

N° d'ordre =13/2010-M /CH

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE
U.S.T.H.B. / ALGER
FACULTE DE CHIMIE**



FACULTE DE CHIMIE

MEMOIRE

Présentée pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER EN CHIMIE

SPECIALITE : CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE

Par

M^{elle} KADIR Lamia

SUJET

**ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURAL ET
CATALYTIQUE DES SOLIDES À BASE DE TUNGSTENE
SUPPORTE**

Soutenue publiquement, le 10 janvier 2010, devant le jury composé de :

Mme A.Barama	Professeur à l'USTHB	Président
Melle A.Benadda	Maître de conférences à l'USTHB	Directeur de mémoire
Mr A. Baaliouamer	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mme S. Menad	Maître de Conférences à l'U.M.M.T.O	Examinatrice
Mme N. Haddad	Maître de Conférences à l'USTHB	Invitée

✿ A mes parents

Pour votre amour, votre sacrifice et pour tout le savoir que vous m'avez transmis
Que dieu vous protège.

✿ A mes frères Karim , Lamine, Youcef, Sidali et mon unique petite sœur Meriem
En témoignage de mon amour et de ma profonde admiration.

✿ A toute la famille Kadir surtout mes trois chères tantes Djamila , Zahia , Malika et
spécialement mon très cher oncle M Kamel Belfodil. Que Dieu l'accueille dans son
vaste paradis. En témoignage de mon affection et mon respect.

✿ A tous mes amis (es) et surtout ma meilleure amie et sœur **IMENE**

Merci pour votre soutien

REMERCIEMENTS

*Livre même écrit d'une seule main n'est jamais le travail d'un seul. En premier lieu, nous remercions **DIEU** tout puissant de nous avoir donné la santé, pour achever ce travail dans les meilleures conditions*

Ce travail a été effectué au laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique de la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B dirigé par Madame Pr A. BARAMA. Que Madame Barama trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle elle m'a accueillie dans son laboratoire et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire de Magister.

Je tiens tout d'abord à remercier Melle Dr A. BENADDA pour la qualité de son encadrement, son esprit scientifique dans le domaine de catalyse, ses aides précieuses et conseils objectifs tout le long de ce travail pratique, surtout de m'avoir été toujours disponible pour répondre à mes questions.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur Pr O.Bali Ouamer Professeur (USTHB), qui a bien voulu accepter d'être membre de ce jury

Je remercie Madame Dr S.Menad Maître de Conférences (U.M.M.T.O). Qui a accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à M^{me} Dr N. Haddad, Maître de Conférences (USTHB), pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant mon invitation.

Je remercie chaleureusement Mme N.Touahri , Mr A. Djadoune , Mr. R. Chebbout , M^{elle} S.Barama , Mme M.Hedj sadok , M^{elle} S. Benadji pour la caractérisation de mes échantillons par DRX BET,et TPR.

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres du laboratoire et pour leur amitié et leur disponibilité ainsi que tous mes amis et collègues de la faculté de chimie spécialement Nabila, Warda, Assia, Fatima, Hafsa, Nacira, Kahina, Fouzia, Nadia, Hamza et Rafik .

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- Structure cristallographique des oxydes de tungstène	5
1-1- Le trioxyde de tungstène	
WO ₃	5
I.2. Structure des catalyseurs à base d'oxyde de tungstène supporté.....	6
➤ Concept de la monocouche.....	6
➤ Influence de la teneur en tungstène	7
➤ Influence du support.....	9
➤ Influence de la température de calcination	9
➤ L'influence de la méthode de préparation.....	10
II. Les propriétés catalytiques des oxydes de tungstène supportés	11
III- L'acidité des solides.....	12
III.1. Les différentes méthodes pour la mesure d'acidité	13
1-La méthode de Hammet	13
2 -La thermodésorption de molécules basiques (TPD).....	14
3- Etude spectroscopique de l'adsorption de molécules basiques	15
III.2. L'acidité des solides à base de tungstène	15
IV- Réactions catalytiques faisant intervenir des sites acides.....	18
IV-1-Isomérisation par migration de la double liaison	18
IV.2.Craquage catalytique	18
IV.3.Isomérisation des paraffines.....	19
IV.4. Isomérisation squelettale des oléfines.....	19
IV.5. Déshydratation des alcools	20
V. Décomposition de l'isopropanol.....	20
Références bibliographiques.....	26

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Préparation des catalyseurs	30
I- A- Méthodes de préparation	30
1- Préparation des catalyseurs par imprégnation.....	31
• Le séchage des catalyseurs imprégnés.....	32

• La calcination	32
2. Méthode de préparation par précipitation.....	32
I.B. Protocole de préparation des catalyseurs.....	32
1.Les catalyseurs supportés préparés.....	32
1-a- Préparation par imprégnation du support sous forme de précurseur.....	33
1-b/ Préparation par imprégnation du support sous forme oxyde.....	34
I.C. Méthodes physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs préparés..	36
1. Mesure de la Surface spécifique B.E.T. (S_{BET}).....	36
2-Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des RX.....	39
3-Réduction en température programmée	40
II- Etude de la réactivité catalytique	40
Références bibliographiques.....	45

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES CATALYEURS

I. Surfaces spécifiques (B.E.T).....	46
II. Analyse structurale des catalyseurs Par diffraction des rayons X.....	50
II.1. Effet de la teneur et de la température de calcination	52
✓ Les catalyseurs W-AlOH.....	52
✓ Les catalyseurs W-TiOH	53
✓ Les catalyseurs W-ZrOH.....	54
II.2. Effet de la méthode de préparation	56
III. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR.....	61
<i>Conclusion</i>	66
<i>Références bibliographiques</i>	68

CHAPITRE IV : REACTIVIE CATALIQUE

Introduction.....	69
I- Réactivité de l'isopropanol sur l'oxyde WO_3	69
II. La réactivité de l'isopropanol sur les solides supportés WZrOH- WTiOH-WAlOH	70
II.1. Effet de la teneur en tungstène et de la température de calcination.....	70
✓ Les catalyseurs WAlOH.....	70
✓ Les catalyseurs WTiOH.....	71
✓ Les catalyseurs WZrOH.....	71
II.2. Effet de la méthode de préparation.....	72

a- Teneur 5%	72
b- Teneur 15%	73
II.3. Effet de la température de la réaction	74
✓ Corrélation acidité structure	78
✓ Corrélation acidité- densité du tungstène en surface des solides	79
III. Etude de l'effet de la réduction sous H₂	80
III.1. Effet de la réduction de l'oxyde WO ₃ sous H ₂	80
III.2. Effet de la réduction sur l'activité des solides supportés	80
Conclusion	84
Références Bibliographiques	85

CONCLUION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les conséquences écologiques souvent désastreuses des pollutions ont, ces dernières années, mobilisé l'opinion publique de la majorité des pays. C'est pourquoi, dans un souci de ne pas répéter les erreurs passées et de protéger notre planète, les instances internationales et nationales concernées ont établi des textes renforçant la législation sur la protection de l'environnement.

Ces nouvelles réglementations ont particulièrement touché le secteur du raffinage pétrolier. En effet, les nouveaux textes prévoient une diminution rigoureuse des teneurs en composés aromatiques dans la composition des carburants [1], compte tenu du fait que les composés aromatiques sont des produits cancérigènes, comme cela a été clairement établi dans le cas du benzène. Aussi, l'utilisation du plomb dans les essences est dorénavant interdite. Ce métal, utilisé comme additif de carburant sous forme de plomb tétraéthyle pour optimiser l'indice d'octane, est un polluant. La présence de composés aromatiques et/ou de plomb dans la composition des carburants permet d'obtenir une essence à haut indice d'octane. L'indice d'octane exprime la résistance d'un carburant à l'auto inflammation (ou cliquetis).

L'isomérisation d'hydrocarbures à chaîne carbonée linéaire et/ou faiblement branchée, qui sont des composés à faible indice d'octane, permet d'obtenir des hydrocarbures multi branchés, à indice d'octane beaucoup plus élevé. C'est pourquoi, le raffinage pétrochimique s'intéresse à la valorisation, par isomérisation, de la coupe paraffinique C₅-C₆ en essence à haut indice d'octane. Par ce procédé, l'indice d'octane serait amélioré sans l'introduction d'aromatiques dans l'essence [2].

Produire une essence à haut rendement énergétique est le principal objectif de l'industrie pétrolière. Les catalyseurs utilisés dans les procédés de reformage ne cessent donc d'être étudiés et développés. C'est ainsi que les catalyseurs solides acides ont connu un développement considérable dans les années 70-80. Les catalyseurs acides constituent une classe importante de catalyseurs, leur importance est démontrée par Tanabe et Hölderich [3], qui présentent une revue des différents procédés industriels les utilisant. Ces catalyseurs acides sont utilisés dans de nombreux procédés industriels : alkylation, isomérisation, craquage, acylation, oligomérisation, estérification, étherification, nitration, etc... [4]. Parmi ces solides à caractère acide se

distinguent les oxydes métalliques dopés par certains anions [5], et plus particulièrement l'oxyde de zirconium sulfaté, ou zircone sulfatée, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ [5, 6].

La zircone sulfatée est un solide acide, dont l'acidité est si forte que le terme «superacide» est parfois utilisé pour la décrire. Hino et coll. [7, 8] sont les premiers à avoir qualifié la zircone sulfatée de solide « superacide ». Ce catalyseur, ainsi que ses formes modifiées, suscitent un grand intérêt.

En effet, la zircone sulfatée s'est révélée avoir une acidité plus forte que celle de l'acide sulfurique pur. D'autre part, ce solide est capable d'isomériser le n-butane à température ambiante, réaction généralement catalysée par des liquides superacides [9]. A la suite de ces travaux, un grand nombre de chercheurs a été intéressé par les propriétés acides de ce matériau pour l'isomérisation sélective d'hydrocarbures légers à basse température. Toutefois la qualité « superacide » de ce catalyseur est loin de faire l'unanimité.

La zircone sulfatée est capable d'isomériser des paraffines légères, mais elle se désactive rapidement par empoisonnement des sites actifs et par la perte de soufre. Ces catalyseurs sont instables ; produisent hors tension des gaz corrosifs causant des dommages conséquents sur les installations et l'environnement [10-12]. Pour remédier à ce problème, les chercheurs ont essayé de remplacer les groupements SO_4^{2-} dont la perte semble être le principal responsable de la perte d'activité du solide.

C'est ainsi que des solides à base d'oxyde de zirconium modifié par des phosphates [13], des heteropolyanions HPA [14] des tungstates [15], et des molybdates [16] ont émergé en tant que catalyseurs acides.

Dans cette optique, nous avons étudié, dans ce travail, les propriétés structurales et acides des solides à base de zircone et de tungstène préparés selon deux protocoles différents. D'autre part, il nous a semblé intéressant de préparer selon les même protocoles des solides à base de tungstène et supportés sur les oxydes d'aluminium et de titane.

Les propriétés acides des solides peuvent être étudiées par diverses techniques, dont les réactions modèles qui ont l'avantage de tester l'acidité des solides dans les conditions de la réaction. Parmi ces réactions modèles, la réaction de décomposition des alcools constitue un test de l'acido-basicité de la surface des solides, facile à

mettre en œuvre, et ne conduisant pas à une modification du solide étudié étant donné qu'elle se fait à basse température.

En catalyse hétérogène, si le solide a des propriétés acides seuls les produits de déshydratation (éther + oléfine) sont obtenus, mais par contre si le catalyseur est basique ou possède des propriétés redox, on observe une déshydrogénation de l'alcool (formation de cétones).

Le travail présenté dans ce mémoire est centré sur l'étude des catalyseurs à base de tungstène supportés sur les supports :

- Zr(OH)_4 et ZrO_2
- Al(OH)_3 et Al_2O_3
- Ti(OH)_4 et TiO_2

Le plan de ce mémoire est le suivant:

Dans un premier temps, nous ferons une analyse bibliographique des propriétés structurales et catalytiques des oxydes de tungstène supportés et les différentes méthodes d'analyse pour la mesure d'acidité (chapitre I). La deuxième partie de ce mémoire traite de la préparation des systèmes catalytiques et de la description des différentes techniques qui nous ont permis de caractériser les catalyseurs (Chapitre II). Le chapitre III sera consacré à l'étude de la caractérisation physico-chimique des différents systèmes catalytiques par BET, DRX et TPR. Dans le chapitre IV, nous présenterons les résultats catalytiques obtenus sur les oxydes de tungstène supportés. Enfin, nous conclurons par une synthèse des principaux résultats.

Références bibliographiques

1. Maxwell I.E., and Naber J.E., *Catal. Lett.* 12 (1995) 105.
2. Belloum M., Travers C., and Bournonville J.P., *Rev. Inst. Fr. Pét.* 46 (1991) 1.
3. Tanabe K., and Hölderich W.F., *Appl. Catal. A* 181 (1999) 399.
4. Yadav G.D., and Nair J.J., *Micropor. Mesopor. Mater.* 33 (1999) 1.
5. Yamaguchi T., *Appl. Catal.* 61 (1990) 1.
6. Arata K., *Adv. Catal.* 37 (1990) 165.
7. Hino M., Koyabashi S., and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6439.
8. Hino M., and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.* (1980) 851.
9. Olah G.A., Shen J., and Schlosberg R.H., *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4957.
10. M. Hino, K.J. Arata, *Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 851.
11. T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4794.
12. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, in: *Studies in Surface Science. "New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties"*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1989.
13. K. Rajesh, P. Mukundan, K. Pillai, V.R. Nair, K. Warriar, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2700.
14. E. Lopez, J. Hernandez, M.A. Cortés, J. Navarrete, M.E. Llanos, A. Vázquez, H. Armendariz, T. Lopez, *Appl. Catal. A* 175 (1998) 43.
15. J.G. Santiesteban, J.C. Vartuli, S. Han, D. Bastian, C.D. Chang, *J. Catal.* 168 (1997) 431.
16. S. Xie, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10059.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Etant donné la situation actuelle des recherches sur les systèmes à base de tungstène, il apparaît indispensable de prendre connaissance de l'étendue des travaux déjà effectués sur ces systèmes.

I- Structure cristallographique des oxydes de tungstène

1-1- Le trioxyde de tungstène WO_3

Le trioxyde de tungstène, WO_3 composé de couleur jaune, possède une structure de type ReO_3 légèrement déformée [1]. Cette structure de base (ReO_3) est composée d'octaèdres (ReO_6) liés entre eux par leurs sommets (Figure. I.1).

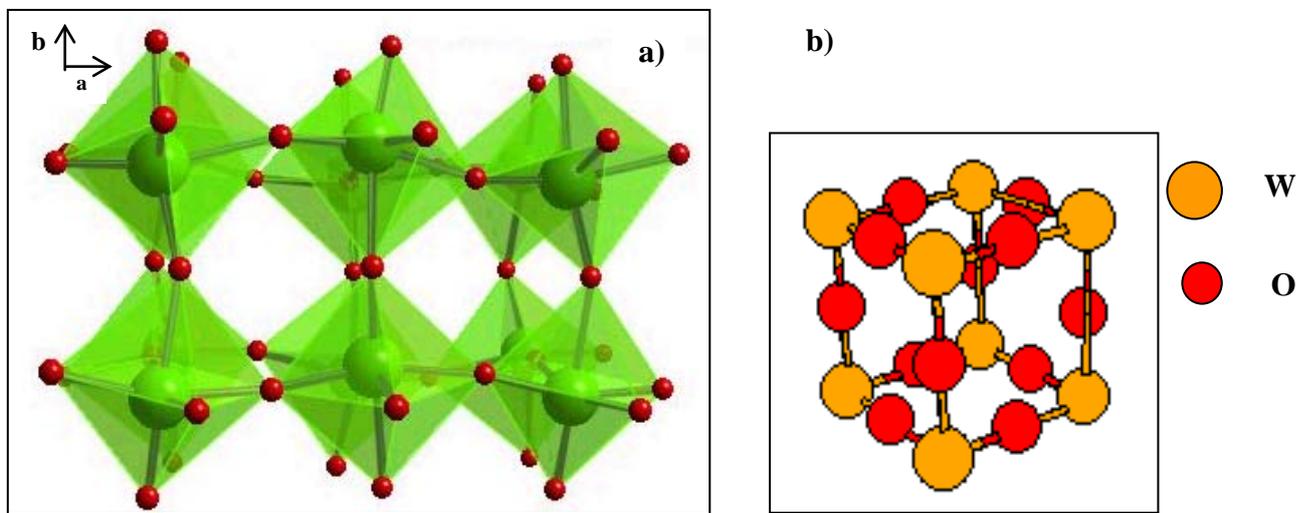


Figure I.1 : a) Structure de WO_3 projetée suivant la direction [001] b) Maille élémentaire de WO_3 .

Six variétés allotropiques ont pu être observées pour WO_3 dans le domaine de température de -40°C à 900°C

- **Triclinique** ($-40^\circ\text{C} < T < 17^\circ\text{C}$)..... [2]
- **Monoclinique** ($17^\circ\text{C} < T < 330^\circ\text{C}$).....[3]
- **Orthorhombique** ($330^\circ\text{C} < T < 740^\circ\text{C}$).....[4]
- **Quadratique** ($740^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$).....[5]
- **Cubique** ($T > 900^\circ\text{C}$)

Ces six variétés allotropiques résultent de distorsions plus ou moins importantes des octaèdres de la structure de base (Figure I.1). Une forme supplémentaire de WO_3 ,

forme hexagonale, a pu être préparée par, et uniquement par, la déshydratation de $\text{WO}_3, 1/3 \text{H}_2\text{O}$ [6].

I.2. Structure des catalyseurs à base d'oxyde de tungstène supporté

Une attention particulière a été portée ces dernières années sur les catalyseurs à base d'oxydes de tungstène déposés sur d'autres oxydes, principalement l'alumine ou la silice. Ces imprégnations sont réalisées afin d'augmenter la surface spécifique du catalyseur par rapport aux oxydes massiques et ainsi d'accroître l'accessibilité des molécules au(x) site(s) actif(s). Une gamme importante de techniques de caractérisation [spectroscopie Raman (L.R.S), Spectroscopie UV visible, Spectroscopie EXAFS, Réduction en Température Programmée (TPR), Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie IR] [7-19].

➤ Concept de la monocouche

Les catalyseurs à base de molybdène ou de tungstène supportés sont en général préparés par des techniques d'imprégnation. On utilise très souvent le terme « monocouche » pour désigner le recouvrement complet de la surface du support, cependant, la détermination de la quantité de métal requise pour atteindre cette monocouche peut se faire selon trois approches :

- i. Le recouvrement peut être considéré comme un recouvrement "géométrique" basé sur le Calcul. La quantité d'espèces oxydées nécessaire pour obtenir un recouvrement total du support est calculée à partir des rayons atomiques des ions.
- ii. La quantité d'espèces déposées correspond à celles chimiquement liée à la surface en considérant que la réaction entre les espèces supportées et le support se fait généralement à travers les groupes hydroxyles de ce dernier. Le catalyseur à la monocouche sera celui qui contient la quantité de phase supportée ayant réagi exactement avec tous les groupements hydroxyles du support [14].
- iii. La valeur de la monocouche peut être évaluée par des techniques expérimentales telle que la technique de **XPS** ou **LRS**, dans laquelle la

monocouche théorique est déterminée en mesurant la quantité résiduelle de la phase oxydée cristallisée dans notre cas (WO_3) en fonction du pourcentage massique du métal de transition introduit sur le support. L'apparition de la phase cristalline de WO_3 correspond à une dispersion critique de la phase oxyde.

➤ Influence de la teneur en tungstène

Dans une étude menée sur des catalyseurs (W/TiO_2), Savalti et al.[8] constatent que pour des teneurs en oxyde inférieures à 15 %, la surface du catalyseur, après calcination, est formée exclusivement des espèces tungstates WO_4^{2-} où le tungstène est en coordination tétraédrique.

De nombreux auteurs se sont intéressés à la nature des espèces de tungstène à la surface de l'alumine, ces auteurs affirment qu'une interaction forte peut exister entre le molybdène et le tungstène et que cette interaction dépend de la teneur en tungstène :

A faible teneur en oxyde de tungstène, correspondant à un recouvrement inférieur à la monocouche (sur une alumine γ , de surface spécifique d'environ $170 \text{ m}^2/\text{g}$, la monocouche est obtenue pour un recouvrement de 25% en masse de WO_3) et après calcination à 550°C , un bon nombre d'auteurs s'accordent pour affirmer que la phase "oxyde de tungstène" supportée est présente sous forme d'espèces tungstates amorphes [8,10,20-25].

