup>-1</sup>. Afin de trouver la plage de

température avec la réaction homogène la plus faible (éviter les interférences avec les réactions catalytiques) et la plus appropriée pour la réaction catalytique, les réactions homogènes à 600 ° C, 650 ° C, 700 ° C, 750 ° C et 800 ° C ont été étudiés. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 2.

Toutes les données expérimentales sont égales à 0 lorsque la température est inférieure à 600 ° C; cela indique que la réaction homogène ne peut pas se produire à basse température. La conversion du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> augmente avec l'augmentation de la température, mais la conversion du CO<sub>2</sub> est toujours égale à 0, donc le CO<sub>2</sub> ne participe pas à la réaction non catalytique en phase gazeuse. Par conséquent, on peut déduire que l'essence de la réaction homogène est le couplage de la pyrolyse de l'éthane et de l'hydrogénolyse de l'éthane (réaction 12–13) [ 34 , 35 , 36 , 37 ]; les résultats de cette étude sont similaires à ceux de Xu et al. [ 38 ]:



Un certain degré de température élevée est bénéfique pour le processus de conversion de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dans la réaction homogène. Cependant, lorsque la température monte à une certaine valeur, la sélectivité en CH<sub>4</sub> est supérieure à la sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, et le rendement en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> diminuera avec l'augmentation de la température [ 36 , 37 ]. Shi et coll. [ 39 ] ont également prouvé que la réduction de la sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et l'augmentation du rendement à des températures élevées est provoqué par la promotion de réactions secondaires à des températures élevées. À mesure que la température augmente, la probabilité d'occurrence des réactions secondaires correspondantes augmente, comme la réaction de craquage à l'éthane (réaction 14):



L'augmentation des sous-produits et la diminution supplémentaire de la sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont dues à ces réactions secondaires [ 40 , 41 ]. Dans le même temps, une température excessive est plus préjudiciable à la réaction catalytique gaz-solide, car une température élevée est plus susceptible de produire des dépôts de carbone. Plus important encore, le dépôt de carbone est l'une des raisons importantes qui affectent les performances catalytiques [ 26 , 41 , 42 ].

Le tableau 2 montre que lorsque la température est de 650 à 700 ° C, il n'y a qu'une faible réaction en phase gazeuse dans le processus de réaction. Lorsque la température est élevée à 750–800 ° C, le degré de réaction homogène augmente rapidement. Les résultats sont similaires à ceux de Sigaeva et al. [ 40 ]. Ils ont rapporté que la pyrolyse de l'éthane produit principalement de l'éthylène et que la réaction se produit rapidement à 650–900 °. À mesure que la température augmente, la sélectivité en éthylène diminue, la sélectivité en méthane augmente et des dépôts de carbone se forment. Afin d'éliminer l'influence de la réaction homogène lors de l'étude des performances catalytiques, et d'éviter le dépôt de carbone à des températures élevées provoquant la désactivation du catalyseur, la température de la réaction catalytique gaz-solide ne doit pas être trop élevée. Par conséquent, cet article a principalement étudié les performances catalytiques dans la plage de température de 500 à 750 ° C.

### 3.2. Effet de différents composants actifs métalliques lanthanides sur les performances de réaction

Afin d'étudier les effets de différents composants actifs sur l'activité catalytique, des catalyseurs 10% La/SiO<sub>2</sub>, 10% Sm/SiO<sub>2</sub> et 10% Ce/SiO<sub>2</sub> ont été préparés par la méthode d'imprégnation par humidité naissante. Les particules de catalyseur (0,25 ml, 40 à 60 mesh) ont été placées dans un réacteur à tube de quartz. La pression a été réglée à 0,1 MPa, la vitesse spatiale de réaction était de 1200 h<sup>-1</sup> et le rapport d'alimentation en gaz de réaction était de M CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 2. Les effets de la température sur C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et la conversion de CO<sub>2</sub> sur différents catalyseurs métalliques lanthanides sont représentés sur la figure 2.

La figure 2 montre que la conversion de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et de CO<sub>2</sub> sur différents catalyseurs métalliques lanthanides augmente avec une augmentation de la température. 10% Ce/SiO<sub>2</sub> montre la plus faible conversion de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et de CO<sub>2</sub>. À 700 ° C, la conversion de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> n'est que de 20,48% et la conversion de CO<sub>2</sub> n'est que de

14,26%. 10% Sm/SiO<sub>2</sub> présente la meilleure activité catalytique; sa conversion en C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est de 42,75% et sa conversion en CO<sub>2</sub> de 35,13% à 700 °C. L'activité catalytique de trois catalyseurs métalliques lanthanides est par ordre décroissant: 10% Sm/SiO<sub>2</sub> > 10 % La/SiO<sub>2</sub> > 10 % Ce/SiO<sub>2</sub>. Kennedy et coll. [ 43 ] ont également tiré des conclusions similaires. Ils ont rapporté que l'ordre d'activité catalytique de quatre métaux des terres rares pour la déshydrogénation oxydative de l'éthane est: Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub>. Selon les résultats de recherche de He et Han et al. [ 44 , 45], l'acidité et l'alcalinité du catalyseur sont étroitement liées à l'amélioration de l'activité catalytique et de la stabilité. Sm peut réduire le centre acide fort du catalyseur et augmenter la teneur en oxygène actif, ainsi le dépôt de carbone est inhibé et l'activité catalytique est améliorée. C'est l'une des raisons de la meilleure activité catalytique de Sm. He et coll. [ 46 ] ont également proposé que Sm puisse favoriser l'augmentation des lacunes d'oxygène, augmentant ainsi l'activité catalytique.

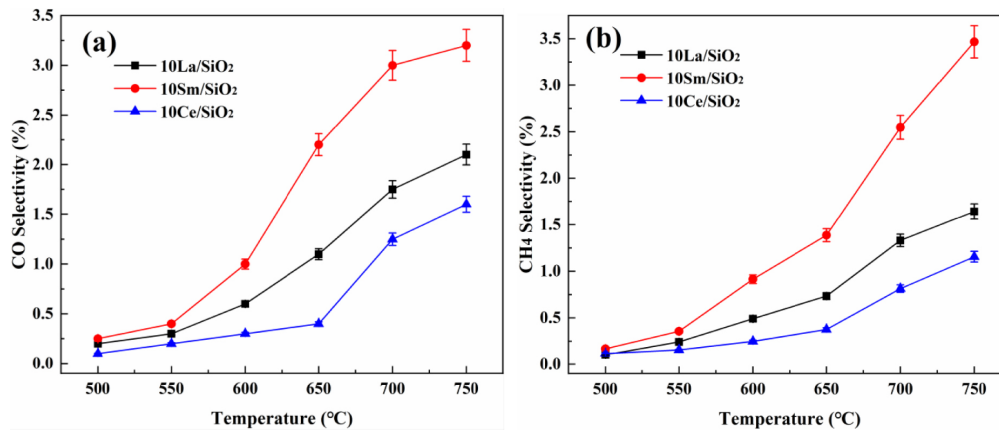


Figure 3. Effet de la température sur la sélectivité CO (a) et la sélectivité CH<sub>4</sub>(b) sur différents catalyseurs métalliques lanthanides.

Les trois métaux lanthanides ont une activité catalytique élevée [ 43 ]. Dans la plage de températures élevées, la conversion du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et du CO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de la température; il montre qu'une température élevée est bénéfique pour la conversion de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et de CO<sub>2</sub> sur les catalyseurs métalliques de lanthanide, mais lorsque la température monte à 750 °C, l'augmentation des deux conversions ralentit. Cela indique qu'une température élevée favorise la formation de dépôts de carbone, ce qui entraînera l'inactivation des catalyseurs [ 42 ].