La structure de cette phase en interaction avec le support est cependant très discutée. Un premier groupe [26] a suggéré la formation d'aluminate de tungstène $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Cette interprétation a par la suite été désapprouvée sur la base d'études, menées par X.P.S, T.P.R et L.R.S. comparant la réductibilité des deux matériaux ($\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8,10, 27,28]. De ces derniers travaux, deux hypothèses différentes ont été formulées concernant la structure de cette phase oxyde de tungstène supportée; selon Thomas [10,27], il s'agirait d'espèces tungstates polymériques (Figure. I.2) dans lesquelles le tungstène serait dans un environnement octaédrique ($\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{12-}$), Hercules [8], Wachs [28] et Poncic [15] proposent, quant à eux , la formation, lors de la calcination des catalyseurs, d'entités WO_4^{2-} où le tungstène serait dans un environnement tétraédrique ; ces espèces seraient principalement des espèces

isolées (Figure I.3 a) lorsque les teneurs en oxyde de tungstène sont inférieures à 7% et se présenteraient sous forme polymérique lorsque la teneur en oxyde de tungstène est proche de la monocouche (Figure I.3 b). Cette dernière hypothèse a également été la conclusion des travaux de Baker [22], Villa [7], Vermaire [13] et Hilbrig [29]. Ce dernier a en effet observé la présence d'espèces tungstates présentant un certain caractère polymérique (Figure I.3.b) où les cations tungstène sont dans un environnement tétraédrique (observation d'oxygènes pontant W-O-W en Raman). Poncic [15], a quant à lui, constaté la formation de dimères et de trimères à la surface d'échantillons dont la teneur en oxyde de tungstène est proche d'un équivalent monocouche. La formation de longues chaînes polymériques de cations tungstène en coordination tétraédrique n'a cependant jamais été observée contrairement aux études menées sur des systèmes $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [30].

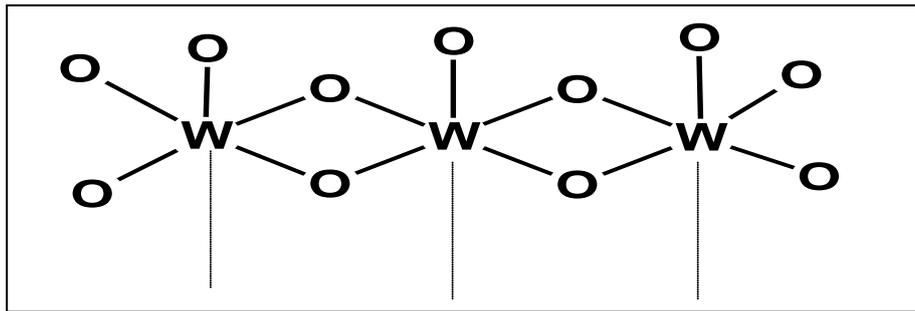


Figure I.2 : Espèce polymérique où le tungstène est dans un environnement octaédrique selon [26].

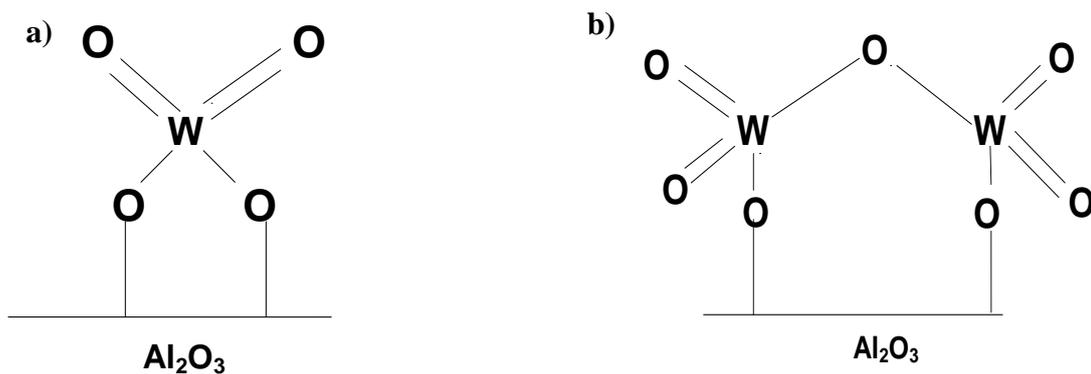


Figure I.3 : Espèce isolée (a) ou dimérique (b) où le tungstène est dans un environnement tétraédrique selon [10].

➤ **Influence du support**

Dans une étude récente de Kim et al. [31], une série de catalyseurs à base de WO_3 supportés sur différents supports Al_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 et ZrO_2 ont été préparés par imprégnation. Il s'est avéré que la structure de l'oxyde de tungstène supporté est la même sur tous les supports, elle varie en fonction de la densité du tungstène en surface (W/nm^2) :

- **En dessous de la monocouche ($< 5\text{W}/\text{nm}^2$)** : des espèces WO_x monotungstate et polytungstate coexistent et le rapport polytungstate/monotungstate augmente avec l'augmentation de la surface,
- **En dessus de la monocouche ($>5\text{W}/\text{nm}^2$)** : les nanoparticules des cristallites WO_3 sont présentes sur la monocouche WO_x .
- **En dessus de $10\text{W}/\text{nm}^2$** : des cristallites WO_3 (bulk) prédominent.

➤ **Influence de la température de calcination**

Wachs [23-25] s'est intéressé à l'influence de la température de calcination sur la morphologie des espèces constituant la surface du catalyseur $10\% \text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, et ce dans un domaine de température allant de 650 à 1050°C , il a pu mettre en évidence que lorsque l'échantillon est calciné à une température inférieure à 800°C , seules des espèces tungstates très dispersées et amorphes constituent la surface (**Figure I.4.a**). Une augmentation de la température de calcination à 950°C entraîne une transformation de la phase γ de l'alumine en phase θ , accompagnée d'une chute de la surface spécifique. Ces modifications du support ont pour conséquence de diminuer la distance séparant les espèces tungstates et de former ainsi progressivement une monocouche d'entités polymériques liées au support (**Figure I.4.b**). Une chute plus importante de la surface spécifique par calcination à 1000°C entraîne la migration d'espèces tungstates, jusqu'alors liées à l'alumine et formant la monocouche au dessus de celle-ci, pour former des cristallites de WO_3 (**Figure I.4.c**). Ces cristallites réagissent avec l'alumine du support pour donner naissance à l'aluminate de tungstène $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ par migration d'ions Al^{3+} vers les particules de WO_3 quand la température de calcination atteint 1050°C (**Figure I.4.d**).

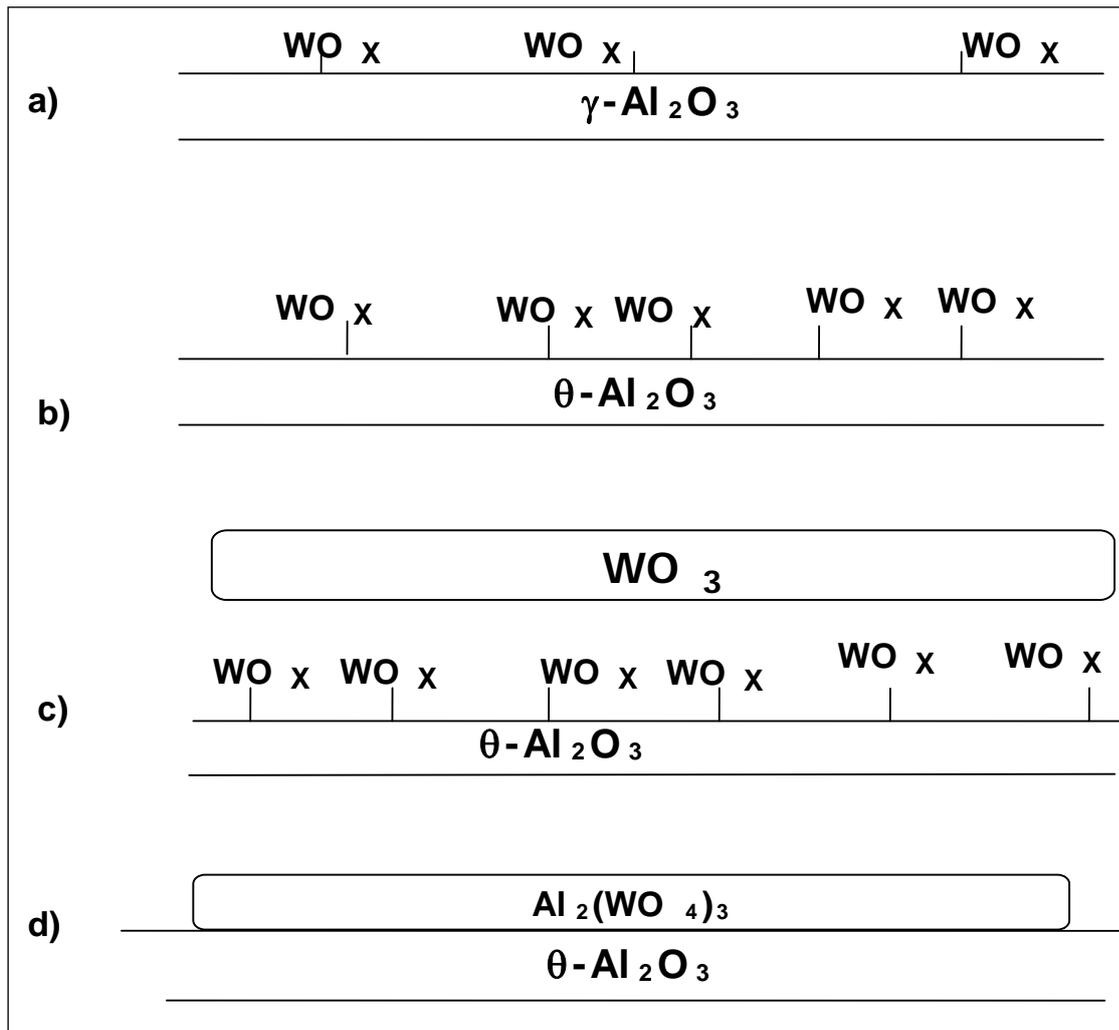


Figure I-4 : Transformations structurales de la surface d'un catalyseur 10%WO₃/-Al₂O₃ an fonction de la température de calcination selon la référence [25] :500°C-800°C(a),950°C(b),1000°C(c),et 1050°C(d)

➤ L'influence de la méthode de préparation

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant les caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Bien qu'ayant une composition chimique identique, les catalyseurs, selon leur mode de préparation, peuvent présenter des morphologies différentes et des compositions de phases variables.

Des études récentes ont montré que des systèmes catalytiques WO₃-ZrO₂ préparés par la méthode de coprécipitation [32] ou solgel [33], requièrent une température de calcination plus élevée pour développer une activité catalytique comparés à ceux préparés par imprégnation de la zircone hydratée [34].

Quand ces catalyseurs sont préparés par la méthode d'imprégnation, tout le tungstène est situé à la surface des cristallites de la zircone, par contre dans les méthodes coprécipitation et sol-gel, les atomes tungstène sont incorporés dans le réseau cristallin de ZrO_2 , et stabilisent de ce fait la phase tétragonale de cette dernière [35-37], c'est pourquoi, les solides préparés par sol-gel et coprécipitation nécessitent une haute température de calcination pour former l'oxyde de tungstène à la surface de la zircone. [36, 38]

Dans une autre étude récente, Oka et al. [39] ont étudié l'effet de la nature du précurseur sur l'activité des catalyseurs WO_3/ZrO_2 , ces auteurs ont fixé une méthode de préparation qui est l'imprégnation et ont utilisé différents sels précurseurs :

- Le paratungstate d'ammonium (APT),
- Le metatungstate d'ammonium (AMT),
- L'hexachlorure de tungstène (WCl_6),

Les principales remarques qui se dégagent de ce travail sont :

- Les propriétés acides des solides ne dépendent pas du précurseur.
- Le paratungstate d'ammonium conduit à une proportion d'ions W(V) à la surface de la zircone plus importante que les deux autres précurseurs, l'activité catalytique dans le steam reforming du diméthyléther a été corrélée à la proportion de ces ions.

II. Les propriétés catalytiques des oxydes de tungstène supportés

Les oxydes de tungstène déposés sur différents supports (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 ...) sont principalement utilisés dans les réactions d'hydrotraitement (hydrodésulfuration, hydrodéazotation) [40]. Ils sont également très actifs dans les réactions d'isomérisation [15,41] et de métathèse des oléfines [42-44].

Après les travaux de Muller et Gault en 1970 [45], dans lesquels, les auteurs mettent en évidence des analogies entre les propriétés d'un film de tungstène et de platine évaporés et déposés sous vide, de nombreuses études ont été entreprises avec le tungstène, qu'il soit sous forme métallique, carburée, oxydée ou encore sulfurée. La catalyse développée par ces systèmes peut être métallique ou bifonctionnelle. Le degré de réduction du tungstène influe directement sur les propriétés des catalyseurs à base de tungstène.

Les catalyseurs à base de tungstène supportés sur différents supports dont Al_2O_3 et TiO_2 , ont reçu un développement industriel dans la réaction de métathèse des oléfines et en particulier la métathèse du propène conduisant à la formation de l'éthylène et du butène qui sont deux produits de base utilisés dans l'industrie. La nature des sites actifs, pour cette réaction, reste cependant mal définie. En effet, tous les cations W^{6+} [46], W^{5+} [47] ou W^{4+} [48] ont été proposés comme étant les sites responsables de l'activité de ces catalyseurs dans cette réaction.

Par analogie aux catalyseurs à base de zircone sulfatée [49], des catalyseurs W/ZrO_2 ont été étudiés dans les réactions d'isomérisation des alcanes. Hino et Arata [50] ont rapporté que des catalyseurs W/ZrO_2 , préparés par imprégnation de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ avec une solution aqueuse de metatungstate d'ammonium et calcinés entre 800°C et 900°C , sont actifs dans la réaction d'isomérisation du n-pentane et du n-hexane, avec une participation non négligeable des réactions de craquage même à faible conversion de l'hydrocarbure. Ils ont attribué cette activité à des centres WO_x partiellement réduits et hydratés qui agissent comme réservoir d'hydrogène en participant à l'étape de transfert d'hydrure.

Les propriétés acides des solides à base de tungstène ont été mises à profit dans des réactions procédant selon un mécanisme acide tels que la mononitration [51], l'acylation [52] et l'alkylation [52, 53] des composés aromatiques. Ces différentes études ont été conduites sur des solides à base de tungstène supporté sur zircone, les solides les plus actifs contiennent 15% de tungstène et sont calcinés à haute température $700\text{-}800^\circ\text{C}$. L'activité catalytique semble pouvoir être reliée à la présence d'espèces tungstates polymériques en forte interaction avec la zircone.

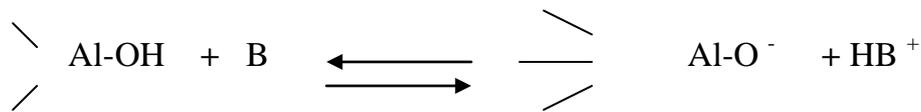
III- L'acidité des solides

Définition

En appliquant les deux théories de Bronsted et Lewis, on peut définir un solide acide comme étant un solide capable de céder un proton ou de fixer une paire électronique respectivement.

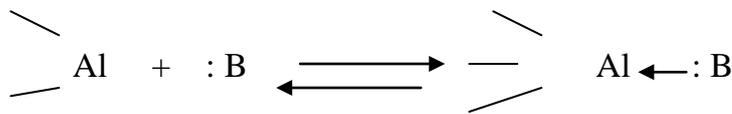
La plupart des solides utilisés en catalyse hétérogène possèdent des groupements hydroxyles à la surface ; il est admis que selon leur environnement, les groupements

hydroxyles d'un solide présentent un caractère acide plus ou moins prononcé s'ils sont susceptibles de réagir avec des bases :



Le solide présente alors une acidité de Bronsted.

La surface peut aussi présenter des sites acides de Lewis (des atomes d'aluminium tricoordonnés par exemple) qui peuvent réagir avec une base selon :



Un chauffage d'un solide acide à des températures assez élevées favorise l'acidité de Lewis (par apparition de lacunes) par rapport à l'acidité de Bronsted (déshydroxylation).

III.1. Les différentes méthodes pour la mesure d'acidité

1-La méthode de Hammet

Cette méthode est basée sur le changement de couleur d'indicateurs basiques adsorbés sur une surface acide. Elle permet alors de donner une mesure de la force acide. La force acide est définie comme la capacité de la surface à convertir une base neutre adsorbée en son acide conjugué. La fonction de Hammett H_0 est définie par la relation $H_0 = \text{Pka} + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BX}]}$; où Pka est le Pka de l'acide conjugué de la base, [B] la concentration de la base neutre (indicateur coloré), et [BX] la concentration, soit de [BH⁺] dans le cas de transfert de proton de la surface à l'adsorbat, soit de [BA] dans le cas d'une réaction de B avec un acide de Lewis A accepteur de paires d'électrons.

☞ *Plus la valeur H_0 est petite (grande en valeur absolue), plus la force d'acidité est importante.*

Misono et okuhara [54] regroupent les valeurs de $-H_0$ des différents super acides liquides et solides (**Figure I.5**).

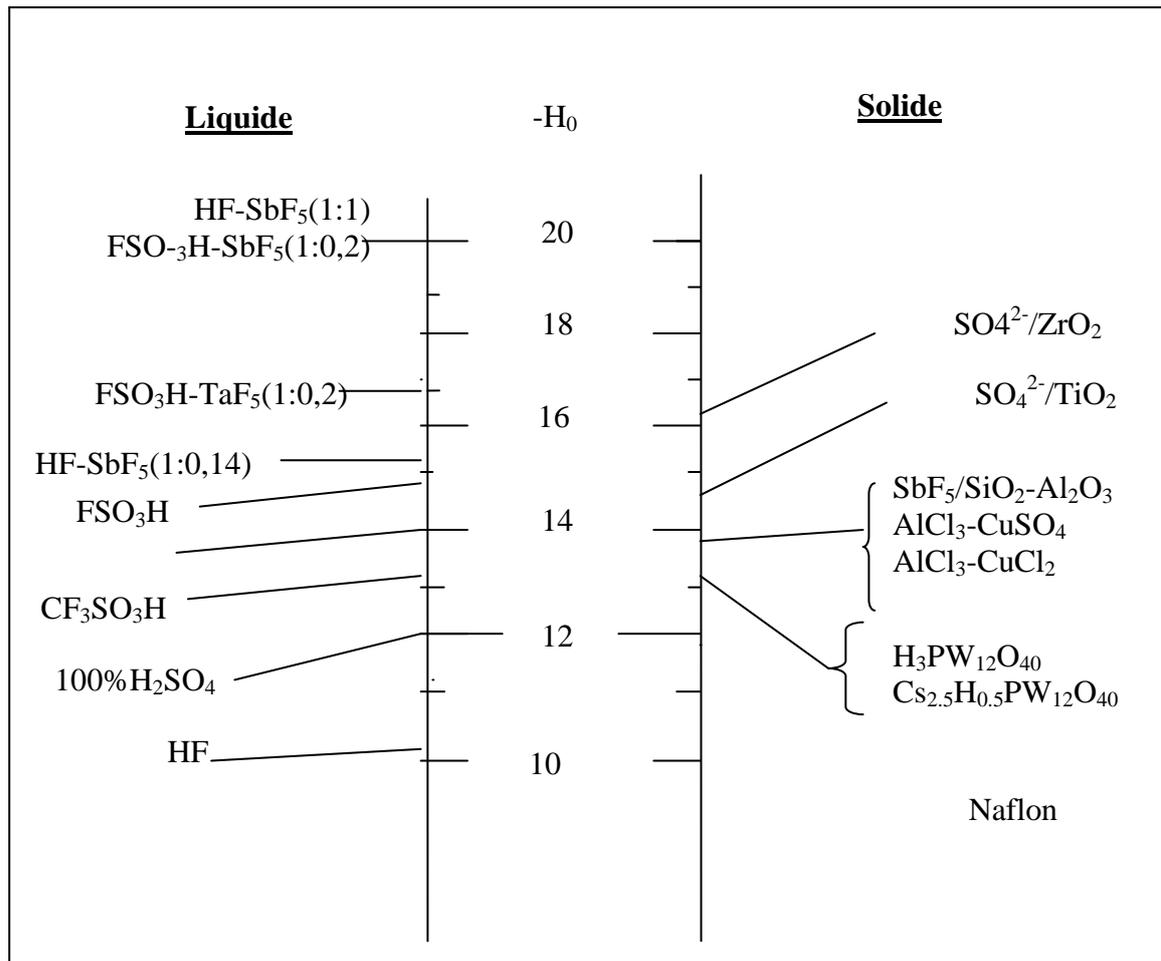


Figure I.5: Forces acides des liquides et solides superacides

2 -La thermodésorption de molécules basiques (TPD)

Cette technique constitue une méthode pour déterminer le nombre et la force des sites acides sur catalyseurs solides, elle est basée sur la thermodésorption en température programmée de molécules basiques tel que NH₃, la pyridine, quinoline ou la butylamine. Le principe de la méthode consiste à adsorber, en phase gazeuse, un excès de la base est adsorbé à la surface du solide, les espèces physisorbées sont éliminées par évacuation ; l'ammoniac chimisorbé est associé aux sites acides présents à la surface.