Les effets de la température sur la sélectivité du CO et du CH<sub>4</sub> sur différents catalyseurs métalliques lanthanides sont illustrés à la figure 3. La sélectivité en CO et en CH<sub>4</sub> sur différents catalyseurs métalliques lanthanides augmente avec l'augmentation de la température de réaction. La sélectivité en CO et CH<sub>4</sub> sur les trois catalyseurs est faible; 10% Sm/SiO<sub>2</sub> a la meilleure sélectivité CH<sub>4</sub> et CO à 700 °C, mais elle n'est que de 2,55% et 2,87%. On peut voir que le système réactionnel de CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sur des catalyseurs métalliques lanthanides subit principalement une réaction de déshydrogénation au lieu d'une réaction de reformage [ 43 ]. CO et CH<sub>4</sub> les sélectivités sur les trois catalyseurs ci-dessus sont classées par ordre décroissant: 10% Sm/SiO<sub>2</sub> > 10 % La/SiO<sub>2</sub> > 10 % Ce/SiO<sub>2</sub>. Bien que le catalyseur à base de Sm ait la meilleure activité catalytique, sa réaction secondaire a la meilleure sélectivité.

La figure 4 montre que C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sélectivité de différents catalyseurs de métaux de lanthanide diminuent avec l'augmentation de la température de réaction. La sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur les trois catalyseurs ci-dessus est élevée. À 700 °C, les sélectivités C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur 10% Ce/SiO<sub>2</sub>, 10% La/SiO<sub>2</sub> et 10% Sm/SiO<sub>2</sub> sont respectivement de 97,98%, 96,84% et 94,58%. La sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur les catalyseurs ci-dessus est classée par ordre décroissant: 10% Ce/SiO<sub>2</sub> > 10 % La/SiO<sub>2</sub> > 10 % Sm/SiO<sub>2</sub>. Shi et coll. [ 39 ] ont confirmé le rôle clé du Ce dans la conversion de l'éthane en éthylène. Dans une atmosphère de CO<sub>2</sub>, l'éthane est oxydé en éthylène par CeO<sub>2</sub>, puis CO<sub>2</sub> oxyde Ce<sup>3+</sup> en Ce<sup>4+</sup> pour continuer le cycle, et en raison de la présence de CeO<sub>2</sub>, plus d'éthane est converti en éthylène, augmentant ainsi la sélectivité de l'éthylène [ 47 ]. Ceci est montré dans les réactions 15 et 16 [ 20 ].

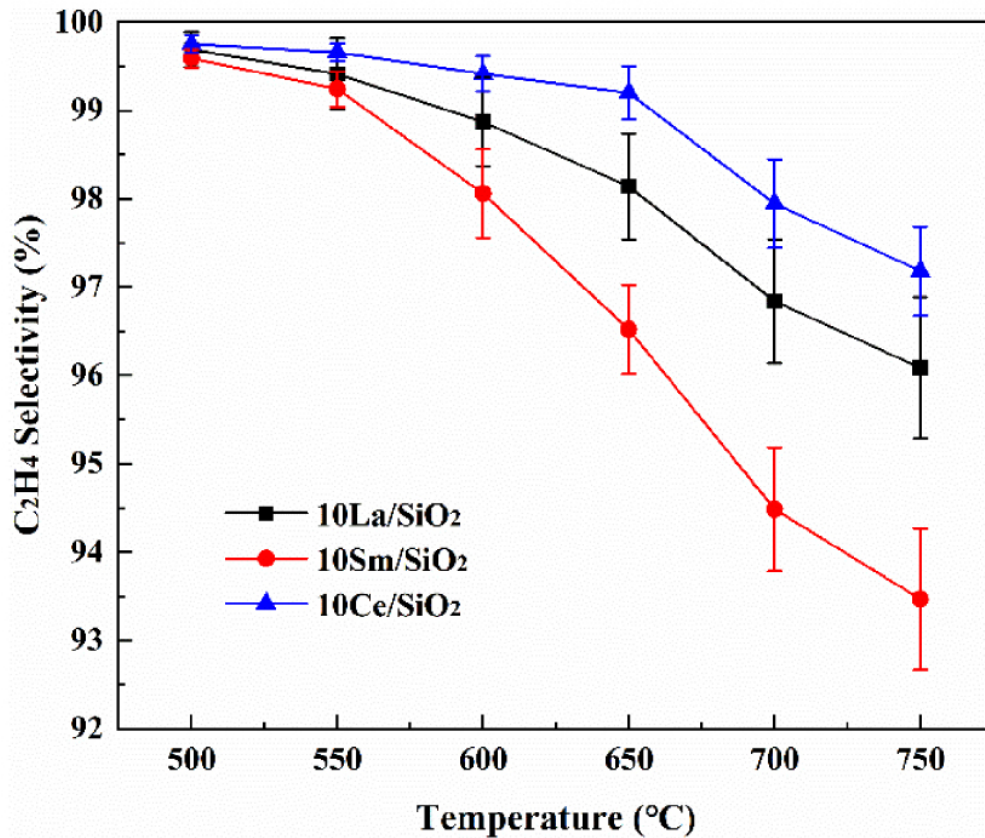


Figure 4. Effet de la température sur la sélectivité C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur différents catalyseurs métalliques lanthanides.

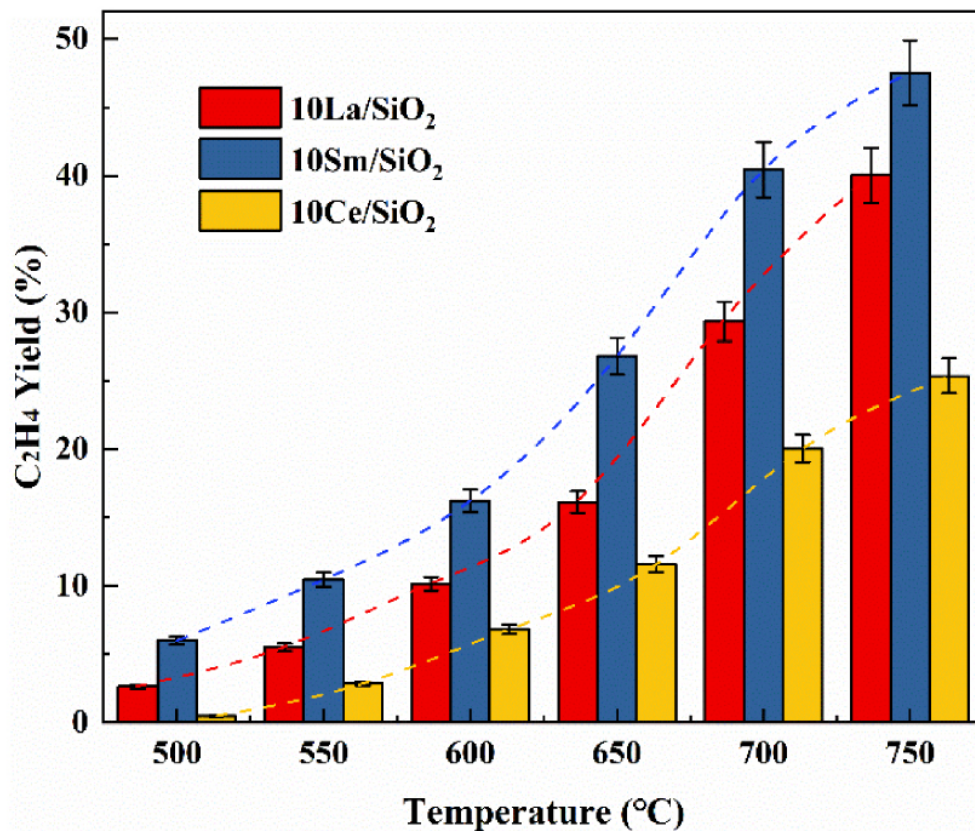


Figure 5. Effet de la température sur le rendement en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur différents catalyseurs métalliques lanthanides.



La figure 5 montre que  $C_2H_4$  rendement sur les trois différents catalyseurs de métaux de lanthanide augmente avec l'augmentation de la température de réaction. 10% Sm/ $SiO_2$  a la plus faible sélectivité en  $C_2H_4$  mais sa conversion en  $C_2H_6$  est beaucoup plus élevée que les autres catalyseurs métalliques de lanthanides. Bien que le rendement en  $C_2H_4$  sur 10% de Ce/ $SiO_2$  soit faible, il présente toujours une sélectivité élevée en  $C_2H_4$  à des températures élevées. De nombreux chercheurs qui étudient les catalyseurs polymétalliques utilisent cette caractéristique de Ce pour régler le catalyseur afin de lui donner une teneur élevée en CConversion<sub>2</sub>H 6 et sélectivité  $C_2H_4$  [ 48 , 49 , 50 ].

L'énergie d'activation apparente détermine la facilité de la réaction catalytique et affecte la vitesse de réaction [ 51 ]. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier l'énergie d'activation apparente de différents catalyseurs de composants actifs. Les énergies d'activation apparentes sur trois catalyseurs de composants actifs différents sont illustrées à la figure 6 .

La figure 6 montre que les énergies d'activation des trois catalyseurs métalliques lanthanides pour la réaction catalytique de  $CO_2/C_2H_6$  sont dans l'ordre croissant: 10% Sm/ $SiO_2$  < 10 % La/ $SiO_2$  < 10 % Ce/ $SiO_2$  ; les résultats sont cohérents avec les expériences précédentes sur l'activité du catalyseur. L'énergie d'activation sur 10% Sm/ $SiO_2$  est la plus faible (58,29 kJ / mol). Dans les mêmes conditions de réaction, l'énergie d'activation sur 10% Sm/ $SiO_2$  est réduite de 25,70 kJ / mol et 41,15 kJ / mol contre 10% La/ $SiO_2$  et 10% Ce/ $SiO_2$ . Il a été prouvé à nouveau que 10% Sm  $SiO_2$  a la meilleure activité catalytique.

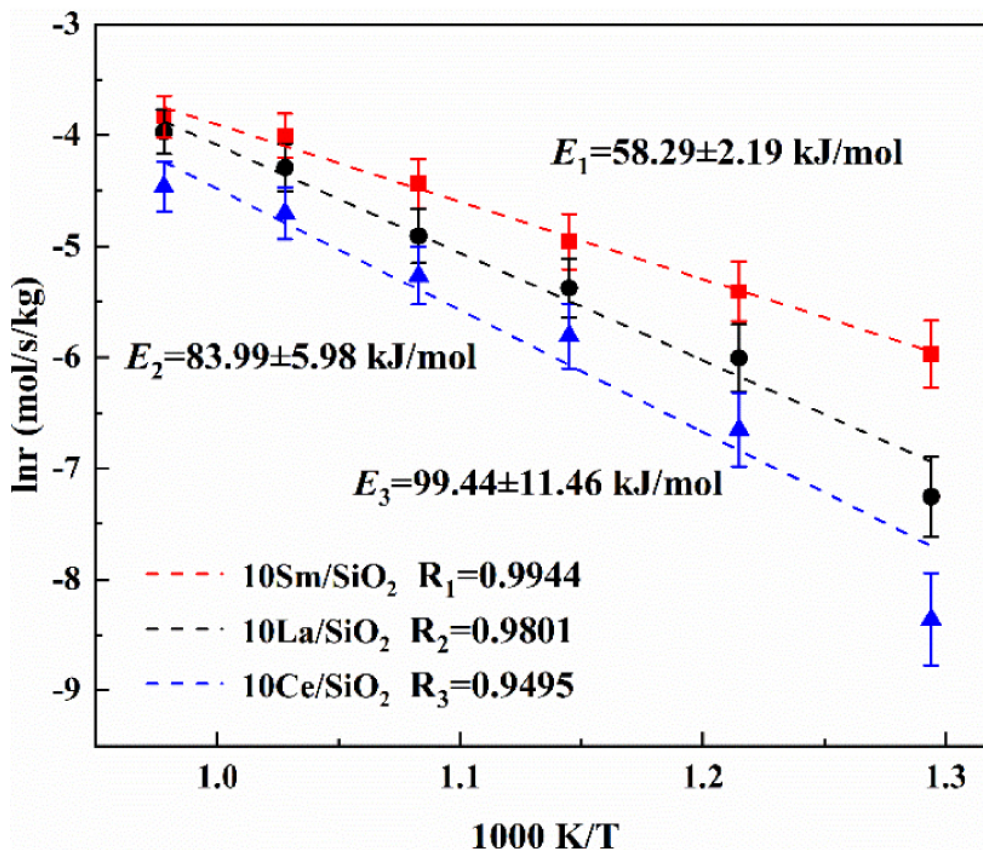


Figure 6. Les énergies d'activation apparentes sur les catalyseurs avec différents composants actifs.

En résumé, les métaux lanthanides Sm et La ont une bonne activité catalytique sélective pour le système de réaction de déshydrogénation oxydative de  $CO_2/C_2H_6$  . Parmi les trois catalyseurs métalliques lanthanides, 10% Sm Sm  $SiO_2$  a l'activité catalytique la plus élevée, mais sa sélectivité en  $C_2H_4$  est la plus faible. 10% Ce / $SiO_2$  a la sélectivité  $C_2H_4$  la plus élevée mais son activité catalytique est la plus faible. 10% La/ $SiO_2$  a à la fois une activité catalytique élevée et un  $C_2H_4$  élevésélectivité; ainsi La a une performance catalytique plus équilibrée que Sm et Ce. Par conséquent, La est le composant actif le plus idéal. En raison de cet avantage des catalyseurs à base de La, les effets de différentes charges de La sur l'activité catalytique ont été davantage étudiés.

### 3.3. Effet de différentes charges de La sur les performances de réaction

Afin d'étudier l'effet de différentes charges de La sur l'activité catalytique, 5 % La/SiO<sub>2</sub>, 10 % La/SiO<sub>2</sub> et 15 % La/SiO<sub>2</sub> ont été préparés par la méthode d'imprégnation à l'humidité naissante. Les particules de catalyseur (0,25 ml de 40 à 60 mesh) ont été placées dans un réacteur à tube de quartz. La pression a été réglée à 0,1 MPa, la vitesse spatiale de réaction était de 1200 h<sup>-1</sup> et le rapport d'alimentation en gaz de réaction était de M CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 2. Les effets de la température sur C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et la conversion de CO<sub>2</sub> sur La/SiO<sub>2</sub> les catalyseurs avec différentes charges sont illustrés à la figure 7.

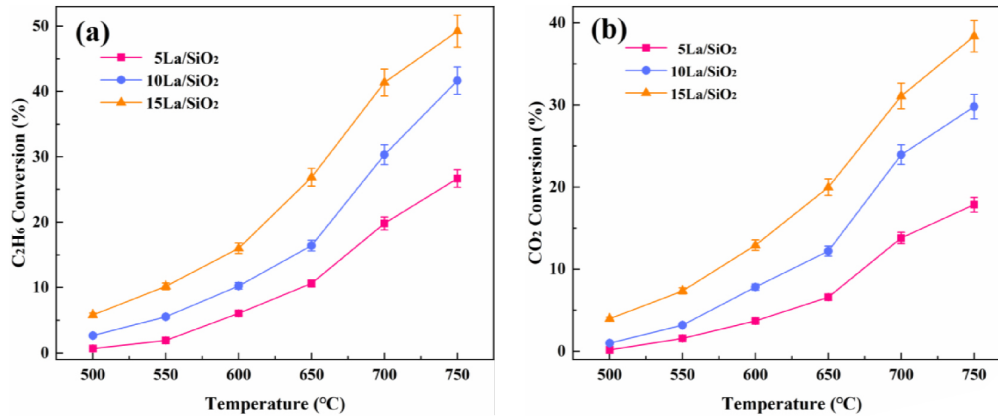


Figure 7. Effet de la température sur la conversion C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (a) et la conversion CO<sub>2</sub> (b) sur La/SiO<sub>2</sub> avec des charges différentes.

La figure 7 montre que la conversion du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et du CO<sub>2</sub> sur La/SiO<sub>2</sub> avec des charges différentes augmente avec l'augmentation de la température de réaction. À 650–700 °C, la conversion du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et du CO<sub>2</sub> est supérieure à sa conversion dans la plage de températures inférieure. Lorsque la charge augmente, la conversion du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et du CO<sub>2</sub> augmente. Par conséquent, l'activité catalytique des catalyseurs ci-dessus est par ordre décroissant: 15 % La/SiO<sub>2</sub> > 10 % La/SiO<sub>2</sub> > 5 % La/SiO<sub>2</sub>. On peut en déduire que sous les trois chargements ci-dessus, il n'y a pas d'accumulation sérieuse de composant actif ou de cristal d'oxyde de lanthane à grosses particules sur la surface du catalyseur. Cette conclusion peut être confirmée dans la caractérisation du catalyseur (XRD, EDS et SEM).