La désorption par chauffage en température programmée permet d'établir une distribution des sites acides selon leur force. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de distinguer entre les sites acides de Lewis et ceux de Bronsted.

3- Etude spectroscopique de l'adsorption de molécules basiques

La technique combine l'adsorption d'une sonde basique (ex : pyridine) avec la spectroscopie FTIR (infrarouge à transformée de Fourier) dans la détermination de l'acidité du solide à partir des bandes IR spécifiques à chaque type d'acidité.

Le principe de la méthode consiste à introduire un excès de pyridine, l'échantillon est évacué sous vide de manière à éliminer la pyridine physisorbée. Parmi les nombreuses bandes de la pyridine chimisorbée, deux sont retenues pour l'analyse quantitative car bien distinctes et spécifiques des ions pyridinium PyH^+ (1545 cm^{-1}) ou de molécules de pyridine coordinées aux sites acides de Lewis PyL (1450 cm^{-1}).

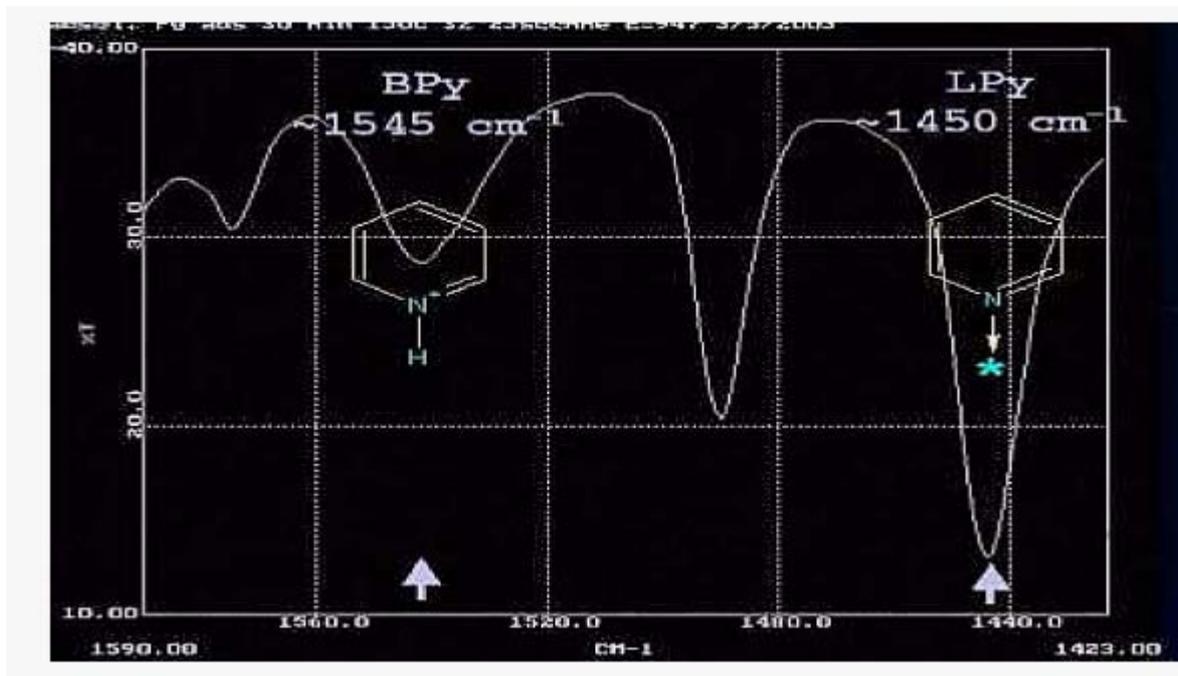


Figure I.6 : Le spectre FTIR d'adsorption de la pyridine sur une zéolithe HZSM-5 [55].

III.2. L'acidité des solides à base de tungstène

L'existence d'une acidité de Bronsted ainsi qu'une acidité de Lewis a été rapportée pour des catalyseurs à base de tungstène supportés sur les supports usuels tels que SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 .

Ponec [41], Murell [56,57] et Becker [58], par mesure infrarouge avec adsorption de la pyridine, ont montré que, lors de l'imprégnation de l'oxyde de tungstène sur l'alumine γ pour un taux de recouvrement inférieur à un équivalent monocouche, les cations tungstène, dont l'environnement est tétraédrique, s'associent avec un ou deux groupement OH du support formant ainsi un nouveau site acide de Lewis ou de Bronsted dont les configurations pourraient être respectivement représentées par les schémas (a) et (b) ci-dessous (Figure I.7). Une augmentation de la température de calcination, qui a pour conséquence de diminuer la surface spécifique de l'alumine, favoriserait le schéma (b) au détriment du schéma (a). La densité des sites de Bronsted (Schéma b) semble également augmenter avec la teneur en oxyde de tungstène en surface. La densité de ces sites de Bronsted, ainsi que leur force, augmente également avec un traitement réducteur sous mélange (H_2+H_2O) [59] le traitement réducteur nécessaire pour l'obtention de ces sites forts de Bronsted semble être dépendant de la taille des cristallites de WO_3 présentes en surface.

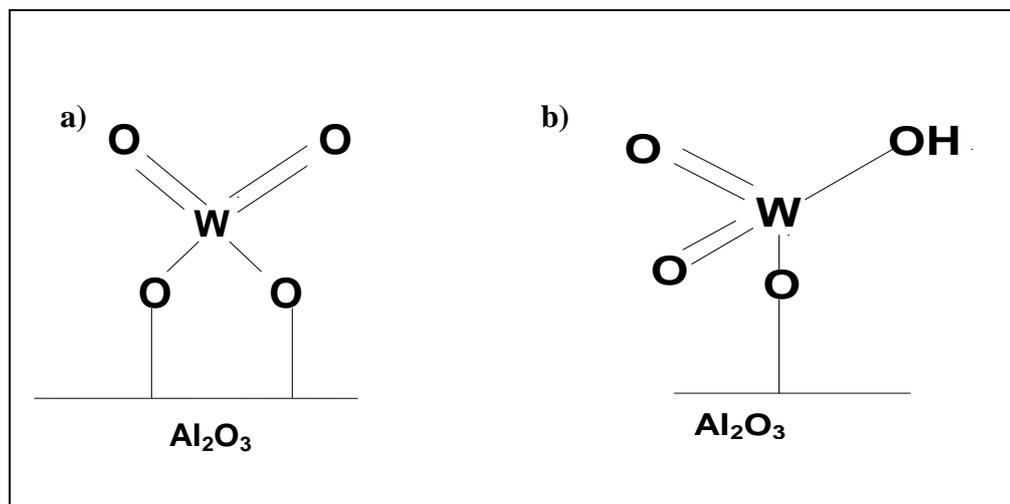


Figure I.7 : Structures tétraédriques des espèces tungstates monomères selon la référence [41].

Plus récemment, Parida et al. [51] ont étudié par thermodésorption de l'ammoniac des catalyseurs W/ZrO_2 préparés par co-précipitation ; ils ont étudié l'effet de la teneur en tungstène (10-25 %) et de la température de calcination (650 et 750°C) sur les propriétés acides de ces catalyseurs. Les résultats obtenus par cet auteur montrent la présence de sites acides de différentes forces à la surface des solides étudiés, il ressort aussi de cette étude que l'échantillon 15% W/ZrO_2 calciné à 750°C

présente l'acidité la plus importante, pour les solides ayant des teneurs inférieures à 20%, le nombre de sites acides ainsi que leur force augmentent avec la température de calcination ; au delà de la teneur 20%, la tendance inverse est observée. La corrélation des résultats de thermodésorption de l'ammoniac avec les résultats DRX montre que la formation de la phase WO_3 dans les cas des solides WO_x/ZrO_2 contenant plus de 20% de tungstène et activés à $750^\circ C$ pourrait être la raison de la diminution de l'acidité de surface.

Kim et al. [31] ont examiné l'effet du support sur l'acidité des solides à base de tungstène supportés sur Al_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 et ZrO_2 , à différentes teneurs et préparés par imprégnation. L'acidité des solides a été étudiée en utilisant la réaction de déshydratation du méthanol, cet auteur constate que l'acidité relative des différents solides dépend de la nature du support. En effet, dans le cas de l'alumine les espèces WO_x liés au support sont plus acides que les cristallites WO_3 , tandis que pour les autres supports (TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2) la tendance inverse est observée. Ils ont relié l'acidité des espèces WO_x liés au support à l'électronégativité du cation Z constituant le support. Plus l'électronégativité de Z est importante plus la densité électronique de la liaison W-O-support diminue ce qui donne un site acide plus fort.

Cortès-Jàcome et al. [59] rapporte que l'acidité d'un catalyseur 11.6% WO_3/ZrO_2 préparé par co-précipitation dépend fortement de la température de sa calcination. Il attribue l'apparition d'une acidité de surface à la formation d'espèces WO_x isolées. Sur l'échantillon calciné à $560^\circ C$, une grande fraction du tungstène est en forte interaction avec le support formant des liaisons W-O-Zr où le tungstène est à un degré d'oxydation de +V et seule une faible fraction des atomes W est expulsée vers la surface formant des espèces WO_x , après calcination à $700^\circ C$, tous les atomes W migrent vers la surface, formant une couche de 0.5 nm de nanoclusters, où le tungstène est dans un état d'oxydation +VI ; dans ces nanoclusters, tous les atomes W sont exposés à la surface et exaltent l'acidité du solide, et plus particulièrement l'acidité de Bronsted. L'échantillon, calciné à $800^\circ C$, est constitué de nanoclusters de 3 nm, ces nanoclusters sont constitués d'espèces WO_x où le tungstène est partiellement réduit ; cet échantillon présente une densité de sites acides très faibles. En résumé, l'évolution

de l'acidité de ces solides avec la température de calcination montre que celle-ci est liée à la fraction de cations W^{6+} exposés à la surface.

IV- Réactions catalytiques faisant intervenir des sites acides

Tanabe [60] a répertorié les réactions de type acide ou basique qui sont souvent utilisées pour la détermination du nombre de sites acides ou basiques. Le choix de la réaction peut permettre de classer les solides en fonction de la force ou de la nature de leurs sites. Par exemple, il est bien connu que la réaction de déshydratation des alcools nécessite des sites de force acide très modérée et qu'il est possible de classer comme suit les réactions en fonction de la force croissante des sites qu'elles nécessitent :

Déshydratation des alcools < isomérisation par migration de la double liaison < craquage < isomérisation squelettale des oléfines < isomérisation des paraffines [61].

IV-1-Isomérisation par migration de la double liaison

L'isomérisation par migration de la double liaison procède par la rupture et la formation d'une liaison C-H au voisinage de la double liaison. Cette réaction peut être catalysée soit par :

- Des sites acides protoniques : où il y a addition d'un proton suivie d'une élimination d'un autre.
- Des sites basiques où la première étape serait l'abstraction d'un proton pour former un anion allyl.

L'isomérisation du 1-butène a été intensivement étudiée, la vitesse de la réaction est généralement reliée à la force ainsi qu'à la densité des sites acides.

Les sites acides de Lewis et les sites de Brønsted de faible acidité suffisent pour catalyser la migration de la double liaison.

IV.2.Craquage catalytique

Le craquage catalytique correspond à des ruptures de liaisons C-C. Le mécanisme de la réaction fait intervenir des ions carbéniums. Il est généralement accepté que les ions carbenium sont formés par un transfert d'hydrures. A haute température, l'ion carbénium se décompose en un ion carbénium de plus faible poids moléculaire et une oléfine.

La rupture de la liaison C-C se fait en β de l'ion carbénium. L'ion carbénium peut soit se craquer ou alors capter un ion hydruure et former ainsi un alcane.

L'hydrocraquage nécessite des catalyseurs ayant une forte acidité contrebalancée par une forte activité hydrogénées, ce qui implique l'utilisation de catalyseurs bifonctionnels zéolitiques.

IV.3. Isomérisation des paraffines

Il est généralement admis qu'en présence de catalyseurs fortement acides, la réaction d'isomérisation des alcanes s'effectue par l'intermédiaire d'ions carbénium.

La première étape de ce mécanisme est la protonation du réactif RH sur un site acide de Brønsted qui conduit à la formation d'un ion carbonium [62]. L'ion carbonium est ensuite déshydrogéné en un ion carbénium.

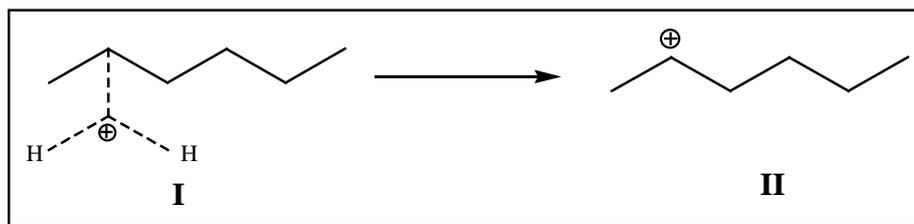


Fig.I.8: Transformation d'un ion carbonium (I) en un ion carbénium (II).

L'ion carbénium formé, étant instable, peut subir diverses transformations et notamment des réarrangements intramoléculaires.



Un transfert d'hydruure aboutit simultanément à la formation d'une isoparaffine et à la régénération de l'ion carbénium nécessaire à la propagation du processus.

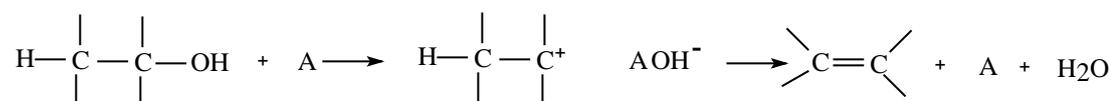
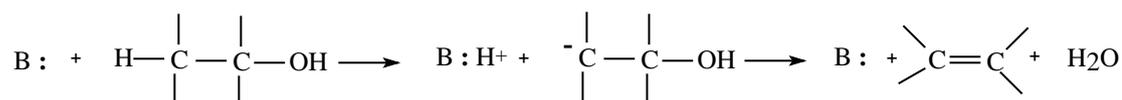


IV.4. Isomérisation squelettale des oléfines

Les mêmes réarrangements squelettales peuvent avoir lieu dans le cas des oléfines, néanmoins la force des sites acides requise est moins importante. Les sites acides de Brønsted semblent être les principaux sites responsables de l'isomérisation de squelette des oléfines, en effet, Houzvicka et Ponec [63] ont montré qu'un

conduisent aux produits de l'élimination de Hoffmann, la déshydratation des alcools sur des solides basiques est toujours accompagnée de la formation des produits de la déshydrogénation en proportion importante.

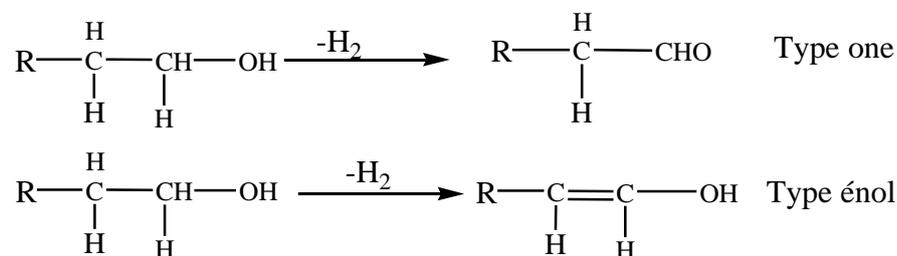
La déshydratation d'une molécule d'alcool sur sites acides ou basiques se fait selon les deux chemins réactionnels :



A : Site acide

B: Site basique

Pour la déshydrogénation, le schéma général est moins bien établi. La plupart des résultats de la littérature font mention, soit d'un intermédiaire alkoxy précurseur de la forme cétonique, soit d'un intermédiaire α β insaturé adsorbé précurseur d'une forme énolique [62].

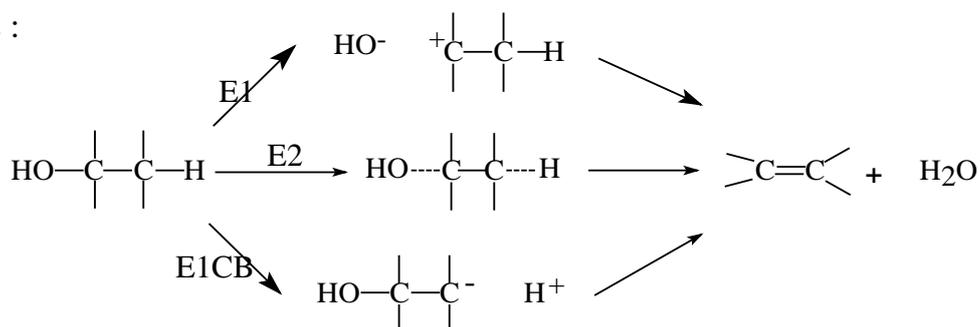


L'isopropanol est une molécule test très utilisée car sa transformation conduit respectivement par déshydratation et déshydrogénation à la production de propène et d'acétone ou de l'éther diisopropylique.

Pour de nombreux auteurs [66-72], la production du propène est liée à l'acidité de surface. Leurs affirmations s'appuient sur des corrélations établies entre ce pouvoir déshydratant et l'acidité estimée à partir d'autres réactions tests (craquage, isomérisation [67], déshydratation de méthanol ou de méthylbutynol [73] etc..) ou de caractérisations physico-chimiques. La force et le nombre des sites acides de surface

sont le plus souvent évalués par titrimétrie (utilisation d'indicateur colorés, pH de neutralisation de charges) ou par des mesures d'adsorption-désorption de bases (ammoniac, pyridine,...) suivant diverses techniques : la thermodésorption [68-71] la thermogravimétrie [71,72], l'absorption infrarouge [74] ou la microcalorimétrie [75]. L'ensemble de ces travaux montre que les échantillons testés présentent des sites acides de natures Lewis ou Brönsted, de forces très différentes et se situent dans un large domaine de force d'acidité [76]

En phase liquide, trois mécanismes sont admis pour la déshydratation des alcools :



Mécanisme E_1 : la coupure de la liaison C-OH donne lieu à la formation d'un carbonium qui est susceptible de réarrangement. Toutes les oléfines possibles se forment. C'est un mécanisme en deux étapes dont l'étape déterminante est l'ionisation du substrat pour donner le carbocation qui perd rapidement l'hydrogène en β . L'ordre de la réaction est un par rapport au substrat.

Mécanisme E_2 : la réaction concernée se fait en une seule étape sans intermédiaire. On observe l'orientation de Saytzev dans le cas des 2-ols, favorisant la formation des alcènes-2. Cette réaction est cinétiquement de premier ordre par rapport au substrat.

Mécanisme E_{1CB} : la rupture C-H se fait sur l'hydrogène le plus acide. Dans ce cas, on observe l'orientation d'Hoffmann ; les alcènes-1 se forment préférentiellement aux alcènes-2. C'est un processus en deux étapes avec formation d'un intermédiaire, le carbocation (avec E_{1CB} : catalyse basique)

Les chemins réactionnels ne sont pas toujours aussi départagés et l'on obtient souvent des situations intermédiaires, en particulier, en ce qui concerne les mécanismes E_1 et E_2 . L'un des facteurs importants est la nature de l'alcool, il est souvent admis, pour l'alcool secondaire, comme l'isopropanol, un mécanisme de type E_1 avec un intermédiaire oxonium hydraté qui permet de stabiliser le carbocation [77].

En présence des catalyseurs solides, on retrouve les mêmes tendances [78], en particulier, le mécanisme E_1 est communément admis pour rendre compte de la formation du propène dans le cas de la réaction de décomposition de l'isopropanol.

D'autre part, il est généralement admis que la formation du propène implique des sites acides de Bronsted ou de Lewis et fait intervenir une espèce alcoolate liée au site acide par le proton (site acide de Bronsted) ou alors coordiné au cation métallique (site acide de Lewis) respectivement. Un mécanisme concerté a lieu alors impliquant un atome d'hydrogène du groupe méthyl (Figure I.9) [66].