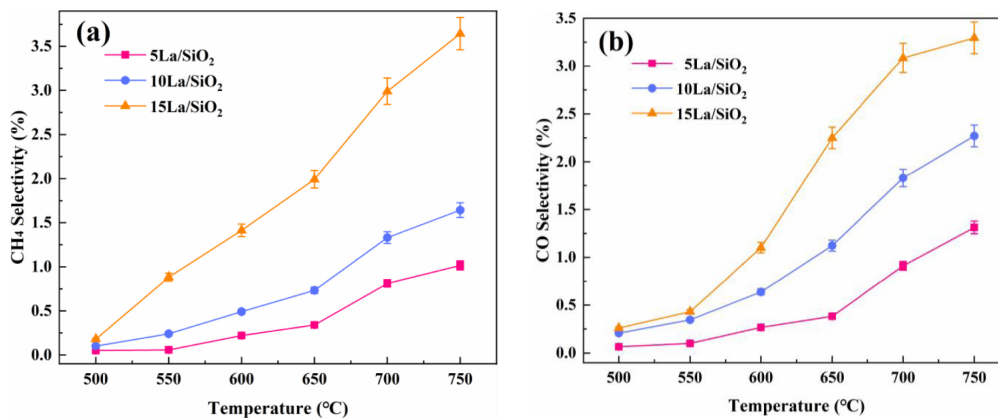


Figure 8. Effet de la température sur la sélectivité CH<sub>4</sub>(a) et la sélectivité CO (b) sur La/SiO<sub>2</sub> avec des charges différentes.

La figure 8 montre que la sélectivité en CO et CH<sub>4</sub> sur La/SiO<sub>2</sub> avec différentes charges La augmente avec l'augmentation de la température. Plus important encore, la sélectivité en CO et CH<sub>4</sub> augmente avec l'augmentation des charges. Par conséquent, l'augmentation des charges de La est propice à la génération de sous-produits.

La figure 9 montre que la sélectivité C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur La/SiO<sub>2</sub> avec des charges différentes diminue avec l'augmentation de la température. Plus important encore, la sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> diminue avec l'augmentation

de la charge à la même température de réaction, car l'augmentation de la charge favorise la génération de sous-produits [ 40 , 41 ].

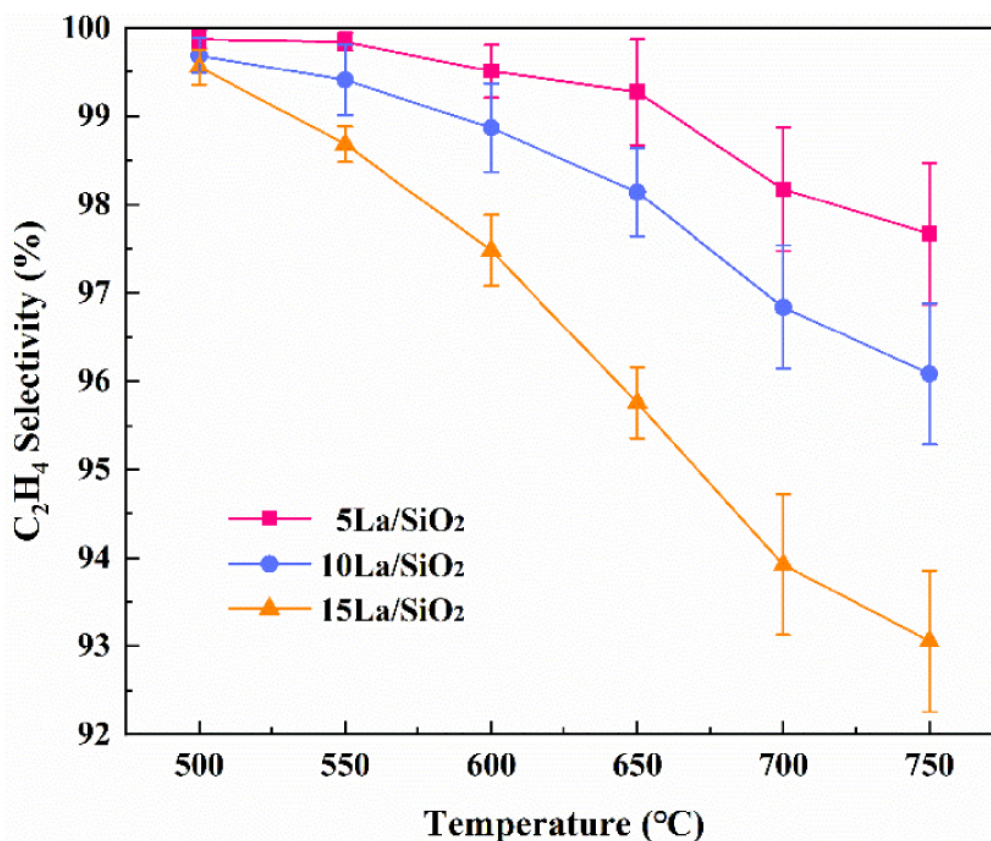


Figure 9. Effet de la température sur la sélectivité C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur La/SiO<sub>2</sub> avec différentes charges.

Sur les figures 8 - 9 , le chargement du catalyseur ne soit pas aussi grande que possible. Pour la production de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> , une charge excessive de catalyseur est préjudiciable.

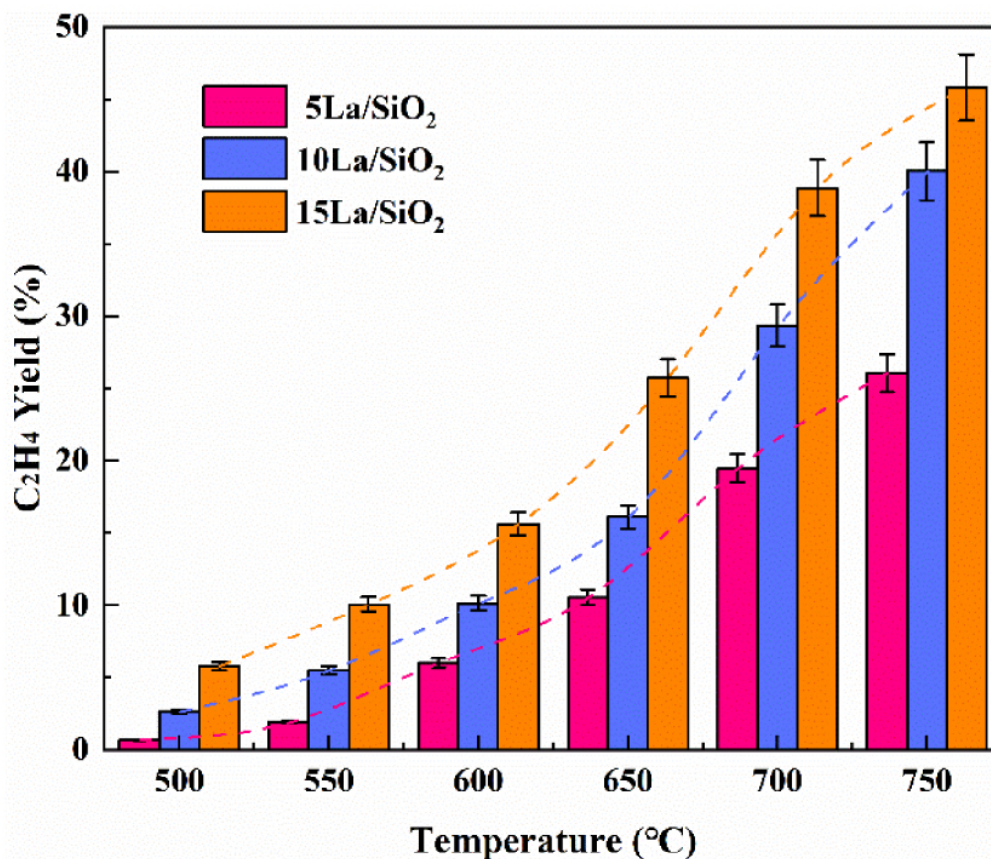


Figure 10. Effet de la température sur le rendement en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur La/SiO<sub>2</sub> avec différentes charges.

Les effets de la température sur le rendement en  $C_2H_4$  sur  $La/SiO_2$  avec différentes charges de catalyseur sont illustrés à la figure 10 . Le rendement en  $C_2H_4$  sur le  $La/SiO_2$  avec les charges ci-dessus augmente avec l'augmentation de la température de réaction. Plus important encore, le rendement en  $C_2H_4$  augmente avec une augmentation de la charge dans les mêmes conditions de température. La ne montre pas de diminution du rendement en  $C_2H_4$  au fur et à mesure que le chargement augmente, car il maintient toujours un bon état de dispersion sur le support lorsque le chargement est de 15%. Par rapport à 10%  $La/SiO_2$ , il a plus de sites actifs disponibles. On peut en outre expliquer que  $La$  a une bonne dispersion. Cette conclusion peut être confirmée dans la caractérisation du catalyseur (XRD, EDS et SEM).

La réduction de l'énergie d'activation peut réduire efficacement la température requise pour la réaction et faciliter la réaction catalytique. Par conséquent, il peut atteindre l'objectif de réduire la consommation d'énergie et de fournir une nouvelle façon d'absorber le dioxyde de carbone [ 52 , 53 ]. Les énergies d'activation apparentes sur  $La/SiO_2$  avec différentes charges sont représentées sur la figure 11 .

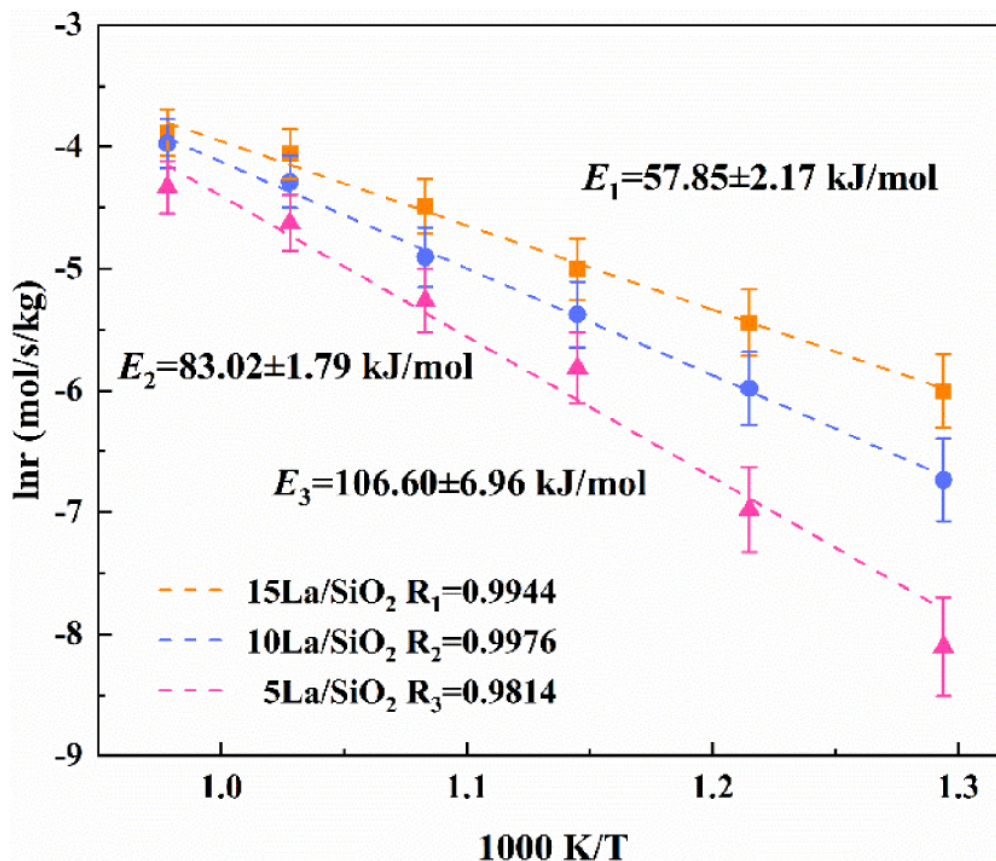


Figure 11. Les énergies d'activation apparentes sur  $La/SiO_2$  avec différentes charges.

La figure 11 montre que les énergies d'activation sur  $La/SiO_2$  avec des charges différentes pour la réaction catalytique de  $CO_2/C_2H_6$  sont dans l'ordre croissant: 15 %  $La/SiO_2$  < 10 %  $La/SiO_2$  < 5 %  $La/SiO_2$  ; les résultats sont cohérents avec les expériences précédentes d'activité catalytique. L'énergie d'activation de la réaction catalytique pour 15 %  $La/SiO_2$  est la plus faible à  $E = 57,85$  kJ/mol. Dans les mêmes conditions de réaction, l'énergie d'activation sur 15 %  $La/SiO_2$  est réduite de 25,17 kJ/mol et 48,75 kJ/mol contre 10 %  $La/SiO_2$  et 5 %  $La/SiO_2$ , qui prouvent que 15 %  $La/SiO_2$  a la meilleure activité catalytique, la déshydrogénation oxydante de  $C_2H_6$  sur 15 % de  $La/SiO_2$  est le plus susceptible de se produire, et la vitesse de réaction est la plus grande. En résumé, 15 %  $La/SiO_2$  a la meilleure activité catalytique.

### 3.4. Caractérisation de la microstructure et analyse de l'activité réactionnelle de catalyseurs chargés en $La$ avec différentes charges

En combinaison avec les conclusions tirées des expériences d'activité catalytique, nous avons procédé à l'étude de l'effet de  $La/SiO_2$  avec différents chargements sur l'activité catalytique dans la perspective de la

microstructure. XRD, EDS et SEM ont été utilisés pour caractériser les catalyseurs dans cette section.

Afin d'étudier la taille de phase cristalline de la surface du catalyseur La/SiO<sub>2</sub> avec différents charges, 5% La/SiO<sub>2</sub>, 10% La/SiO<sub>2</sub> et 15% La/SiO<sub>2</sub> ont été étudiés par DRX. Les images XRD sont illustrées à la figure 12.

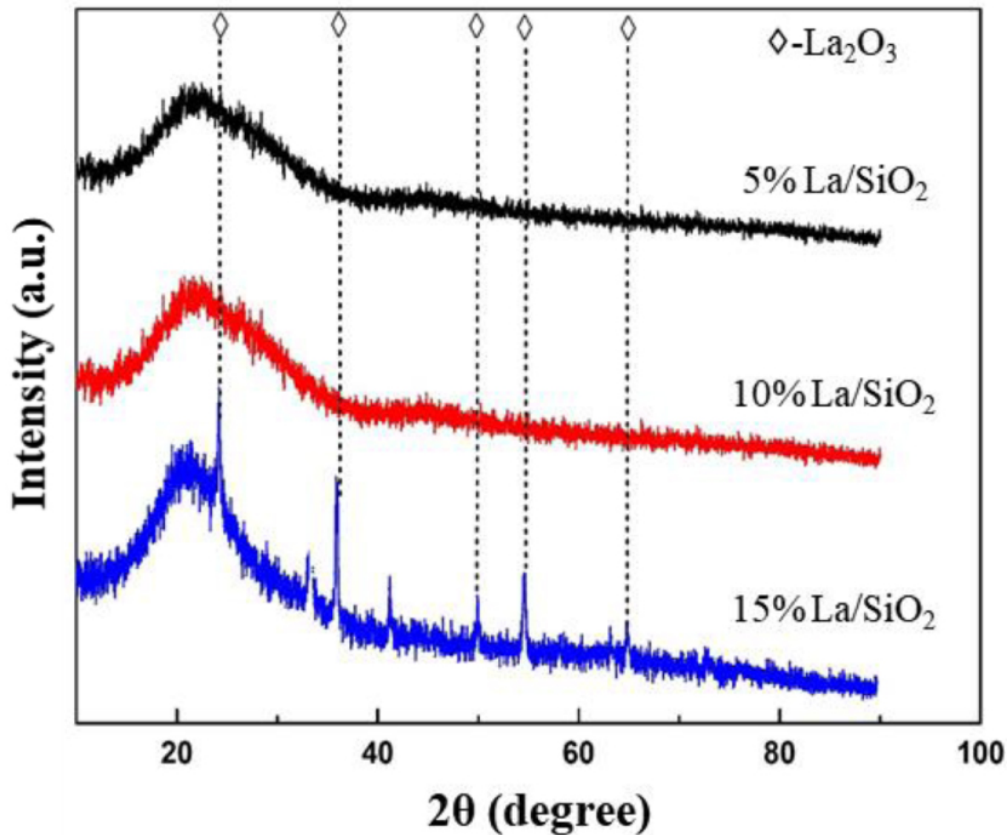


Figure 12. Images XRD de La/SiO<sub>2</sub> avec différents chargements.