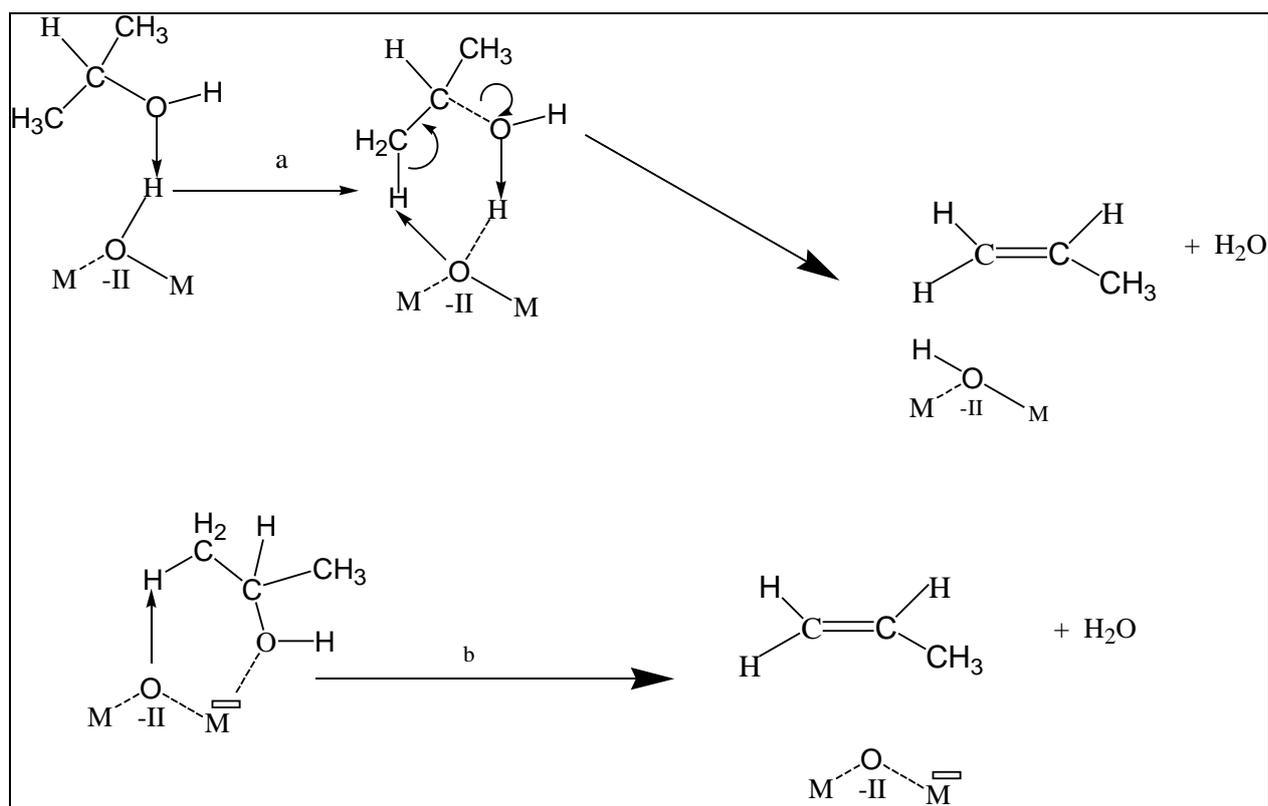


Figure I. 9: Espèces proposées pour la déshydratation de l'isopropanol.

a : site acide de Bronsted

b : Site acide de Lewis

L'éther diisopropylique se forme par un mécanisme de déshydratation intramoléculaire, cette réaction nécessite des groupements hydroxyles acides. La déshydratation intramoléculaire est plus facile que la déshydratation intermoléculaire, ce qui explique que la formation de l'éther est plus favorisée à basse température [66].

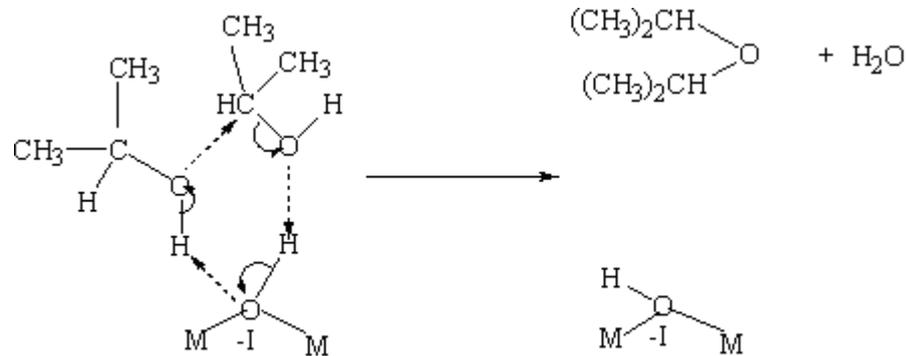


Figure I. 10: Espèces proposées pour la déshydratation de l'isopropanol.

La grande majorité des mécanismes proposés pour la formation de l'acétone font intervenir une adsorption dissociative de l'alcool conduisant à la formation d'une espèce alkoxy, l'arrachement de l'hydrogène en α permet d'obtenir l'acétone (Chemin **a** de la figure I.11).

La première étape nécessite l'existence d'un site basique B mais également un site acide A. Le site basique peut être soit un pont oxo (O^{2-}) [79-82] soit un hydroxyle basique (OH^-) [83].

Pour l'espèce intermédiaire, Fikis et al. [83] ont proposé une espèce hydrure (chemin **b** de figure I.11).

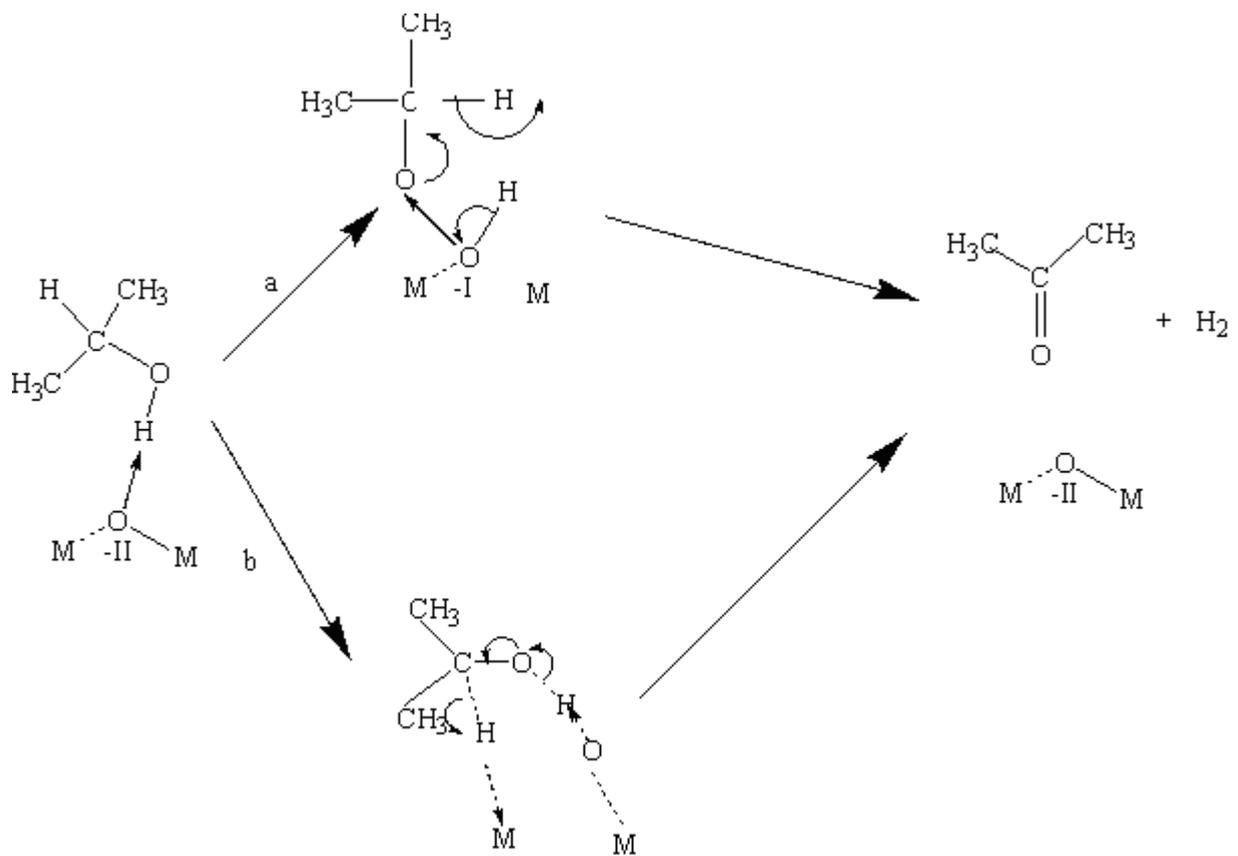


Figure I. 11: Espèces proposées pour la déshydrogénation de l'isopropanol.

Références bibliographiques

- 1- Magnéli Acta Chem. Scand. 3 (1949) 88.
- 2- E. Salje, R. Dieht and G. Brandt, Acta. Crys., B34(1978)1105.
- 3- G. Anderson, Acta Chem. Scan., (1953) 154.
- 4- E. Salje, Acta Crys., B33 (1977)574.
- 5- E. Salje, K. Viswanathan, Acta Crys., A31(1975)356.
- 6- F. Jones, Surface Sci., 359(1996)107.
- 7- P. Tittarelli, A. Iannibello, et P. L. Villa, J. Solid State Chem. 37 (1981) 95.
- 8- L. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stendel, F. R. Brown, et D. M. Hercules, J. Phys. Chem. 85 (1981) 3700.
- 9- R. Thomas, E. M. Van Oers, V. H. J. De Beer, J. Medema, et J. A. Moulijn, J. Catal. 84 (1983) 275.
- 10- R. Thomas, E. M. Van Oers, V. H. J. De Beer, J. Medema, et J. A. Moulijn, J. Catal. 76 (1982) 241.
- 11- S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, et N. C. Dispenziere, J. Catal. 92 (1985) 1.
- 12- S. L. Soled, G. B. Mc Vicker, L. L. Murrell, L. G. Sherman, N. C. Dispenziere, S. L. Hsu, et Waldman J. Catal. 111 (1988) 286.
- 13- D. C. Vermaire, et P. C. Van Berge, J. Catal. 116 (1989) 309.
- 14- M. Del Arco, S. R. G. Carrazan, V. Rives, F. J. Gill-Lambias et P. Malet, J. Catal. 141(1993)48.
- 15- L. H. Gielgens, M. G. H. Van Kampen, M. M. Broek, R. Van Hardveld, V. Ponec, J. Catal. 154(1995) 201.
- 16- Du Soung Kim, M. Ostromecki et I. E. Wachs, J. Mol. Catal. A: chem 106 (1996) 93.
- 17- I. E. Wachs, Catal. Today 27 (1996) 437.
- 18- V. M. Benitez, C. A. Querini, N. S. Figoli, et R. A. Comelli, Appl. Catal. A: Genral 178 (1999) 205.
- 19- L. R. Pizzio, V. Caceres et M. N. Blanco, Catal. Lett. 33 (1995) 175.
- 20- I. Wachs, C. Chersich and J. Hardenberg, Applied Cat., 13(1985)335.
- 21- W. Grunnert, E. Shpiro, R. Feldhaus, K. Anders, G. Antoshin and K. Minachev, J. Catal. 107(1987)522.
- 22- P. Chapell, M. Kibel and B. Baker, J. Catal., 110(1988) 139.
- 23- I. Wachs and L. Murrell, J. Catal., 100(1986)500.
- 24- I. Wachs and L. Murrell, J. Catal., 90(1984)150.

- 25- S.Chan, I.Wachs L.Murell and N.Dispenziere, *J.Catal.*, 92(1985)1
- 26- P.Biloen and G.Pott, *J.Catal.*30(1973)169
- 27- R.Thomas, D.Kerkhof and J.Moulijin, *J.Catal.*, 61(1980)559
- 28- J.Horsely,I.Wachs ,J.Brown,G.Via and F.Hardcastle ,*J.Phys.Chem.*,91(1987)4014
- 29- D.Hilbirig, H.Gobel, H.Knozinger, H.Scmhmelz and B.Lengeler, *Phys.Chem.*,95(1991)6973.
- 30- P.Afanasiev, C.Geantet, M.Breyse, G.Coudurier and J.Védrine, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 980(1994)193.
- 31- T. Kim, A. Burrows , C. J.Kiely, I. E.Wachs.*J. Catal.* 246 (2007) 370.
- 32- J.G. Santiesteban, J.C. Vartuli, S. Han, R.D. Bastian, C.D. Chang, *J. Catal.*168 (1997) 431.
- 33- D.A. Ward, E.I. Ko, *J. Catal.* 150 (1994) 18.
- 34- G.H. Chuah, *Catal. Today* 49 (1999) 131.
- 35- D. Cordischi, M. Occhiuzzi, R. Dragone, *J. Solid State Chem.* 136 (1998)263.
- 36- R.A. Boyse, E.I. Ko, *J. Catal.* 171 (1997) 191.
- 37- R.A. Boyse, E. Ko, *J. Catal.* 179 (1998) 100.
- 38- R.A. Boyse, E. Ko, *Catal. Lett.* 38 (1996) 225.
- 39- K. Oka, T. Nishiguchi, H. Kanai, K. Utani, S. Imamura .*Appl. Catal. A:* 309(2006)187-191.
- 40- D. K. Lee, H. T. Lee, I. C. Lee, S. K. Park, S. Y. Bae, C. H. Kim, S. I. Woo, *J. Catal.*159 (1996) 219.
- 41- S. Meijers, L. H. Gielgens, V. Ponc, *J. Catal.*, 156 (1995)147.
- 42- F. Verpoort, A. R. Bossuyt, L. Verdonck *J. Mol. Catal. A* 95 (1995)75.
- 43- M. Kazuta, K.I Tanaka *J. Catal.* .123(1990),16.
- 44- D.J. Moodley, C. van Schalkwyk, A. Spamer, J..M. Botha, A.K. Datye, *Appl. Catal.* 318 (2007) 155.
- 45- J. M. Muller et F. Gault, *Bull. Soc. Chim. France*, 2 (1970) 416.
- 46- R. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, N. Homs, P. R. De La Piscina and J. L. G. Fierro *J. Mol. Catal. A* 95 (1995) 147.
- 47- A. A. Kadushin, R. K. Aliev, O. V. Krylov, A. A. Andreyev, R. M. Edreyeva-Kardshieva, and D. M. Shopov, *Kinet. Catal.* 23 (1982) 276.
- 48- I. Van Roosmalen, and J. C. Mol, *J. Catal.* 78, 17 (1982).
- 49- M. Hino, K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6439.
- 50- H. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1259.

- 51- K.M. Parida , P.K. Pattnayak, P. Mohapatra ,Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 260 (2006) 35.
- 52- A. Bordoloi, N. T. Mathew, B. M. Devassy, S.P. Mirajkar, S.B. Halligudi J. Mol. Catal. A, 247 (2006) 58.
- 53- S. Sarish, Biju M. Devassy, Walter Böhringer, Jack Fletcher, S.B. Halligudi J. Mol. Catal A 240 (2005)123.
- 54- M.Misono and T.Okuhara,Chem. Tech. (1993)23.
- 55- A. Corma, Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions Chem. Rev. 95 (1995) 559.
- 56- S. Soled,G. McVicker, L.Sherman, N. Dispenziere, S. Hsu and D.Waldman, J.Catal.,11(1988)286.
- 57- L.Murell and N.Dipenziere, Catal.Let.,4(1990)235.
- 58- B.Baker,S.Thomson and M.Jasienak,4th Int.Natural Gaz Conversion Symposium, South Africa, 1995.
- 59- A. Cortés-Jàcome, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, J. Navarrete, P. Toribio, J.A. Toledo Appl. Catal. A: General 318 (2007) 178.
- 60- Tanabe K., Misono H., Ono Y. et Hattori H., “New solids acids and bases”, Stud. Surf. Sci., 51, (1989).
- 61- A. Ouqour, Thèse de Doctorat, Lyon I, (1991).
- 62- T. Yamagushi, Appl. Catal. 61 (1990) 1.
- 63- J. Houz'vic'ka, V. Ponec Appl. Catal. A: 145 (1996) 95
- 64- J. Houzvicka, J. G. Nienhuis, V. Ponec Appl. Catal. A 174 (1998) 207.
- 65- D. Betta, J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 78(1984)1258.
- 66- Haffad D., Chambellan A., Lavalley J.C., J. Mol. Catal. A, 168, 153, (2001).
- 67- Sabatier P. et Maihl R., Ann. Chim. et Phys., 20(1910) 289.
- 68- Ai M., J. Catal., 40(1975) 318.
- 69- Luy J.L., Parrera J.M., Appl. Catal., 26(1986)295.
- 70- Sohn J.R., Jang H.J., J. Mol. Catal., 64(1991)349.
- 71- Youssef A.M., Ahmed A.I., Smara S.E., Matter. Lett., 10(1990)175.
- 72- Youssef A.M., Mostafa M.R., Bull. Soc. Chem. France, 5(1988)807.
- 73- Smara S.E., Youssef A.M., Ahmed A.I., Bull. Soc. Chem. France, 127(1990)174.
- 74- Aboulayt A., Thèse de Doctorat, Université de Caen, (1994).
- 75- Lahousse C., Aboulayt A., Maugé F., Bachelier J. et Lavalley J.C., J. Mol. Catal., 84 (1993) 283.

- 76- Auroux A., Gervasini A., J. Chem. Phys., 94(1990)6371.
- 77- Youssef A.M., Khalil A.L.B., Girgis B.S., Appl. Catal., A. General, 81(1992)1.
- 78- Gevasini A., Fenyvesi J. et Auroux A., Catal. Letters, 43(1997)226.
- 79- Zaki M.I., Hussein G.A.M., El-Ammawy H.A., Mansour S.A.A. et Polz J., Knözinger H., J. Mol. Catal., 57(1990)367.
- 80- Bowker M., Petts R.W., Waugh K.C., J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 81(1985)3073.
- 81- koga O. Onishi T., Tamara K., J. Chem Soc. Farad. Trans. I, 76(1980)19.
- 82- Gabr R.M., Girgis M.M., Awad A.M., Mater. Chem. Phys., 28(1991) 413.
- 83- Fikis D.V., Murphy W.J., Ross R.A., Can. J. Chem., 56(1978)2530.

Chapitre II

Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, une description brève des méthodes de préparation des catalyseurs et donnerons le protocole expérimental utilisé pour la préparation de nos solides ainsi que les principes des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les solides (mesure des aires spécifiques, réduction en température programmée et DRX). Dans une deuxième partie, nous présenterons le montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques ainsi que les méthodes d'exploitation des résultats obtenus.

I- Préparation des catalyseurs

I- A- Méthodes de préparation

Les principales qualités que doit réunir la technique de fabrication industrielle d'un catalyseur sont :

- Permettre d'obtenir un catalyseur aussi actif, sélectif et stable que possible.
- Etre parfaitement reproductible.

Pour atteindre ces objectifs, le choix des agents actifs étant fixé, l'industriel définit les sels précurseurs qu'il utilisera et décompose sa fabrication en un minimum d'étapes élémentaires indispensables appelés « opérations unitaires », les plus connues sont :

- ➔ La précipitation
- ➔ Le lavage
- ➔ La mise en forme
- ➔ L'imprégnation
- ➔ Le séchage et la calcination

Donc l'ensemble de ces opérations unitaires permet de préparer tout catalyseur solide massique ou supporté.

Les plus importantes de ces étapes sont celles où se forme une phase solide divisée, précurseur ou forme finale des agents actifs du catalyseur. De telles étapes, comme la précipitation, le séchage ou la calcination, sont gouvernées par les lois de germination et de croissance des particules.

Parmi les catalyseurs industriels utilisés en raffinage, en pétrochimie et dans des domaines aussi variés que la purification des gaz d'échappement et la chimie fine, une majorité sont des catalyseurs supportés, constitués d'éléments métalliques divers sous forme de métal, d'oxydes ou de sulfures. Ces catalyseurs sont préparés selon :

- L'imprégnation du support par un précurseur métallique.
- Le séchage
- La calcination.

1- Préparation des catalyseurs par imprégnation

Deux grands types d'imprégnation peuvent être utilisés pour déposer le précurseur :

- **L'imprégnation sans interaction** : le précurseur n'interagit pas avec le support.
- **L'imprégnation avec interaction** : le précurseur interagit avec le support en formant des liaisons plus ou moins fortes avec ce dernier.

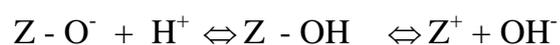
Deux grands types d'interaction peuvent être distingués :

- La liaison électrostatique rencontrée dans l'échange ionique.
- La liaison chimique rencontrée dans l'adsorption hydrolytique, l'ancrage d'ions métalliques complexes ou de complexes organométalliques neutre.
- **Comment un support est-il échangeur ionique ?**

Beaucoup de supports minéraux sont des échangeurs ioniques. Leurs caractéristiques d'échangeur varient considérablement avec celles de la solution environnante.

C'est le cas d'un grand nombre d'oxydes à caractère plus ou moins amphotère et que l'on peut considérer en première approximation comme électriquement neutre.

Dans les conditions habituelles, la surface de ces oxydes est couverte de groupes hydroxyles OH, dont le nombre et la qualité dépendent des conditions de synthèse, de séchage et surtout de calcination. Lorsque ces oxydes sont placés dans une solution, leur caractère amphotère se traduit par deux ionisations possibles des groupes hydroxyles, selon que cette solution est acide ou basique. Cette propriété peut être schématisée par l'équilibre suivant :



Quand le nombre de charges positives sur la surface augmente, le solide se comporte alors comme un échangeur d'anions et inversement en milieu basique, le nombre de charges négatives augmentant, le solide se comporte alors comme un échangeur cationique

- **Le séchage des catalyseurs imprégnés**

Lorsqu'il suit une imprégnation avec interaction, le séchage peut être considéré comme une opération relativement anodine qui consiste seulement à éliminer le solvant du solide poreux. En revanche, dans le cas d'une imprégnation sans interaction, il s'agit d'une étape très importante qu'il est nécessaire de mener avec soin car elle peut conduire à des redistributions du précurseur métallique dans la porosité des grains du catalyseur.