Sur la figure 12, lorsque les charges de La sont de 5% et 10%, le pic de diffraction du cristal d'oxyde de lanthane n'apparaît pas, indiquant que les oxydes de lanthane sont fortement dispersés sur la surface de SiO<sub>2</sub> au chargement actuel. Lorsque le chargement de La est porté à 15%, un faible pic de diffraction apparaît; il montre que les oxydes de lanthane sont excessifs et ne peuvent pas être uniformément dispersés à la surface du support. Les positions des pics sont d'environ 25°, 37°, 50°, 55° et 63°. Cela indique que des cristaux d'oxyde de lanthane commencent à apparaître sur la surface du catalyseur. Combiné avec la conclusion: 15% La/SiO<sub>2</sub> > 10% La/SiO<sub>2</sub> > 5% La/SiO<sub>2</sub>; il indique que le meilleur chargement de La/SiO<sub>2</sub> est compris entre 10% et 15%.

Afin d'expliquer davantage que 15% La/SiO<sub>2</sub> a la meilleure activité catalytique parmi les trois chargements, 5% La/SiO<sub>2</sub>, 10% La/SiO<sub>2</sub> et 15% La/SiO<sub>2</sub> ont été étudiés par SEM et EDS. Des images EDS de La/SiO<sub>2</sub> avec différents chargements sont illustrées à la Figure 13. Les images MEB de catalyseurs avec différentes charges de La agrandies 50 fois et 100 fois sont illustrées à la figure 14.

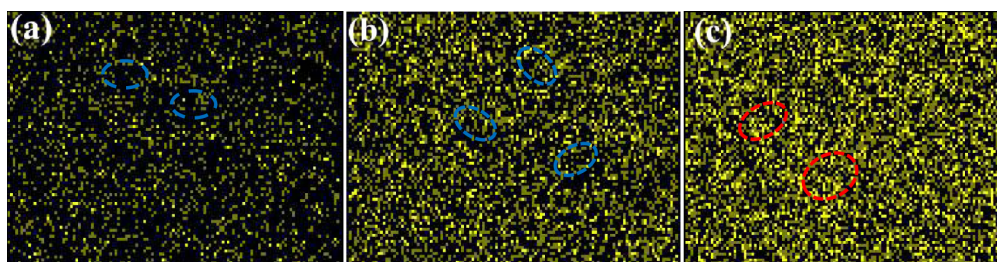


Figure 13. Images EDS de La/SiO<sub>2</sub> avec différents chargements: (a) 5% La/SiO<sub>2</sub>, (b) 10% La/SiO<sub>2</sub> et (c) 15% La/SiO<sub>2</sub>.

Sur la figure 13 , le cercle bleu indique que la surface du support n'est pas utilisée par l'oxyde de lanthane. Le cercle rouge indique que les oxydes de lanthane sont agglomérés. Lorsque les charges sont de 5% et 10%, les oxydes de lanthane peuvent être uniformément répartis sur la surface du support, mais une grande quantité de surface de SiO<sub>2</sub> n'est pas pleinement utilisée (la zone dessinée par le cercle bleu). Lorsque la charge atteint 15%, la surface du catalyseur est pleinement utilisée par les oxydes de lanthane et une petite quantité d'agrégation commence à apparaître (la zone dessinée par le cercle rouge).

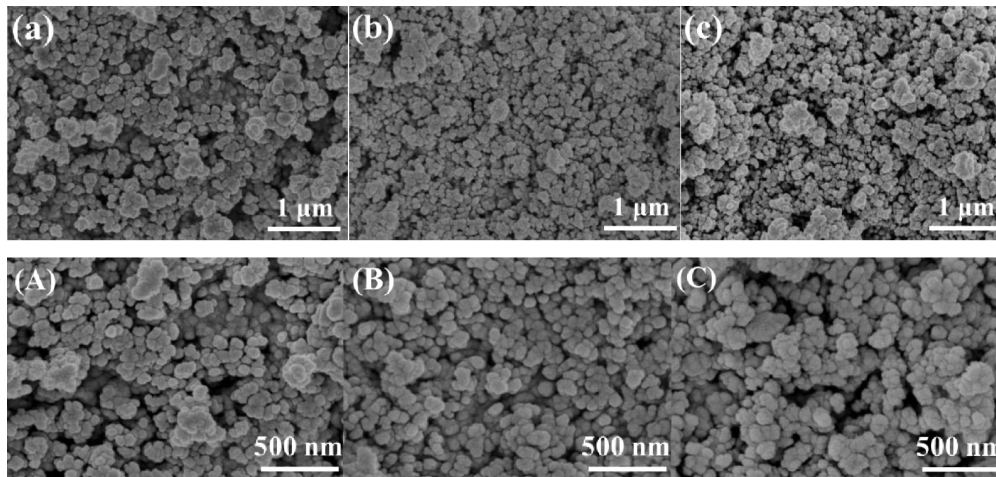


Figure 14. Images MEB de La/SiO<sub>2</sub> avec différents chargements: (a) 5 % La/SiO<sub>2</sub> (50 fois), (b) 10 % La/SiO<sub>2</sub> (50 fois), (c) 15 % La/SiO<sub>2</sub> (50 fois), (A) 5 % La/SiO<sub>2</sub> (100 fois), (B) 10 % La/SiO<sub>2</sub> (100 fois) et (C) 15 % La/SiO<sub>2</sub> (100 fois).

Sur la figure 14 , au même grossissement, la plupart des particules d'oxyde de lanthane sur les 5 % La/SiO<sub>2</sub> et 10 % La/SiO<sub>2</sub> sont relativement petites; il n'y a pas d'agrégation évidente. Les oxydes de lanthane peuvent être bien dispersés à la surface du support. Les particules d'oxyde de lanthane sur 15 % de La/SiO<sub>2</sub> présentent un degré légèrement plus élevé de croissance et d'agrégation. A ce stade, les particules d'oxyde de lanthane à la surface du support sont encore dans un état de distribution relativement bon. Selon les résultats expérimentaux, 15 % La/SiO<sub>2</sub> a toujours une activité catalytique élevée; il indique que la charge de 15% n'est que légèrement surchargée pour La/SiO<sub>2</sub> , mais n'affecte pas sérieusement les performances catalytiques. Par rapport à 10 % La/SiO<sub>2</sub> , 15 % La/SiO<sub>2</sub> permet une meilleure utilisation de la surface du catalyseur et présente une activité catalytique plus élevée. La conclusion que le meilleur chargement se situe entre 10% et 15% est à nouveau prouvée.

## 4. Conclusion

Dans cet article, la réaction homogène de CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est le couplage de la pyrolyse de l'éthane et de l'hydrogénolyse; elle commence à 650 ° C et le degré de réaction augmente rapidement à 750–800 ° C. La déshydrogénation a une meilleure sélectivité que le reformage sur des catalyseurs à base de La / Sm / Ce. En raison de la forte résistance au dépôt de carbone et de plus de lacunes d'oxygène, Sm présente la meilleure activité catalytique; sa conversion en C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est de 42,75% sur 10 % Sm/SiO<sub>2</sub> à 700 ° C, mais sa sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est la plus faible (94,58%), en raison de CO et CH<sub>4</sub> élevés sélectivité. Ce présente la meilleure sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> , Ce peut réguler le catalyseur par sa haute sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> car Ce<sup>4+</sup> favorise la conversion de l'éthane en éthylène. Cependant, 10 % Ce/SiO<sub>2</sub> a la plus faible activité catalytique; sa conversion en C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> n'est que de 42,75% à 700 ° C. Plus important encore, La est le composant actif le plus idéal parmi La, Sm et Ce, l'activité catalytique et la sélectivité en éthylène sont à un niveau élevé. L'énergie d'activation sur 10% La/SiO<sub>2</sub> est de 83,99 kJ / mol, la sélectivité C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est de 96,84% à 700 ° C, sa charge optimale est comprise entre 10% et 15%. Bien que 15% La ait de meilleures performances catalytiques que 10% La et 5% La, les oxydes de lanthane commencent à s'agréger.

Dans les travaux futurs, un catalyseur avec une activité catalytique élevée et une sélectivité en éthylène devrait être préparé. Sur la base de la conclusion que le catalyseur à base de Ce a une sélectivité élevée en

éthylène, mais son activité catalytique est insuffisante, et le catalyseur à base de Sm a une activité catalytique élevée, mais sa sélectivité en éthylène n'est pas exceptionnelle, Sm et Ce sont co-dopés pour préparer le lanthanide catalyseur bimétallique. Les caractéristiques de déshydrogénation oxydative de l'éthane sur le catalyseur bimétallique au lanthanide sont étudiées plus en détail.

## Conflits d'intérêts

Les auteurs ne déclarent aucun intérêt financier concurrent.

Le manuscrit a été rédigé grâce aux contributions de tous les auteurs. Tous les auteurs ont donné leur approbation à la version finale du manuscrit.

## Remerciements

Ce travail a été soutenu par la National Natural Science Foundation of China (51876014, 51976019) et le Chongqing Science and Technology Bureau (cstc2018jcyjAX0282).

## Données supplémentaires

Des informations complémentaires pour cet article sont disponibles sur le site Web de la revue sous <https://doi.org/10.5802/crchim.4> ou auprès de l'auteur. Les détails expérimentaux, y compris les produits chimiques, les matériaux et les instruments, ont été donnés.

## Bibliographie

1. H. Boukhrouf; A. Barama; R. Benrabaa; J. G. Caballero; A. Lofberg; E. Bordes-Richard Catalytic activity in the oxidative dehydrogenation of ethane over Ni and/or Co molybdate catalysts: Synthesis and characterization, *C. R. Chim.*, Volume 20 (2017), pp. 30-39
2. Z. Q. Zhang; L. P. Han; R. J. Chai; Q. F. Zhang; Y. K. Li; G. F. Zhao; Y. Liu; Y. Lu Microstructured CeO<sub>2</sub>-NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /Ni-foam catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, *Catal. Commun.*, Volume 88 (2017), pp. 90-93
3. Z. Q. Zhang; J. Ding; R. J. Chai; G. F. Zhao; Y. Liu; Y. Lu Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: A promising CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>- modified NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-foam catalyst, *Appl. Catal., A*, Volume 550 (2018), pp. 151-159
4. L. Zhou; S. Y. Hu; D. J. Chen; Y. R. Li; B. Zhu; Y. Jin Study on systems based on coal and natural gas for producing dimethyl ether, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 48 (2009), pp. 4101-4108
5. L. L. Wu; E. J. M. Hensen Comparison of mesoporous SSZ-13 and SAPO-34 zeolite catalysts for the methanol-to-olefins reaction, *Catal. Today*, Volume 235 (2014), pp. 160-168
6. S. A. Al-Sayari Catalytic conversion of syngas to olefins over Mn-Fe catalysts, *Ceram. Int.*, Volume 40 (2014), pp. 723-728
7. B. Z. Chu; H. An; T. A. Nijhuis; J. C. Schouten; Y. Cheng A self-redox pure-phase M1 MoVNbTeO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocomposite as a highly active catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane, *J. Catal.*, Volume 329 (2015), pp. 471-478
8. J. J. H. B. Sattler; J. Ruiz-Martinez; E. Santillan-Jimenez; B. M. Weckhuysen Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides, *Chem. Rev.*, Volume 114 (2014), pp. 10613-10653
9. M. Ermilova; A. Kucherov; N. Orekhova; E. Finashina; L. Kustov; A. Yaroslavtsev Ethane oxidative dehydrogenation to ethylene in a membrane reactor with asymmetric ceramic membranes, *Chem. Eng. Process.*, Volume 126 (2018), pp. 150-155
10. L. Ma; C. Qin; S. Pi; H. Cui Fabrication of efficient and stable Li<sub>4</sub> SiO<sub>4</sub>-based sorbent pellets via extrusion-spheronization for cyclic CO<sub>2</sub> capture, *Chem. Eng. J.*, Volume 379 (2020), 122385 pages
11. Y. F. Yan; G. G. Wu; W. P. Huang; L. Zhang; L. X. Li; Z. Q. Yang Numerical comparison study of methane catalytic combustion characteristic between newly proposed opposed counter-flow micro-combustor and the conventional ones, *Energy*, Volume 170 (2019), pp. 403-410

12. X. Wang; X. Du; S. Liu; G. Yang; Y. Chen; L. Zhang; X. Tu Understanding the deposition and reaction mechanism of ammonium bisulfate on a vanadia SCR catalyst: A combined DFT and experimental study, *Appl. Catal., B*, Volume 260 (2020), 118168 pages
13. L. Kong; J. M. Li; Z. Zhao; Q. L. Liu; Q. Y. Sun; J. Liu; Y. C. Wei Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Mo-incorporated mesoporous SBA-16 catalysts: The effect of  $\text{MoO}_x$  dispersion, *Appl. Catal., A*, Volume 510 (2016), pp. 84-97
14. H. B. Zhu; D. C. Rosenfeld; M. Harb; D. H. Anjum; M. N. Hedhili; S. Ould-Chikh; J. M. Basset NiMO (M = Sn, Ti, W) catalysts prepared by a dry mixing method for oxidative dehydrogenation of ethane, *ACS Catal.*, Volume 6 (2016), pp. 2852-2866
15. Y. S. Yun; M. Lee; J. Sung; D. Yun; T. Y. Kim; H. Park; K. R. Lee; C. K. Song; Y. Kim; J. Lee; Y. J. Seo; I. K. Song; J. Yi Promoting effect of cerium on MoVTeNb mixed oxide catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, *Appl. Catal., B*, Volume 237 (2018), pp. 554-562
16. C. A. Gartner; A. C. van Veen; J. A. Lercher Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects, *ChemCatChem*, Volume 5 (2013), pp. 3196-3217
17. J. Niu; S. E. Liland; J. Yang; K. R. Rout; J. Ran; D. Chen Effect of oxide additives on the hydrotalcite derived Ni catalysts for  $\text{CO}_2$  reforming of methane, *Chem. Eng. J.*, Volume 377 (2019), 119763 pages
18. H. Asadi-Saghandi; J. Karimi-Sabet Performance evaluation of a novel reactor configuration for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, *Korean J. Chem. Eng.*, Volume 34 (2017), pp. 1905-1913
19. F. Ayari; R. Charrad; E. Asedegbega-Nieto; M. Mhamdi; G. Delahay; F. Farhat; A. Ghorbel Ethane Oxidative Dehydrogenation over ternary and binary mixtures of alkaline and alkaline earth chlorides supported on zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.*, Volume 250 (2017), pp. 65-71
20. R. X. Valenzuela; G. Bueno; V. C. Corberan; Y. D. Xu; C. L. Chen Selective oxidehydrogenation of ethane with  $\text{CO}_2$  over  $\text{CeO}_2$ -based catalysts, *Catal. Today*, Volume 61 (2000), pp. 43-48
21. R. X. Valenzuela; G. Bueno; A. Solbes; F. Sapina; E. Martinez; V. C. Corberan Nanostructured ceria-based catalysts for oxydehydrogenation of ethane with  $\text{CO}_2$ , *Top. Catal.*, Volume 15 (2001), pp. 181-188
22. A. Beretta; P. Forzatti High-temperature and short-contact-time oxidative dehydrogenation of ethane in the presence of  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  catalysts, *J. Catal.*, Volume 200 (2001), pp. 45-58
23. J. L. Lu; B. S. Fu; M. C. Kung; G. M. Xiao; J. W. Elam; H. H. Kung; P. C. Stair Coking- and sintering-resistant palladium catalysts achieved through atomic layer deposition, *Science*, Volume 335 (2012), pp. 1205-1208
24. K. Nakagawa; M. Okamura; N. Ikenaga; T. Suzuki; T. Kobayashi Dehydrogenation of ethane over gallium oxide in the presence of carbon dioxide, *Chem. Commun.* (1998), p. 1025-1026
25. K. Nakagawa; C. Kajita; K. Okumura; N. Ikenaga; M. Nishitani-Gamo; T. Ando; T. Kobayashi; T. Suzuki Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts, *J. Catal.*, Volume 203 (2001), pp. 87-93
26. R. Koirala; R. Buechel; F. Krumeich; S. E. Pratsinis; A. Baiker Oxidative dehydrogenation of ethane with  $\text{CO}_2$  over flame-made Ga-loaded  $\text{TiO}_2$ , *ACS Catal.*, Volume 5 (2015), pp. 690-702
27. O. V. Krylov; A. K. Mamedov; S. R. Mirzabekova The regularities in the interaction of alkanes with  $\text{CO}_2$  on oxide catalysts, *Catal. Today*, Volume 24 (1995), pp. 371-375
28. A. Toth; G. Halasi; F. Solymosi Reactions of ethane with  $\text{CO}_2$  over supported Au, *J. Catal.*, Volume 330 (2015), pp. 1-5
29. K. Nakagawa; C. Kajita; N. Ikenaga; T. Suzuki; T. Kobayashi; M. Nishitani-Gamo; T. Ando The role of chemisorbed oxygen on diamond surfaces for the dehydrogenation of ethane in the presence of carbon dioxide, *J. Phys. Chem. B*, Volume 107 (2003), pp. 4048-4056
30. S. B. Wang; K. Murata; T. Hayakawa; S. Hamakawa; K. Suzuki Oxidative dehydrogenation of ethane over alkali metal chloride modified silica catalysts, *Energy Fuels*, Volume 14 (2000), pp. 899-903
31. X. J. Shi; S. F. Ji; K. Wang; C. Y. Li Oxidative dehydrogenation of ethane with  $\text{CO}_2$  over novel  $\text{Cr/SBA-15/Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$  monolithic catalysts, *Energy Fuels*, Volume 22 (2008), pp. 3631-3638
32. S. Dangwal; R. C. Liu; S. V. Kirk; S. J. Kim Effect of pressure on ethane dehydrogenation in MFI zeolite membrane reactor, *Energy Fuels*, Volume 32 (2018), pp. 4628-4637
33. R. Burch; E. M. Crabb Homogeneous and heterogeneous contributions to the catalytic oxidative dehydrogenation of ethane, *Appl. Catal., A*, Volume 97 (1993), pp. 49-65