- **La calcination**

La calcination permet la formation d'espèces totalement oxydées et bien dispersées en éliminant les ions non désirables tels que nitrates, ammoniums, carbonates.

2. Méthode de préparation par précipitation

La précipitation [1] consiste à dissoudre, dans un solvant (généralement l'eau), les sels des différents métaux en proportions stœchiométriques puis à ajouter un agent précipitant tel qu'un hydroxyde (NaOH, KOH) [2], l'acide oxalique [3-4], l'ammoniaque [5] ou encore des sels cyanure [6]. Le précipité mixte obtenu (ou précurseur mixte) est filtré puis lavé. Le composé final, est obtenu par calcination du précurseur dans des conditions de températures appropriées. La stœchiométrie du composé final dépend étroitement de celle du précurseur. L'homogénéité des phases cristallines obtenues par cette méthode ainsi que les basses températures nécessaires à leur obtention constituent les principaux avantages de la technique.

I.B. Protocole de préparation des catalyseurs

La procédure de préparation des catalyseurs influe sur les propriétés chimiques et physiques du système catalytique final. La **nature des interactions** entre la **phase active et le support et la structure de l'espèce active** dépendent directement du protocole de préparation.

1. Ies catalyseurs supportés préparés

Nous avons préparé des catalyseurs supportés W/ZrO₂, W/Al₂O₃, W/TiO₂ où le tungstène est déposé à différents pourcentages sur l'alumine, l'oxyde de titane et l'oxyde de zirconium. Ils ont été préparés selon deux procédures :

* **Procédure a** : Préparation par imprégnation du support sous forme de précurseur(hydroxyde).

** **Procédure b** : Préparation par imprégnation du support sous forme oxyde.

1.a. Préparation par imprégnation du support sous forme de précurseur

1^{er}étape : On a d'abord préparé et séché les hydroxydes ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et $\text{Ti}(\text{OH})_4$).

Pour ce faire, une masse des sels précurseurs ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4) est solubilisée dans de l'eau bidistillée, les hydroxydes sont précipités en rajoutant, goutte à goutte, à la solution obtenue de l'ammoniaque (NH_3) (6M) jusqu'à un pH égal à 10. Les précipités obtenus sont lavés et filtrés. L'élimination de NH_3 est considérée totale quand le pH du filtrat a atteint un pH neutre. Les hydroxydes formés sont séchés à l'étuve à 110°C pendant une nuit.

Pour la préparation de $\text{Ti}(\text{OH})_4$, des précautions de manipulation sont nécessaires, étant donné que ce produit est très instable et réagit violemment avec l'eau et l'humidité de l'air en dégageant des vapeurs de HCl :

- On a prélevé le volume de la solution saline TiCl_4 avec une micro pipette.
- Le port de gants, d'un masque et de lunettes et la manipulation sous hotte ont été de rigueur.
- La solution de TiCl_4 a été maintenue dans un bain de glace tout au long de la précipitation. .

2^{eme}étape : Les hydroxydes ainsi obtenus sont imprégnés avec une solution de métatungstate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6 \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Le mélange hétérogène est agité pendant 2 heures à température ambiante puis chauffé jusqu'à évaporation de l'eau. La pâte obtenue est séchée à 110°C pendant une nuit dans l'étuve ensuite calcinée à différentes températures pendant 4 heures. Les catalyseurs seront notés xW-MOH-T où x désigne le pourcentage de tungstène, M = Al, Zr, Ti, et T la température de calcination.

Les catalyseurs préparés selon la procédure a :

xW-ZrOH (x=0.5 ;2 ;5 ;10) calcinés à $T=450-700-850^\circ\text{C}$

x W-AlOH (x= 1 ;5 ;10 ;15) calcinés à $T=450-700^\circ\text{C}$

xW-TiOH (x= (1 ;5 ;10) calcinés à T=450-700°C

1.b. Préparation par imprégnation du support sous forme oxyde

Le métatungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}, 6\text{H}_2\text{O}$ est le sel précurseur que nous avons utilisé. Son choix est motivé par l'élimination facile des ions ammonium pendant la calcination.

Les catalyseurs ont été préparés par une imprégnation classique du support ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ ou ZrO_2) suivant la méthode dite d'Ippatieff [7].

Les supports oxydes ont été obtenus par calcination à 450°C des hydroxydes respectifs.

Le support est mis en contact avec la solution du précurseur métallique de concentration connue et de pH proche de 6, le sel se dépose à la surface du support par échange ionique. Le mélange est maintenu pendant 2 heures sous agitation à température ambiante pour « maturation ». L'excès de solvant est évaporé, sous agitation permanente à 100°C. Le produit obtenu (sous forme de pâte) est séché à l'étuve pendant une nuit à 110°C. Les poudres sont ensuite calcinées, sous air, à 450°C ou 700°C pendant 4 heures.

A titre comparatif, nous avons également préparé un catalyseur supporté sur alumine γ commerciale type *Ketjin* CK-3 ayant les caractéristiques physiques suivantes :

Surface BET : 189m²/g;

Volume poreux : 0.5cm³/g.

Les catalyseurs seront notés x-W-MO_n-T où x désigne le pourcentage de tungstène M les éléments Al, Zr, Ti, et T la température de calcination.

Les catalyseurs préparés selon la procédure **b** :

xW-ZrO₂ (x=0.5 ;2 ;5 ;10) calcinés à T=450°C

x W-Al₂O₃ (x= 1 ;5 ;10 ;15) calcinés à T=450°C

xW-TiO₂ (x= (1 ;5 ;10) calcinés à T=450°C

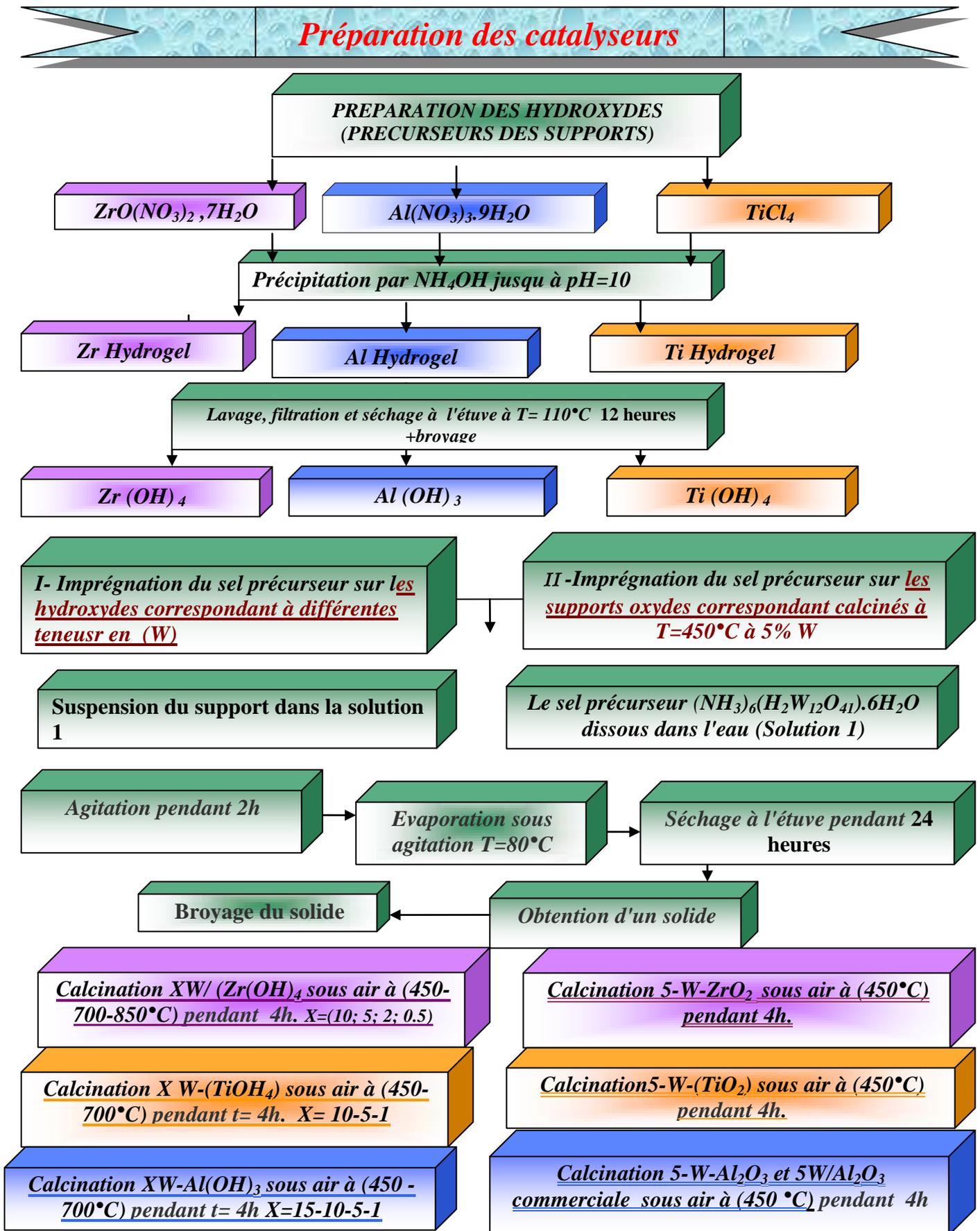


Figure.II-1 : Récapitulatif de la préparation des différents catalyseurs à base d'oxyde de tungstène

I.C. Méthodes physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs préparés

La connaissance des propriétés texturales et structurales d'un catalyseur a une grande importance car la taille et la porosité des particules ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites catalytiques. L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des catalyseurs repose sur quelques techniques de base : l'analyse des isothermes d'adsorption est certainement l'une des méthodes les plus connues.

Pour déterminer la dispersion des espèces métalliques sur un support donné et en particulier la taille et la morphologie des particules, on a alors recours à d'autres techniques physiques d'étude des solides [8].

1. Mesure de la Surface spécifique B.E.T. (S_{BET})

La surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

Principe

La quantité de gaz adsorbé, à une température donnée, est fonction de la pression relative de ce gaz. Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [10] est décrit par l'équation suivante:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1) P}{v_m C P_0}$$

Où V : volume adsorbé à une pression P et à une température T

P_0 : pression de vapeur du gaz à la température T

v_m : volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche

C est égal à $\exp((E_1 - E_L)/RT)$, E_1 est la chaleur d'adsorption du gaz pour la première couche et E_L est sa chaleur de liquéfaction.

En portant $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite (0,05 et 0,35) où la connaissance de la pente et de l'ordonnée à l'origine permet de calculer V_m ; ((P/P_0) domaine de validité de l'équation). La valeur de V_m est directement proportionnelle à la surface spécifique [11].

$$S = \sigma \frac{v_m}{V_M N 22400}$$

Avec : S : Surface spécifique.

v_m : Volume de la monocouche par gramme de solide.

N : Nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$).

V_M : Volume molaire de l'adsorbat.

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat ($\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour N_2 à 77K).

La mesure des surfaces BET a été réalisée sur un appareil **Flowsorb**, il permet la mesure des surfaces spécifiques par adsorption d'azote. L'échantillon ($m=100\text{mg}$) est d'abord dégazé pendant 16h, à 150°C , sous vide.

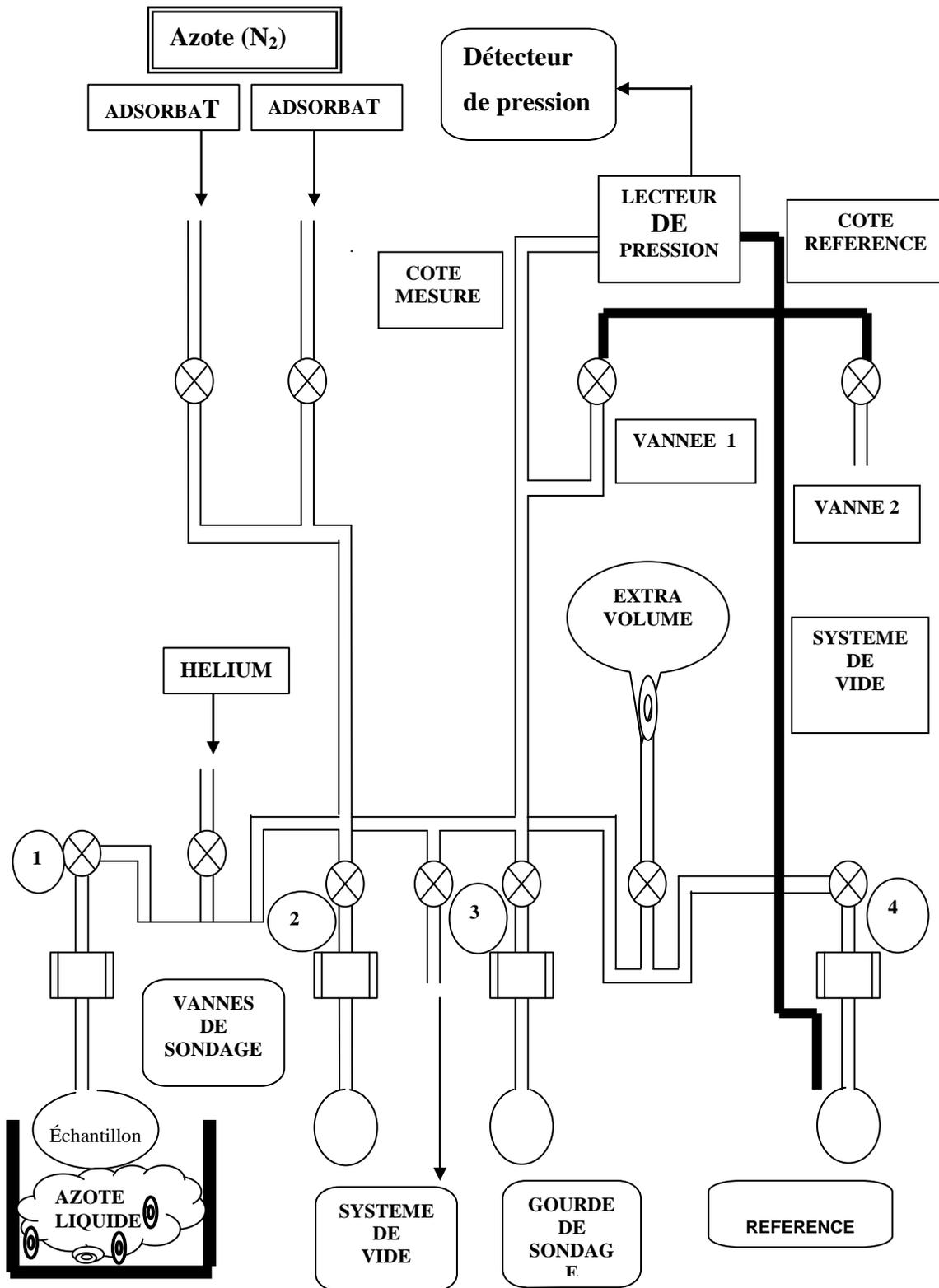


Figure II.2 : Schéma de montage d'analyse de surface BET

2. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des RX

Cette technique fournit des informations sur les différentes phases présentes dans les solides de synthèse et permet également d'avoir une idée sur le degré de cristallinité de l'échantillon.

Les diagrammes RX de poudre, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Philips de type **PW 1710** fonctionnant avec une anticathode en cuivre ($\text{Cu } k\alpha = 1,5418\text{\AA}$).

Conditions :

- Vitesse du goniomètre : $1\text{\AA}/\text{mm}$
- 2 θ : $2 \rightarrow 90^\circ$
- Temps : 1 seconde
- Température ambiante : 25°C

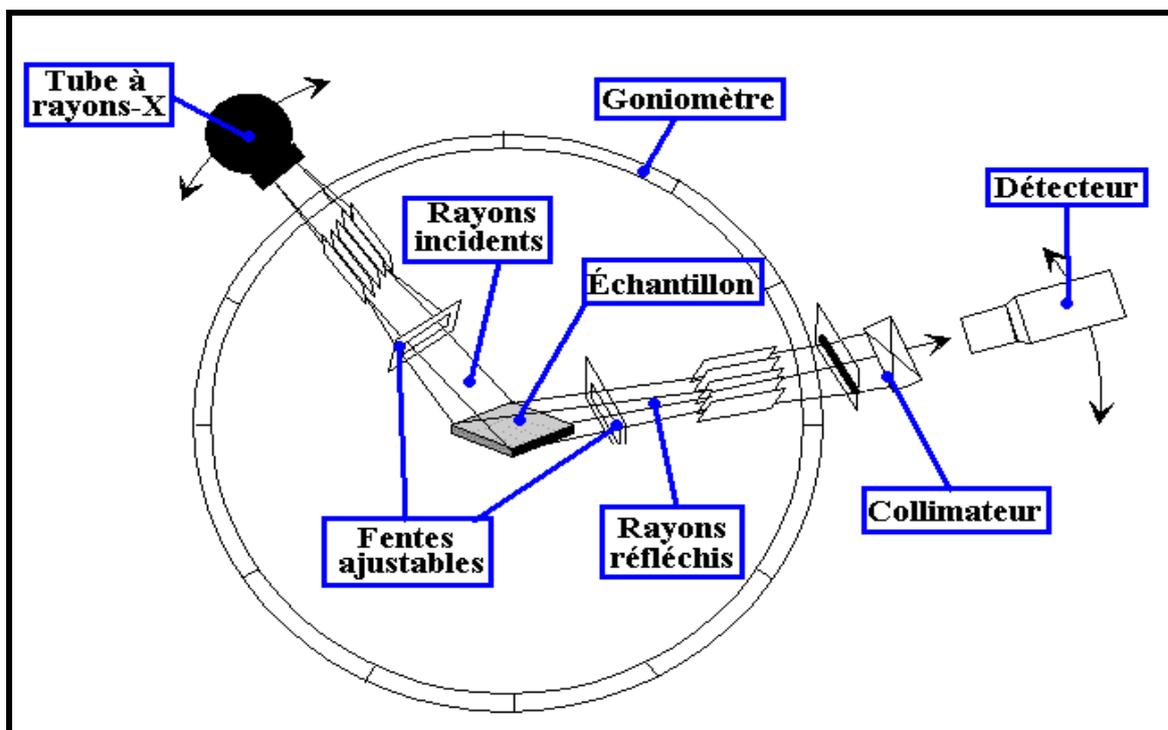


Figure. II.3: Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.

3. Réduction en température programmée

◆Principe

La technique TPR est largement utilisée comme moyen de caractérisation chimique dans le domaine de la catalyse hétérogène. Elle consiste à suivre la réduction d'un catalyseur par de l'hydrogène dilué en fonction de la température de l'échantillon, qui augmente, à vitesse constante, sous mélange réducteur H₂/Ar. La mesure de la consommation d'hydrogène en fonction de la température donne des informations quantitatives sur la réductibilité des espèces présentes.

◆Appareillage et Protocole expérimental

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures TPR est un appareil « Micromeritics AutoChem 2910 », muni d'un détecteur de conductivité thermique. L'échantillon, (entre 0.05 et 0.1 g), logé dans réacteur de quartz, est prétraité à la température de calcination préalable (500°C), pendant une heure sous air (débit= 30 ml/min), puis refroidi jusqu'à température ambiante. L'air est arrêté et remplacé par le gaz réducteur (25% H₂/Ar) avec un programme thermique de réduction entre 50 et 1000°C à 5°C/mn. L'eau formée au cours de la réduction est piégée par un mélange froid contenant (propan-2-ol + Azote liquide, T=-60°C).

II- Etude de la réactivité catalytique

La figure 3 donne un schéma détaillé du dispositif catalytique qui a permis de tester la réactivité des solides. Il est constitué de :

- ◆ Une arrivée d'hydrogène (H₂) ou d'azote (N₂) muni d'une micro -vanne.
- ◆ Un saturateur plongeant dans un bain de glace.
- ◆ Un réacteur tubulaire en pyrex.

- ◆ Un four muni d'un programmeur de température (chauffage du réacteur).
- ◆ Une sortie vers le chromatographe.
- ◆ Deux débit-mètre (contrôle du débit).
- ◆ Un chromatographe en phase gazeuse.
- ◆ Un intégrateur.