34. Z. Yang; Y. Lan; Y. Yan; M. Guo; L. Zhang Activation pathway of C–H and C–C bonds of ethane by Pd atom with CO<sub>2</sub> as a soft oxidant, *ChemistrySelect*, Volume 4 (2019), pp. 9608-9617
35. V. N. Snytnikov; T. I. Mishchenko; V. N. Snytnikov; S. E. Malykhin; V. I. Avdeev; V. N. Parmon Autocatalytic gas-phase dehydrogenation of ethane, *Res. Chem. Intermed.*, Volume 38 (2012), pp. 1133-1147
36. V. N. Snytnikov; T. I. Mishchenko; V. N. Snytnikov; O. P. Stoyanovskaya; V. N. Parmon Autocatalytic gas-phase ethane dehydrogenation in a wall-less reactor, *Kinet. Catal.*, Volume 51 (2010), pp. 10-17
37. L. Y. Xu; J. X. Liu; H. Yang; Y. Xu; Q. X. Wang; L. W. Lin Regeneration behaviors of Fe/Si<sub>2</sub> and Fe–Mn/Si<sub>2</sub> catalysts for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> dehydrogenation with CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, *Catal. Lett.*, Volume 62 (1999), pp. 185-189
38. Y. Xu; V. C. Corberan CeO<sub>2</sub> : an active and selective catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub>, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, Volume 10 (2000), pp. 22-26 (<http://cas-ir.dicp.ac.cn/handle/321008/138732>)
39. X. J. Shi; S. F. Ji; K. Wang; C. Y. Li Oxidative dehydrogenation of ethane over ce-based monolithic catalysts using CO<sub>2</sub> as oxidant, *Catal. Lett.*, Volume 126 (2008), pp. 426-435
40. S. S. Sigaeva; E. A. Anoshkina; A. R. Osipov; V. L. Temerev; D. A. Shlyapin; A. V. Lavrenov Ethane pyrolysis on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> oxides supported on fechral under conditions of resistive heating, *AIP Conf. Proc.*, Volume 2143 (2019), 020049 pages
41. T. A. Bugrova; V. V. Dutov; V. A. Svetlichnyi; V. C. Corberan; G. V. Mamontov Oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub> over CrO<sub>x</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, *Catal. Today*, Volume 333 (2019), pp. 71-80
42. T. Q. Lei; C. X. Miao; W. M. Hua; Y. H. Yue; Z. Gao Oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub> over Au/CeO<sub>2</sub> nanorod catalysts, *Catal. Lett.*, Volume 148 (2018), pp. 1634-1642
43. E. M. Kennedy; N. W. Cant Comparison of the oxidative dehydrogenation of ethane and oxidative coupling of methane over rare earth oxides, *Appl. Catal.*, Volume 75 (1991), pp. 321-330
44. D. D. He; D. K. Chen; H. S. Hao; J. Yu; J. P. Liu; J. C. Lu; G. P. Wan; S. F. He; K. Z. Li; Y. M. Luo Enhanced activity and stability of Sm-doped HZSM-5 zeolite catalysts for catalytic methyl mercaptan (CH<sub>3</sub>SH) decomposition, *Chem. Eng. J.*, Volume 317 (2017), pp. 60-69
45. Z. C. Han; Q. B. Yu; Z. J. Xue; K. J. Liu; Q. Qin Sm-doped manganese-based Zr–Fe polymeric pillared interlayered montmorillonite for low temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> in metallurgical sintering flue gas, *RSC Adv.*, Volume 8 (2018), pp. 42017-42024
46. D. D. He; H. S. Hao; D. K. Chen; J. P. Liu; J. Yu; J. C. Lu; F. Liu; G. P. Wan; S. F. He; Y. M. Luo Synthesis and application of rare-earth elements (Gd, Sm, and Nd) doped ceria-based solid solutions for methyl mercaptan catalytic decomposition, *Catal. Today*, Volume 281 (2017), pp. 559-565
47. S. Sharma; S. Hilaire; J. M. Vohs; R. J. Gorte; H. W. Jen Evidence for oxidation of ceria by CO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, Volume 190 (2000), pp. 199-204
48. H. X. Dai; C. F. Ng; C. T. Au SrCl<sub>2</sub>-promoted REO<sub>x</sub> (RE = Ce, Pr, Tb) catalysts for the selective oxidation of ethane: A study on performance and defect structures for ethene formation, *J. Catal.*, Volume 199 (2001), pp. 177-192
49. S. Ogo; K. Iwasaki; K. Sugiura; A. Sato; T. Yabe; Y. Sekine Catalytic oxidative conversion of methane and ethane over polyoxometalate-derived catalysts in electric field at low temperature, *Catal. Today*, Volume 299 (2018), pp. 80-85
50. M. V. Martinez-Huerta; G. Deo; J. L. G. Fierro; M. A. Banares Changes in ceria-supported vanadium oxide catalysts during the oxidative dehydrogenation of ethane and temperature-programmed treatments, *J. Phys. Chem. C*, Volume 111 (2007), pp. 18708-18714
51. Z. H. Xie; B. H. Yan; L. Zhang; J. G. G. Chen Comparison of methodologies of activation barrier measurements for reactions with deactivation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 56 (2017), pp. 1360-1364
52. Z. E. Zhang; Y. F. Yan; L. Zhang; Y. X. Chen; J. Y. Ran; G. Pu; C. L. Qin Theoretical study on CO<sub>2</sub> absorption from biogas by membrane contactors: Effect of operating parameters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 53 (2014), pp. 14075-14083
53. X. Li; L. Zhang; Z. Yang; P. Wang; Y. Yan; J. Ran Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review, *Sep. Purif. Technol.* (2019), 116213 pages