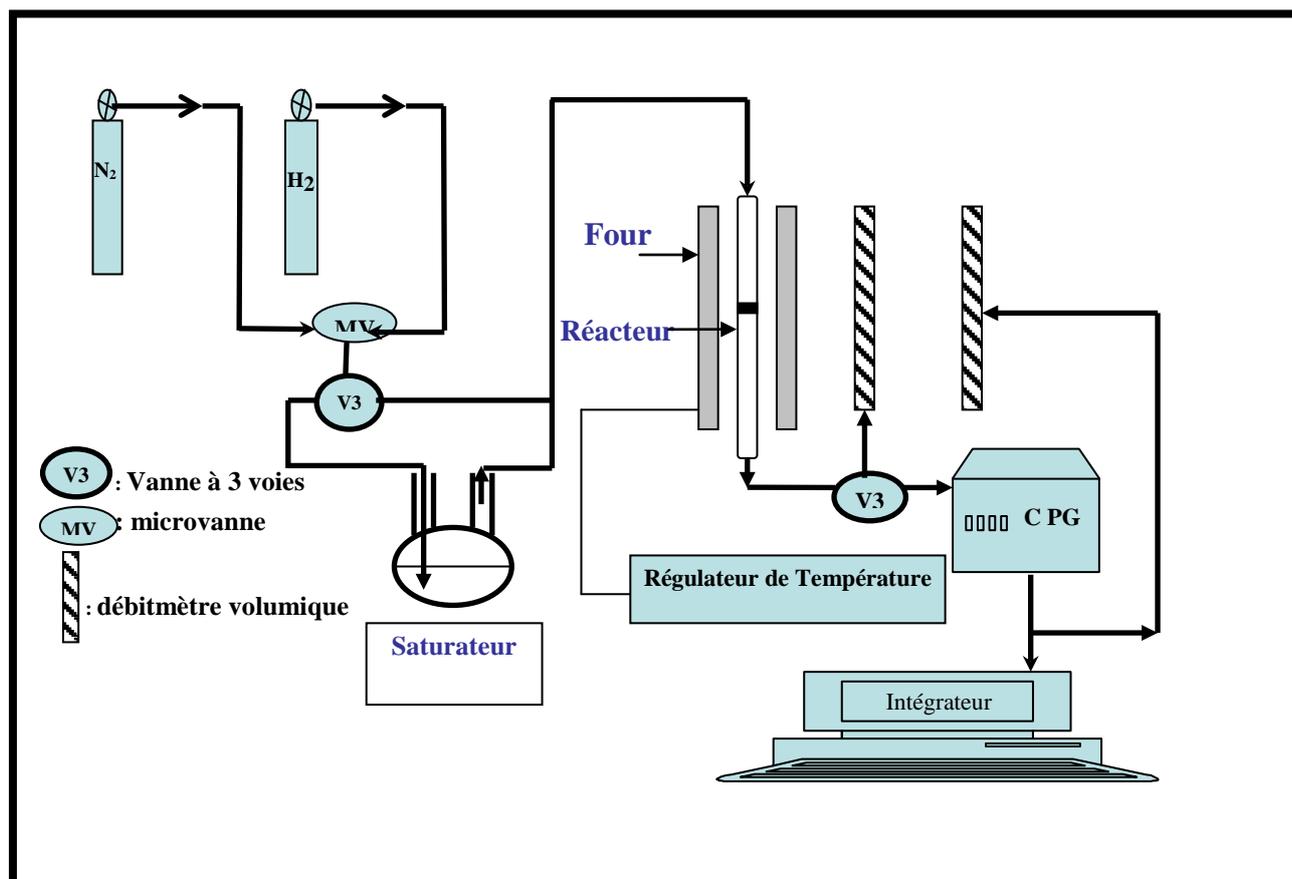


Figure. II.4 : Schéma représentatif du bâti catalytique utilisé pour la réaction de décomposition de l'isopropanol à pression atmosphérique.

Procédure d'un test catalytique

➤ Pour les catalyseurs traité sous azote (N₂) (non réduits)

1^{ère} étape : prétraitement thermique

Une masse de catalyseur préalablement pesée est disposée sur le disque fritté dans le réacteur qui est disposé au centre du four. Le solide est ainsi traité sous azote à 200°C pendant 1 heure.

Le débit de l'azote N₂ est fixé à 40ml/min et la vitesse de chauffe utilisée est de 5°C/min.

Le solide est alors refroidi jusqu'à la température de la réaction : 120°C ;140°C ;160°C.

2^{ème} étape : Suivi de la réaction catalytique par CPG

Grâce à une vanne à 3 voies, l'azote passe d'abord par le saturateur qui contient de l'isopropanol à 0°C, le mélange "N₂- Isopropanol" passe ensuite sur le lit catalytique du réacteur dont la sortie est directement liée à un chromatographe CPG qui sert à analyser les produits de la réaction. Une analyse est effectuée toutes les 30 minutes par injection automatique. La détection des pics chromatographiques et leur intégration sont effectuées grâce à un intégrateur **Shimadzu CR 3 A**.

➤ Pour les catalyseurs réduits sous hydrogène (H₂)

La première étape de la procédure précédente est remplacée par une étape de réduction sous hydrogène avec le programme de four suivant :

Température initiale : ambiante

Température finale : 350°C

Vitesse de chauffe : 5°C/min

Palier à 350°C : 8 heures.

La deuxième étape reste inchangée.

Analyse des produits de la réaction

L'analyse des produits de la réaction, prélevés à l'aide d'une vanne d'injection automatique, se fait par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un chromatographe DELSI IGC121 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne remplie en acier inoxydable de type 20% carbowax-chromosorb W-101 de longueur 1.8m et de diamètre 1/8". Pour une température de colonne 20Mde 55°C, la durée d'une analyse chromatographique est de 12 minutes.

Conditions d'analyse :

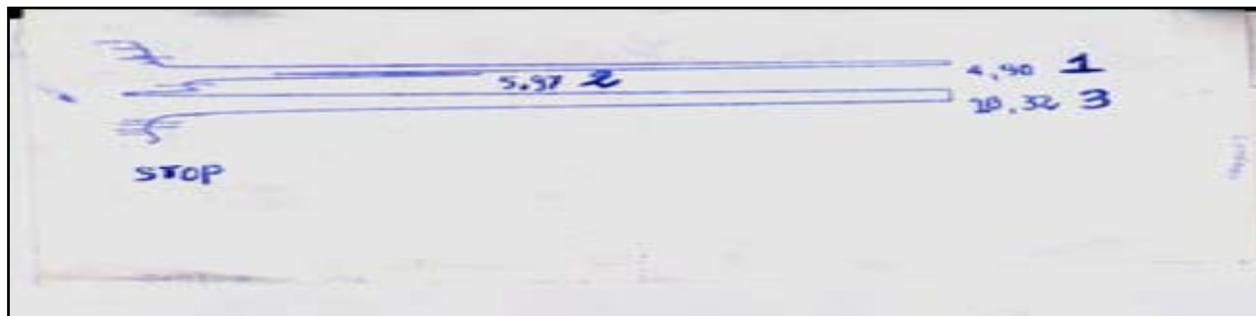
Température d'analyse : 55°C

Température d'injecteur : 150°C

Température du détecteur : 150°C

Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 0.5l/h.

Un exemple de chromatogramme obtenu lors de l'analyse des effluents gazeux à la sortie du réacteur est donné dans la figure II-5.



1. Propène 2. diisopropyléther 3. Isopropanol

Figure .II.5 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de la décomposition de l'isopropanol.

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse en ligne avec ceux obtenus en injectant les produits purs.

Le traitement d'un chromatogramme nous donne donc, pour un composé i , l'accès à la surface S_i du pic chromatographique correspondant. La proportionnalité, entre le nombre de moles du composé i et la surface S_i du pic correspondant, est obtenu en affectant un facteur D_i à la masse molaire M_i du composé. D_i est le coefficient de sensibilité de Dietz [12]. Pour chaque composé i formé, la relation suivante permet de calculer le nombre de moles correspondant:

$$n_i = S_i / (M_i \cdot D_i)$$

Connaissant n_i pour tous les produits i de la réaction, on peut déterminer la conversion du réactif et les sélectivités et rendements en produit i .

Détermination de la conversion C (%) :

Elle correspond au pourcentage d'isopropanol de départ qui a réagi.

$$C (\%) = (\text{nombre de moles transformées du réactif} / \text{nombre de moles initiales}) *$$

$$100$$

Avec :

Nbre de moles transformées = Nbpropène + 2*NbEther + NbAcétone

Nbre de moles initiales = Nbre de moles transformées + Nbre de moles restantes

Détermination de la sélectivité (%)

La sélectivité S_i (%) en un produit **i** est définie comme étant le nombre de moles de réactif transformé en produit **i** sur le nombre de moles total de réactif *transformé* :

$$\mathbf{S_{propène}(\%) = (Nb_{propène} / Nbre\ de\ moles\ transformées) * 100}$$

$$\mathbf{S_{acétone}(\%) = (Nb_{acétone} / Nbre\ de\ moles\ transformées) * 100}$$

$$\mathbf{S_{ether}(\%) = (2 * Nb_{ether} / Nbre\ de\ moles\ transformées) * 100}$$

Références bibliographiques :

- 1- J.R. Pâris, « les composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide », Colloque du CNRS, (1964) 100.
- 2- P.K. Gallagher, D.W. Johnson, E.M. Vogel, G.K. Wertheim et F.J. Schmetter, J. *Catal.*, 21 (1977) 277.
- 3- P.K. Gallagher et D.W. Johnson, *Thermo. chim. Acta*, 4 (1972) 283.
- 4- W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard et R.J. Gilchrist, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 56 (1956) 289.
- 5- Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi et K. Eguchi, *Appl. Catal. A.*, 279 (2005) 59.
- 6- P.K. Gallagher, *Mat. Res. Bull.*, 3 (1967) 225.
- 7- H. Pines, R. Olberg, V. Ipattieff, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 537.
- 8- Perrichon V., « *Caractérisation texturale des catalyseurs* », (1993).
- 9- S. Brunauer, P.H. Emmet et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- 10- G. Leofanti, M. Padovan G. Tozzola B. Venturelli, *Catal. Today*, 41(1998) 207.
- 11- W. A. Dietz, *J. Gas Chromatography* (1967) 68.

Chapitre III

Caractérisation des catalyseurs

Les solides préparés ont été caractérisés par la mesure de leurs surfaces spécifiques, la diffraction des rayons X et la réduction en température programmée TPR.

I. Surfaces spécifiques (B.E.T)

Les surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode BET. Les aires BET ainsi que les densités de tungstène par unité de surface du support sont consignées dans les tableaux III.1, III.2 et III.3.

Le calcul de la densité du tungstène à la surface du catalyseur est effectué grâce à la relation suivante :

$$D = \frac{X\%(W).N}{100.M_w.S_{Catalyseur}.10^{18}}$$

Où :

- **N** est le nombre d'Avogadro $N = 6.023 \cdot 10^{23}$
- **S_{catalyseur}** représente la surface du catalyseur en (m²/g).
- **M_w** est la masse molaire du tungstène (M=183.85 g/mol).
- **X%(W)** est le pourcentage massique du tungstène

Tableau III.1 : Aires BET des solides WAlOH calcinés

Solide	Surface BET (m ² /g)	Densité du tungstène en surface (W ₀ /nm ²)
Al (OH)₃-450	172.9	
1-WAlOH-450	308.9	0.1
5-WAlOH-450	305.7	0.5
10-WAlOH -450	210.4	1.6
Al (OH)₃-700	150.3	
1-WAlOH-700	158.4	0.2
5-WAlOH-700	137.6	1.2
10-WAlOH-700	135.7	2.4
15-WAlOH-700	122.7	4.00

Tableau III.2 : Aires BET des solides WTiOH calcinés

Solide	Surface BET (m ² /g)	Densité du tungstène en surface (W ₀ /nm ²)
Ti (OH) ₄ (450°C)	60	
Ti (OH) ₄ (700°C)	1	
1-W-TiOH-700	3.7	8.7
5-W-TiOH-700	7.2	22.5
10-W-TiOH-450	87	3.8
10-W-TiOH-700	10.9	30

Tableau III.3 : Aires BET des solides W-ZrOH calcinés

Solide	Surfaces BET (m ² /g)	Densité du tungstène en surface (W ₀ /nm ²)
Zr (OH) ₄ -450	68.3	
Zr (OH) ₄ -700	12.8	
10-W-ZrOH-450	98.1	3.3
10-W-ZrOH-700	31.3	10.5
10-W-ZrOH-850	6.0	54.3
15-W-ZrOH-700	46	

Les résultats obtenus nous permettent de remarquer que :

- Les valeurs des aires spécifiques dépendent à la fois de la composition du catalyseur et de la température de calcination.
- Les solides supportés sur l'alumine semblent avoir les surfaces spécifiques les plus élevées.
- La surface des catalyseurs supportés W-ZrOH ou W-AlOH diminue sensiblement lorsque la température de calcination croît, et la densité du tungstène en surface croît simultanément.
- La surface du catalyseur W-ZrOH est toujours plus importante que celle de l'hydroxyde calciné à la même température.
- De manière générale, l'introduction du tungstène sur les hydroxydes d'aluminium et de zirconium fait augmenter la surface des hydroxydes non calcinées, en effet, les surfaces des catalyseurs imprégnés sur les hydroxydes et calcinés restent supérieures à la surface de l'hydroxyde seul même si elle diminue en fonction de la teneur en tungstène.

- Les catalyseurs W-TiOH calcinés à 700°C semblent avoir un comportement différent dans le sens où l'augmentation de la teneur du tungstène s'accompagne d'une augmentation de la surface des catalyseurs.

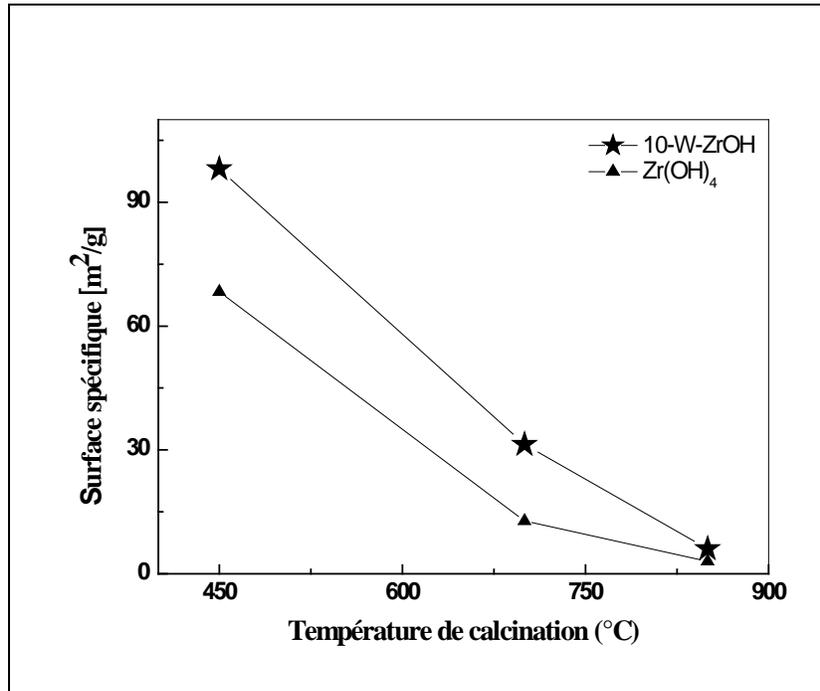


Figure III.1 : Evolution des Surfaces spécifiques des solides 10-W-ZrOH et $Zr(OH)_4$ en fonction de la température de calcination.

L'introduction du tungstène à la surface de l'hydroxyde de zirconium avant sa calcination fait augmenter la surface de ce dernier et ce quelque soit la température, en effet, à toute température, la surface du catalyseur contenant le tungstène est plus élevée que la surface de l'hydroxyde seul. La présence du tungstène à la surface de la zircone semble avoir un effet stabilisant sur la surface spécifique, en empêchant le frittage des particules de la zircone. L'effet bénéfique du tungstène diminue d'intensité en augmentant la température de calcination, ce phénomène a été observé par Parida et al. [1] qui ont corrélié les surfaces spécifiques de solides WO_3/ZrO_2 avec les résultats DRX et ont pu ainsi lier la diminution de surface spécifique de ces solides à l'apparition des raies caractéristiques de la phase monoclinique WO_3 sur leur diffractogramme. Le rôle du tungstène comme inhibiteur du frittage de la zircone a été signalé par plusieurs auteurs [2,3].

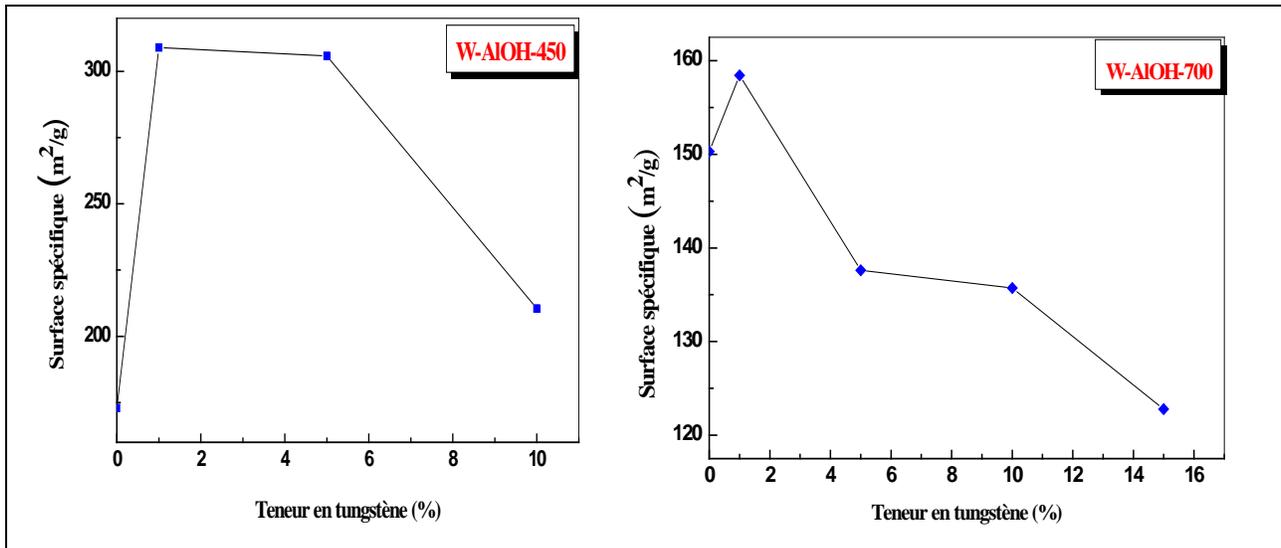


Figure III.2 : Evolution des surfaces spécifiques des solides W-AlOH en fonction de la teneur en tungstène

- L'introduction du tungstène sur l'hydroxyde d'aluminium à différentes teneurs (1,5 et 10%) (Fig. III. 2) entraîne une augmentation de la surface de l'hydroxyde pour une température de calcination de 450°C, en effet, la surface des solides calcinés à 450°C, restent supérieures à la surface de l'hydroxyde seul, même si elle diminue en fonction de la teneur en tungstène.

A 700°C, l'introduction du tungstène à faible teneur (1%) fait augmenter la surface de l'hydroxyde tout comme à 450°C, cependant, dès que la teneur en tungstène passe à 5%, la surface du solide devient plus faible que la surface de l'hydroxyde et continue à diminuer au fur et à mesure que la teneur en tungstène augmente. L'effet inhibiteur du frittage du tungstène se manifeste clairement dans le cas des solides W-AlOH à 450°C mais il est fortement estompé pour une température de calcination de 700°C.

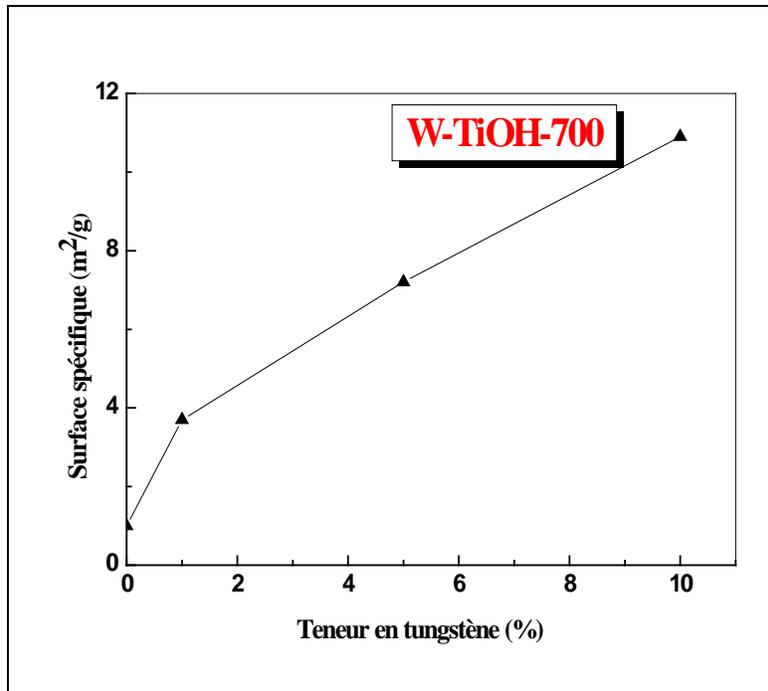


Figure III.3 : Evolution des surfaces spécifiques des solides W-TiOH en fonction de la teneur en tungstène

Contrairement aux solides W-AlOH, l'effet inhibiteur du frittage du tungstène est observé même pour une calcination à 700°C dans le cas des solide W-TiOH. En effet, les surfaces spécifiques des solides supportés sont toujours plus élevées que la surface de l'hydroxyde calciné à la même température. L'effet stabilisateur de la surface est d'autant plus important que la teneur en tungstène est élevée.

Ce résultat va dans le sens de celui de Sohn et al. [4] qui rapportent que le tungstène empêche le frittage de solides W/TiO₂ même pour une teneur de 30%.

II. Analyse structurale des catalyseurs Par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X apporte des informations sur la structure interne du solide. La méthode des poudres a été utilisée, dans ce travail, comme technique d'identification des différentes phases constituant les solides préparés. En effet, chaque

substance a un diagramme de poudre caractéristique, il est donc aisé, par comparaison des fiches JCPDS, d'identifier une substance au sein d'un mélange à partir du diagramme des raies de diffraction de ce dernier.

Les fiches JCPDS utilisées sont :

- **WO₃** : Fiche n° 5-0508.
- **TiO₂ (Anatase)** : Fiche n° 21-1272.
- **TiO₂ (Rutile)** : Fiche n° 21-1276.
- **ZrO₂ (Tetragonale)**: Fiche n° 42-1164
- **ZrO₂ (Monoclinique)** : Fiche n° 42-1484
- **Alumine γ** : Fiche n° 23-1009.

Les figures III.4-III.6 regroupent les diffractogrammes obtenus avec les différents solides.

Nous avons étudié :

- ✓ L'effet de la de la température de calcination et la teneur en tungstène
- ✓ L'effet de la méthode de préparation
- ✓ L'effet du support.

sur la structure des solides.

II.1. Effet de la teneur et de la température de calcination

✓ Les catalyseurs W-AlOH

La figure III.4 regroupe les diffractogrammes obtenus avec les catalyseurs W-AlOH.

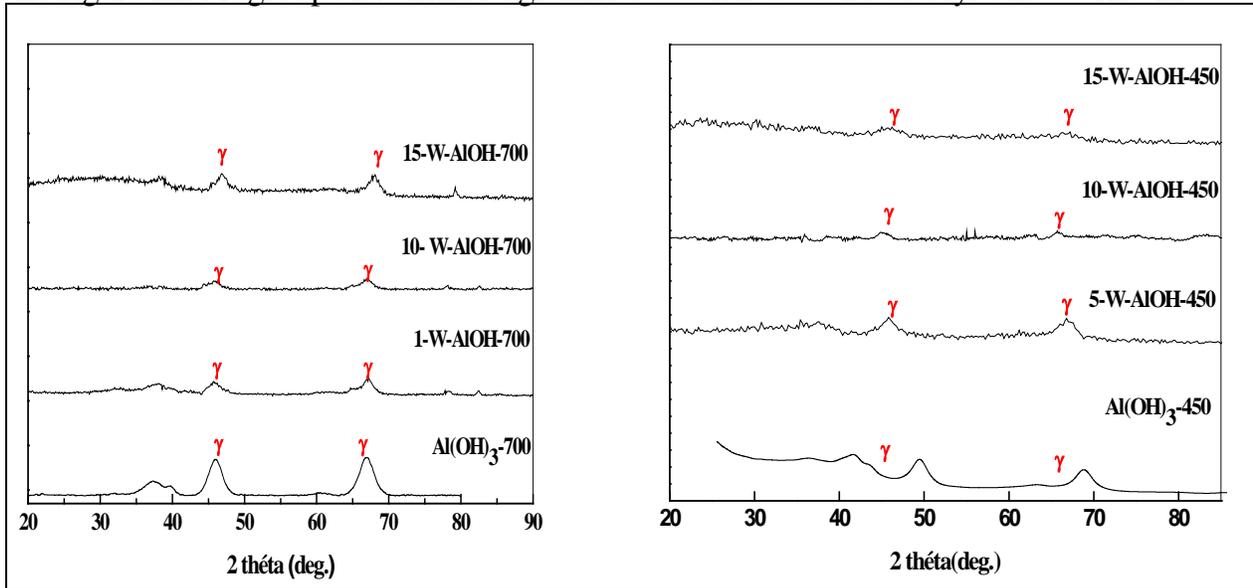


Figure III.4 : Diffractogrammes des solides x-W-AlOH (x= 1,10,15) calcinés à 450 et 700°C. γ : Alumine γ .

Les résultats obtenus conduisent aux observations suivantes :

- Les diffractogrammes des solides W-AlOH ne présentent que les raies de l'alumine γ .
- L'absence de raies correspondant au tungstène peut suggérer que le tungstène existe soit sous forme de phase amorphe, soit sous forme de particules finement dispersées à la surface du support. Ce résultat va dans le sens de celui obtenu par Chan et al. [5] qui observe, pour des catalyseurs W/Al₂O₃ calcinés à une température inférieure à 800°C, l'apparition des seules raies caractéristiques de l'alumine γ et propose que le tungstène est présent comme espèces tungstates très dispersées et amorphes à la surface de l'alumine.
- Par ailleurs, pour tous les solides W-AlOH, nous n'avons mis en évidence aucune phase mixte entre l'aluminium et le tungstène. Nous n'observons pas, par exemple, la formation de Al₂(WO₄)₃. Cette phase, signalée pour des températures de calcination >900°C [5], n'est pas favorisée dans nos conditions de traitement (température et durée de la calcination).

✓ Les catalyseurs W-TiOH

La figure III.5 regroupe les diffractogrammes obtenus avec les catalyseurs **W-TiOH**.

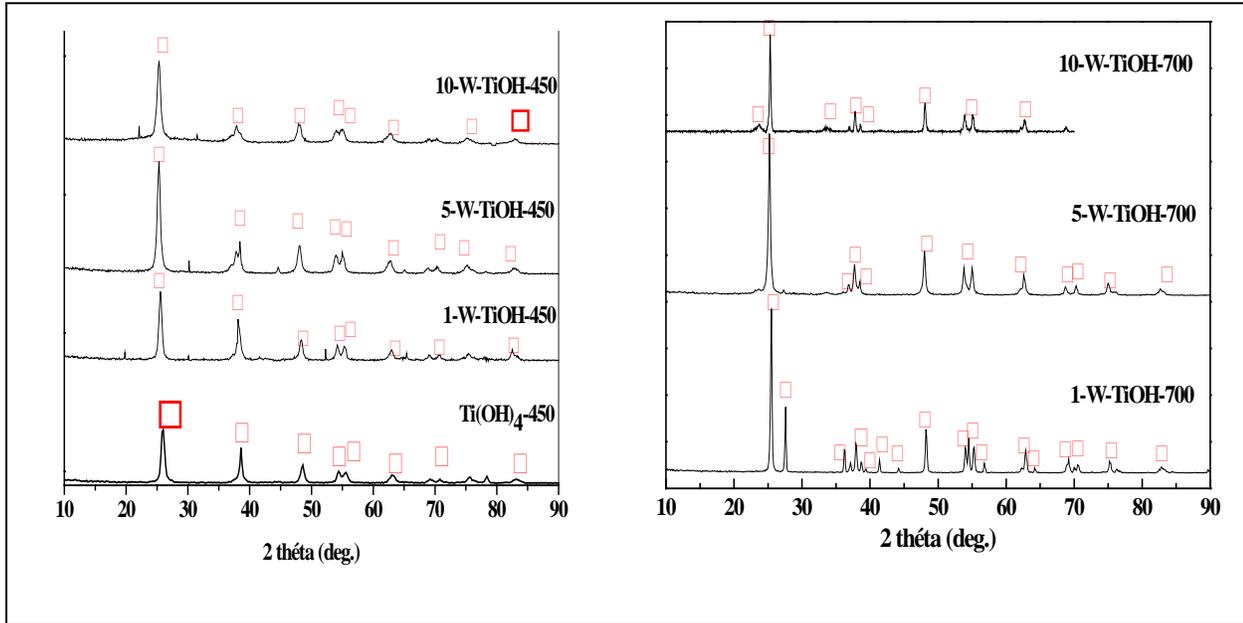


Figure III.5 : Diffractogrammes des solides x -W-TiOH ($x=1-5-10$) calcinés à $T=450-700^{\circ}\text{C}$ (♦ : anatase, □ : rutile, * : WO_3)

L'examen des diffractogrammes obtenus pour les solides **x-W-TiOH-T** permet de dégager les remarques suivantes :

- Lorsque la température de calcination augmente, les spectres montrent un affinement des raies dû, probablement, à un accroissement de la taille des particules (Figure III.5).
- La calcination à 450°C conduit à des solides avec une structure cristalline identique caractérisée par la présence d'une phase unique qui correspond à la variété anatase de l'oxyde de titane TiO_2 et ce pour toutes les teneurs en tungstène étudiées.
- La structure des solides calcinés à 700°C dépend de la teneur en tungstène, en effet :
 - A 1%, le solide consiste en un mélange de deux variétés allotropiques de TiO_2 , anatase et rutile.

- A 5%, les seules raies présentes sur le diffractogramme sont celles de la variété anatase de TiO_2 .
- A 10%, en plus des raies de l'anatase, on observe l'apparition de raies de faible intensité correspondant au trioxyde de tungstène WO_3 .

La transformation de phase anatase \leftrightarrow rutile a lieu à partir de 400°C et est complète à 800°C selon une étude récente de Sohn et al.[4], la présence du tungstène semble retarder cette transformation et stabiliser la phase anatase à 700°C , cette stabilisation est d'autant plus importante que la teneur en tungstène est élevée, il y a suppression de la transformation allotropique à une teneur en tungstène $\geq 5\%$. Ces résultats vont dans le sens d'une étude récente de Djerad et al. [6] qui ont comparé l'évolution structurale de TiO_2 et de catalyseurs contenant 3,5 et 9% de tungstène et ont montré que la transformation anatase \leftrightarrow rutile commence entre 500 et 600°C et se termine à 800°C pour le solide TiO_2 tandis que cette transformation ne commence qu'à des températures supérieures à 600°C pour les solides contenant le tungstène. Une autre étude d'Hercules et al. [7] rapporte que la transformation de TiO_2 anatase \leftrightarrow rutile a lieu entre 450°C et 550°C et que la présence du molybdène retarde cette transformation jusqu'à 600 - 650°C .

✓ Les catalyseurs **W-ZrOH**

La figure III.6 regroupe les diffractogrammes obtenus pour les catalyseurs **W-ZrOH**.

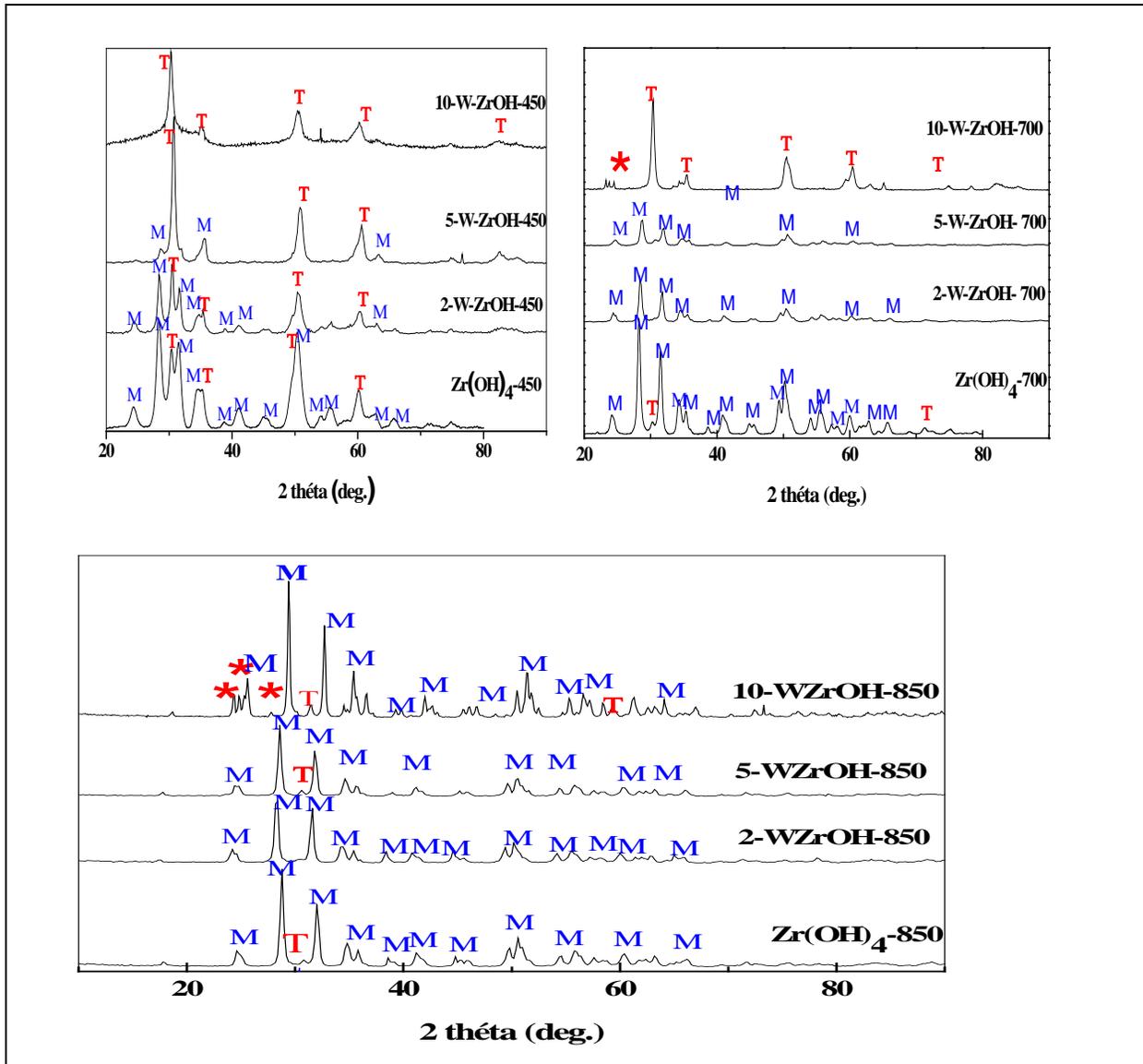


Figure III.6 : Diffractogrammes des catalyseurs x-W-ZrOH (x=2,5,10) calcinés à 450,700 et 850°C (**M** : ZrO₂ - Monoclinique , **T** : ZrO₂-Tétraonale , * :WO₃).

La figure III.6 montre que :

- L'hydroxyde de zirconium seul calciné à 450 et 700°C est un mélange de deux phases ZrO₂ l'une monoclinique et l'autre tétraonale avec une prédominance de la phase monoclinique notamment à 700°C. A 850°C, la seule phase présente est la phase monoclinique.

- En présence de tungstène, tout comme pour l'oxyde de titane, la phase tétragonale instable thermiquement est stabilisée jusqu'à 700°C quand la teneur en tungstène est de 10% ; en effet :
 - Sur le catalyseur 2-W-ZrOH-450, la zircone est présente sous la forme d'un mélange des deux phases tétragonale et monoclinique, la contribution des raies de la phase monoclinique diminue fortement au fur et à mesure que la teneur en tungstène augmente et s'annule quand la teneur en tungstène atteint 10%.
 - A 700°C, la phase tétragonale n'est présente qu'à une teneur en tungstène de 10% ; pour les deux autres catalyseurs, la zircone est présente exclusivement sous forme monoclinique.
 - Dans le cas des catalyseurs calcinés à 850°C, la phase tétragonale n'existe qu'à l'état de traces pour les deux solides les plus chargés en tungstène.
- Le tungstène est détecté sous la forme de trioxyde de tungstène pour les solides 10W-ZrOH-700 et 10W-ZrOH-850. Pour tous les autres solides, le tungstène devrait se trouver sous la forme d'espèces tungstates liés au support.

II.2. Effet de la méthode de préparation

La figure III.7 regroupe les diffractogrammes obtenus pour les catalyseurs **W-AlOH** ; **W-TiOH** ; **W-ZrOH**

.

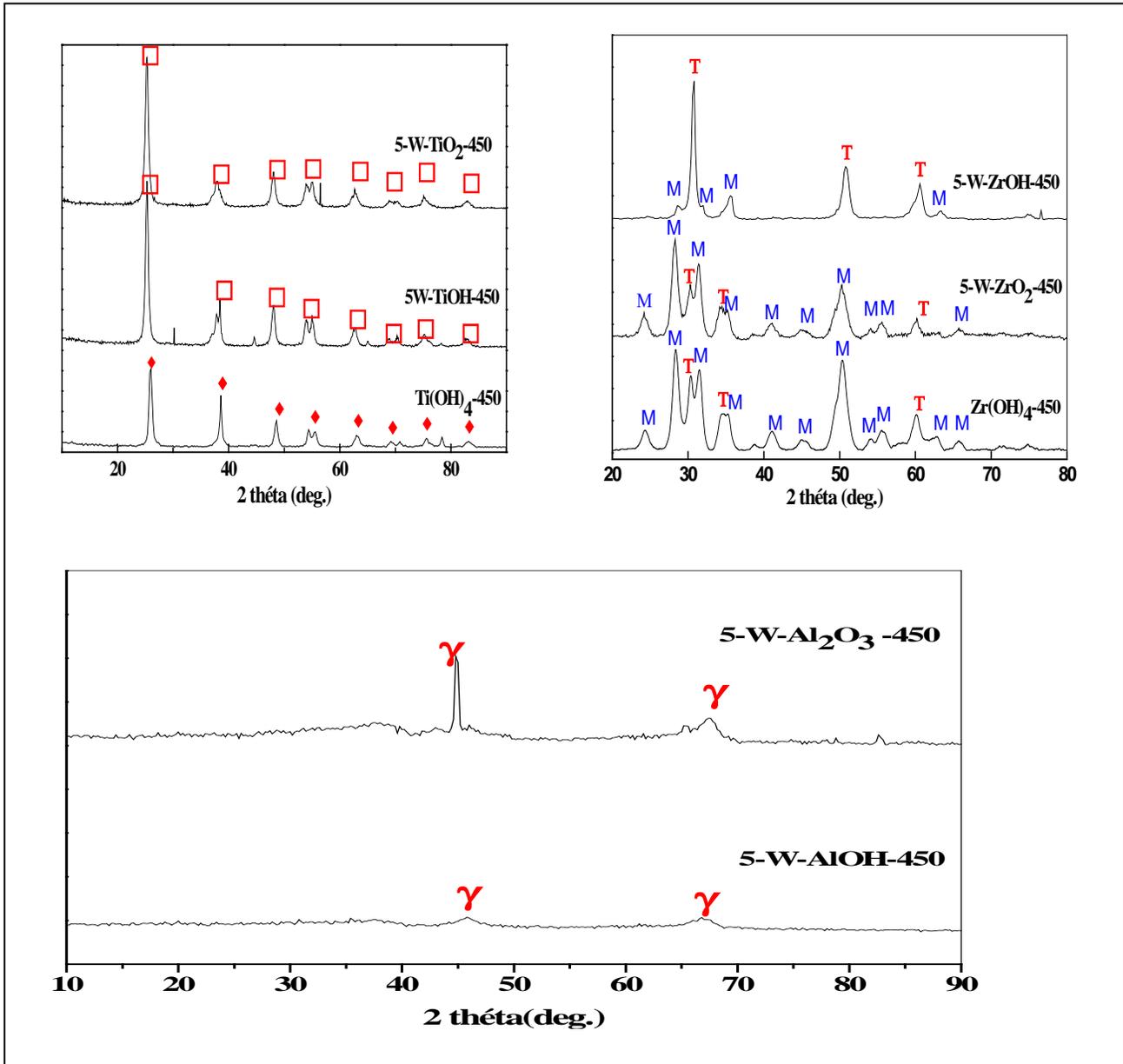


Figure III.7 : Effet de la méthode de préparation sur la structure cristalline des solides à base de tungstène supporté sur les oxydes de zirconium, titane et l'aluminium (♦ : anatase, T : tétragonale, M : monoclinique, γ : alumine γ)

- Pour les catalyseurs à base de titane et d'aluminium, la procédure de préparation n'a pas d'effet sur les phases cristallines présentes. L'oxyde de tungstène n'est pas observé pour les deux types de solides.

- En revanche pour les catalyseurs à base de zirconium, l'oxyde de tungstène n'est pas présent pour les deux méthodes de préparation. Néanmoins, la structure cristalline du support diffère d'une méthode de préparation à l'autre ; en effet, le catalyseur **5-W-ZrO₂-450** contient une proportion importante de zircone monoclinique, comparé au solide 5W-ZrOH-450. En effet, cette phase se forme préférentiellement par rapport à la phase tétragonale lors de la calcination de l'hydroxyde seul à **450°C**; dans le cas du catalyseur **5-W-ZrOH-450**, la présence du tungstène durant la transformation de l'hydroxyde en oxyde de zirconium favorise la phase tétragonale peu stable.

Discussion

De nombreuses équipes de recherche ont étudié les systèmes catalytiques à base d'oxyde de tungstène déposé sur différents supports (**Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, SiO₂ et MgO**) [8]. Plusieurs de ces études ont attiré à la structure des espèces de tungstène à la surface du catalyseur car celle-ci serait susceptible d'influencer la réactivité du solide.

D'après ces études, on pourrait s'attendre à ce que la nature des espèces tungstates présentes à la surface des catalyseurs supportés dépende **du support** mais aussi de **la méthode de préparation** et de **la teneur en tungstène**

Dans une étude récente, Wachs et al. [9] ont déterminé la structure de l'oxyde de tungstène à la surface de catalyseurs supportés sur différents supports **Al₂O₃, Nb₂O₅, TiO₂ et ZrO₂** et à différentes teneurs utilisant les spectroscopies UV-VIS et LRS (Laser Raman Spectroscopy), la nature des espèces de tungstène présentes à la surface des solides est la même pour tous les supports pour une même densité en tungstène, en effet ils ont montré qu'un recouvrement en monocouche est atteint pour une densité de 4.5 W/nm² en tungstène et que la nature des espèces tungstates varie comme suit en fonction de la densité :

- densité \ll 4.5 W/nm² le tungstène existe sous la forme d'espèces monotungstates WO₄ où le tungstène est dans un environnement tétraédrique.
- densité $<$ 4.5 W/nm² le tungstène existe sous la forme de polytungstates (WO₅/WO₆).
- densité 4.5-9 W/nm² formation de nanoparticules de WO₃

- densité $> 9 \text{ W/nm}^2$ croissance de grosses particules de WO_3

dans ce présent travail, WO_3 observé à 700°C avec 10% W (densité= $10,5\text{W/nm}^2$)

D'autre part, Parida et al. [1] ont étudié la structure de catalyseurs WO_3/ZrO_2 préparés par coprécipitation en fonction de la teneur en tungstène (10-25%) et de la température de calcination ($650,750^\circ\text{C}$), ils ont montré que ces deux paramètres ont une influence directe sur la structure des espèces tungstates à la surface des solides :

Pour une température de calcination de 650°C , ils n'observent la formation du trioxyde que pour une teneur en tungstène de 25% alors qu'à 750°C , il y a formation de WO_3 pour des solides contenant 20 et 25%.

Dans une autre étude rapportée par Di-Gregorio et al. [10], les auteurs montrent que pour des solides supportés sur l'oxyde de zirconium, préparés par une imprégnation classique et calcinés à 350°C , la structure des espèces tungstates dépend fortement de la teneur initiale en tungstène. Les cristallites de WO_3 se forment à partir d'une charge de 15% et proposent, en se basant sur les résultats d'une étude de la réductibilité des solides par TPR et XPS, que pour des teneurs s'approchant de la saturation de la monocouche, le tungstène est présent sous la forme d'espèces monotungstates tétratédriques et que l'élévation de la teneur en tungstène entraîne d'abord la formation d'espèces polytungstates où le tungstène serait dans un environnement octaédrique et ensuite la formation de la phase bulk WO_3 comme l'a montré la diffraction des rayons X.

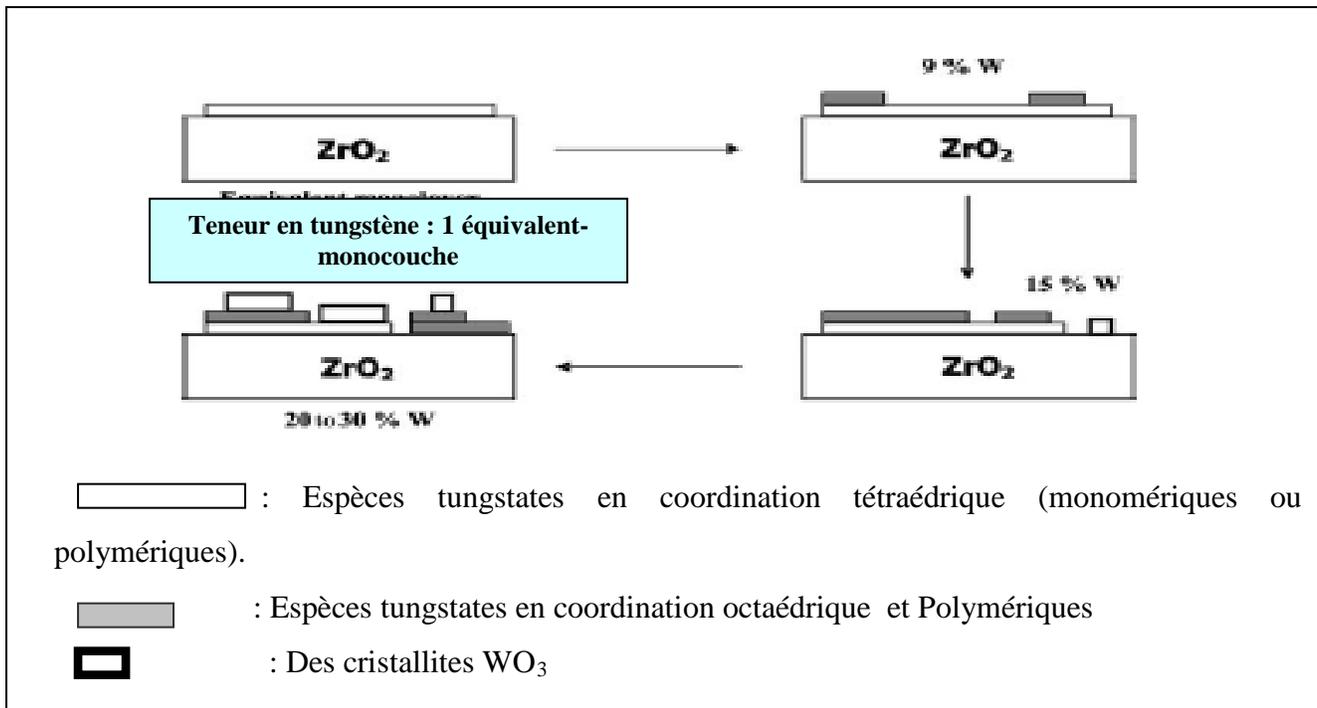


Figure III.8 : Évolution de la structure des espèces de surface en fonction de la teneur en tungstène selon la référence [10].

Dans une étude comparative de catalyseurs supportés sur alumine et oxyde niobium Nb_2O_5 Martin et al. [11] montrent que les deux supports ont un comportement très différent, WO_3 se forme à partir d'une densité de 5.5 W/nm^2 pour l'alumine alors que pour Nb_2O_5 , WO_3 ne se forme que pour une densité de 20.36 W/nm^2 .

Pour notre part, la caractérisation par rayons X a montré que :

- On n'observe pas la formation de trioxyde de tungstène, dans le cas de l'alumine, pour toutes les teneurs utilisées dans ce travail (teneurs inférieures ou égales à 15%) et pour les deux températures de calcination 450 et 700°C .
- WO_3 n'est pas non plus observé, pour les deux supports ZrO_2 et TiO_2 quand les solides sont calcinés à 450°C

Ces faits sont conformes aux résultats rapportés dans la littérature notamment ceux de Wachs et al. [12] puisque la densité maximale en tungstène pour ces solides ne dépasse pas 4 W/nm^2 et que selon la littérature, plusieurs auteurs s'accordent pour conclure qu'un recouvrement en monocouche est atteint pour une densité entre 4 et 4.2 W/nm^2 .

Tableau III.4 : Capacité de la monocouche pour différents supports selon la référence [12]

Support	Tungstène (Atomes W/nm ²)
Al ₂ O ₃	4.0
SiO ₂	0.1
TiO ₂	4.2
ZrO ₂	4.0

Pour les deux supports ZrO₂ et TiO₂, la calcination à 700°C et/ou 850°C fait apparaître des cristallites de WO₃ pour des teneurs en tungstène dépassant 5% pour le TiO₂ et 10% pour ZrO₂, l'apparition de WO₃ est due à la diminution de la surface spécifique et donc à l'augmentation de la densité en tungstène ; en effet pour ces solides, la densité en tungstène est supérieure à 10W/nm².

III. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR

Du fait que les catalyseurs à base de tungstène peuvent être utilisés sous une atmosphère réductrice, nous avons étudié la réductibilité de ces oxydes par réduction en température programmée (TPR). Le principe de cette méthode est donné au chapitre II. Les profils TPR obtenus pour les solides contenant 10% en tungstène et calcinés à 450°C sont donnés sur les figures III.9-III.11.

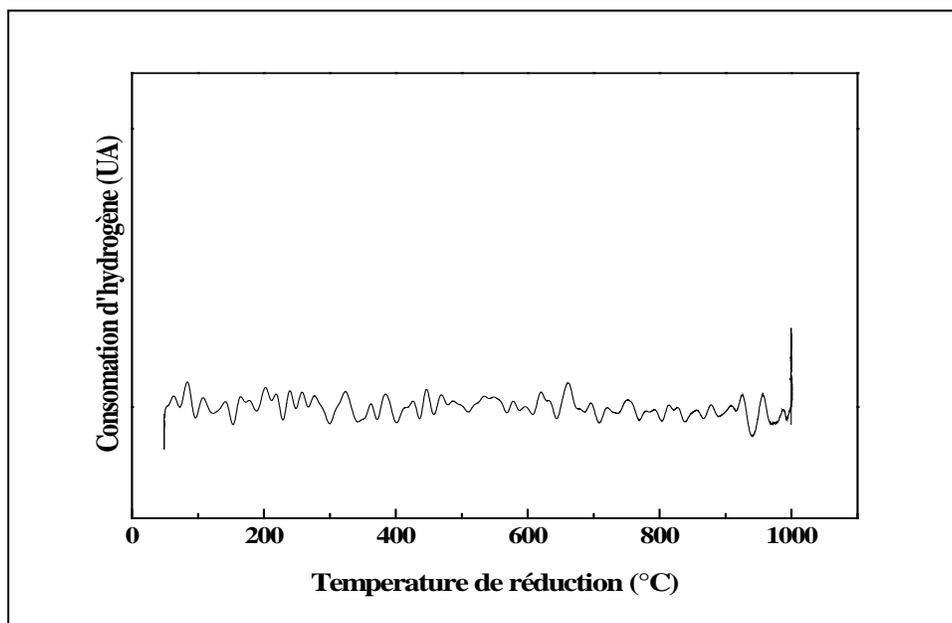


Figure III.9 : Profils TPR de catalyseur 10%W/AlOH₄.T=450°C

Le profil **TPR** du catalyseur 10WAlOH ne montre aucun pic de réduction.

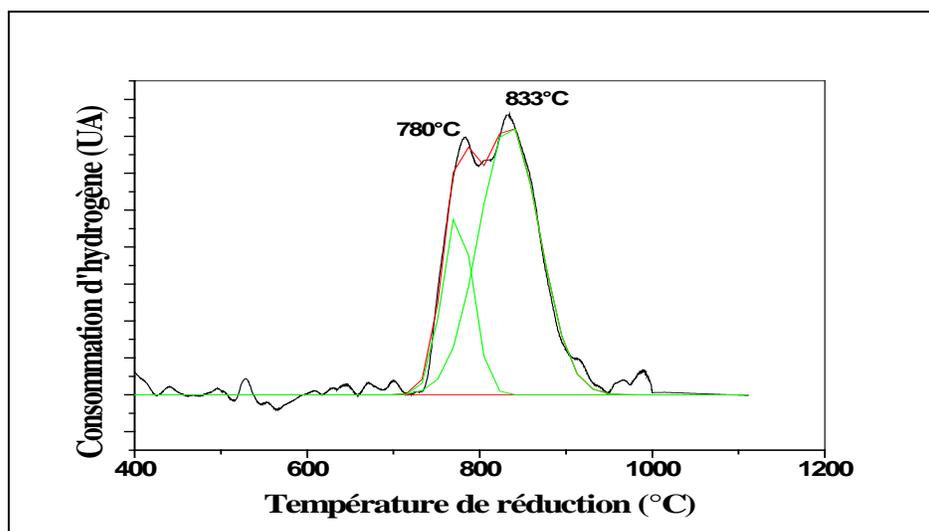


Figure III.10.: Profils TPR de catalyseur 10-W-TiOH.T=450°C

Le Profil TPR du solide 10-WTiOH-450 est constitué de deux pics principaux situés à 780 et 833°C.

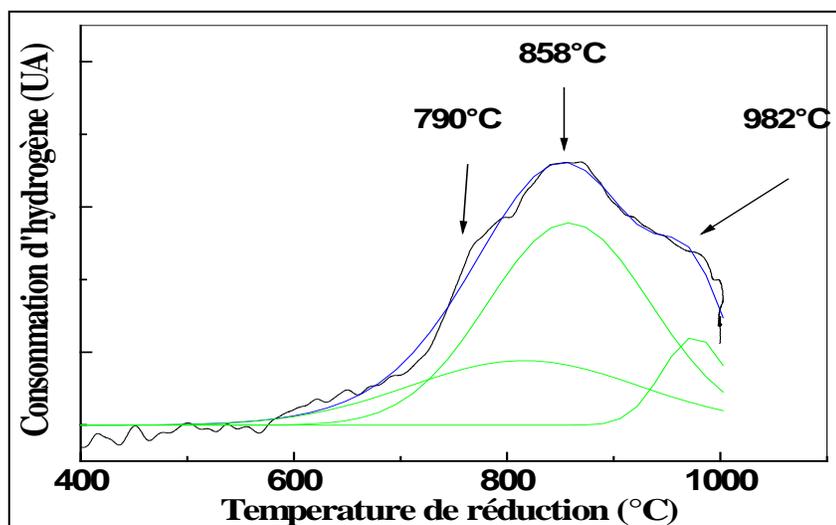
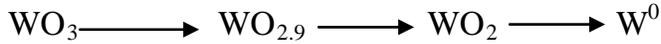


Figure III.11.: Profils TPR du catalyseur 10W-ZrOH calciné à 450°C.

Le profil **TPR** du catalyseur **10W-ZrOH** est constitué d'un pic principal à **858°C**. Le pic est accompagné par deux autres pics sous forme d'épaulements, le premier épaulement est situé dans la montée du pic principal à **769°C** et le deuxième épaulement se situe dans la descente du pic principal à **985°C**.

L'étude de la réductibilité des oxydes supportés peut être utilisée pour déterminer la taille des domaines WO_x et la capacité de la monocouche. En effet, les oxydes dispersés sur un support ont tendance à se réduire à plus haute température que l'oxyde massique WO_3 à cause de la formation de liaisons M-O-W avec la surface du support et aussi le manque de voisins nécessaires pour partager la charge réduite et stabiliser les espèces intermédiaires. La TPR peut aussi donner des indications sur le début de la formation de cristallites de WO_3 à la surface des solides supportés qui se fait par l'agglomération d'espèces isolées de structure 2d et de clusters 3d, cette méthode a été utilisée, à cette fin, dans le cas de MoO_3 avec plusieurs supports [13] et dans le cas de WO_3 sur les supports Al_2O_3 et TiO_2 [14]. Le profil TPR dépend de la teneur du métal réductible, de la nature du support et de la température de calcination.

Dans une étude de Barton et al. [15], les profils TPR de solides WO_x - ZrO_2 sont très larges et ont pu être déconvolués en 4 contributions : les 3 premières sont les mêmes que celles présentes sur le profil de WO_3 ,



la quatrième contribution correspond à la réduction des espèces WO_x fortement liés au support ZrO_2 , cette réduction a lieu en une seule étape à $927^\circ C$:



Ces espèces se réduisent à haute température ($927^\circ C$) ; la réduction difficile de ces espèces a été amputée au fait qu'elles contiennent des liaisons W-O-Zr peu réactives. Quand la teneur en tungstène augmente, la contribution relative de la composante située à haute température diminue ce qui est en accord avec la formation de domaines WO_x qui se réduisent à plus faible température.

Par ailleurs, Barton et al. [15] affirment qu'à même densité, un solide WO_x - Al_2O_3 se réduit à plus haute température que le solide WO_x - ZrO_2 : en effet, la réduction d'un solide WO_x - ZrO_2 (densité : 2.7 W nm^{-2}) est complète à $1077^\circ C$ alors que dans les mêmes conditions, la réduction d'un solide WO_x - Al_2O_3 (densité : 2.4 W nm^{-2}) est incomplète même à $1127^\circ C$. A faible densité en tungstène, la température de réduction des espèces WO_x est déterminée par la force d'interaction W-O-Support ce qui laisse penser que les interactions du tungstène avec l'alumine sont plus fortes que celles avec la zircone.

Vermaire et al. [14] rapportent que la réduction des espèces tungstène liés à TiO_2 , présentes à la surface d'un solide WO_3/TiO_2 (recouvrement inférieur à la monocouche), se fait en 2 étapes, ayant lieu à $744^\circ C$ et $975^\circ C$, selon le schéma suivant :

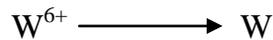


et que la réduction des ions W^{4+} en W^0 n'est pas totale, ils attribuent cette réduction partielle des ions W^{4+} en W^0 à la stabilisation de l'oxyde WO_2 par la phase rutil de TiO_2 qui possède la même structure que WO_2 . Sur le profil de l'échantillon, présentant un pourcentage en tungstène plus élevé (recouvrement égal à la monocouche), un pic

supplémentaire est enregistré à 382°C, ce pic a été attribué à la réduction de petites cristallites de WO_3 .

Engweiler et al. [16] ont rapporté que la réduction de solides WO_3/TiO_2 se fait en 3 étapes ayant lieu à 477°C, 777°C et >1027°C. Les auteurs attribuent les deux premières étapes à la réduction des ions W^{6+} , appartenant à deux espèces différentes, en W^{4+} , la deuxième étape correspondrait, quant à elle, à la réduction des ions W^{4+} en W^0 .

Pour les solides WO_3/Al_2O_3 , le tungstène semble se réduire à haute température et en une seule étape :



ediloS	Densité en tungstène (W/nm^2)	Maxima de réduction (°C)
10-W-AlOH	1.55	-
10-W-TiOH	3.76	780 - 833
10-W-ZrOH	3.34	790 - 858 - 982

Le solide W-AlOH ne présente aucune réduction avant 1000°C, ceci est peut-être dû à la faible densité en tungstène à la surface de ce solide. En effet, Vermaire et al. [14] n'observent qu'un seul pic de réduction à 1063°C pour un solide WO_3/Al_2O_3 présentant une densité de 2.5 W/nm^2 . La non réductibilité de ce solide indique qu'il est constitué exclusivement d'espèces tungstates tétraédriques en forte interaction avec le support et donc difficiles à réduire.

Pour les deux autres solides, ils possèdent des densités en tungstène similaires mais le tungstène semble se réduire plus facilement sur l'oxyde de titane que sur la zircone ce qui traduirait une plus forte interaction entre le tungstène et le zirconium par rapport au titane. Dans une étude d'un solide W-ZrOH similaire au solide 10W-ZrOH-450 (même densité en W), Vaudagna et al. [17] rapportent que la réduction du tungstène a lieu à partir de 800°C et que la réduction n'est pas finie à 1000°C, ils attribuent ce massif à la réduction en étapes des espèces WO_x [14,15]. Pour notre part, les étapes de réduction du solide 10W-ZrOH-450, nombreuses et mal définies, suggèrent la présence d'espèces tungstates de natures différentes et un schéma de réduction analogue à celui proposé par Barton et al. [15]. La présence de plusieurs pics de réduction traduirait dans le cas de l'alumine l'existence de divers environnements pour le tungstène. Les espèces tungstates tétraédriques se réduiraient à plus haute température que les espèces octaédriques [12,14].

D'autre part, le profil TPR du solide supporté sur l'oxyde de titane est constitué principalement de deux pics, les deux pics de réduction pour les deux solides sont regroupés dans le tableau III.5 avec les densités en tungstène correspondantes.



Néanmoins la réduction est incomplète dans le cas du titane à cause du phénomène de stabilisation de l'oxyde WO_2 par épitaxie par la phase rutile.

Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence certaines propriétés physico-chimiques (mesure des aires spécifiques, TPR, DRX) des oxydes de tungstène supportés sur ZrO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 .

1. La mesure des aires BET a montré que le tungstène inhibe le frittage des supports lors de la calcination, en effet, les surfaces des catalyseurs imprégnés sur les hydroxydes et calcinés sont supérieures à la surface de l'hydroxyde seul même. Cet effet stabilisateur du tungstène se manifeste aux deux températures de calcination (450°C et 700°C) pour les deux oxydes de zirconium et de titane, Pour

l'oxyde d'aluminium, l'effet stabilisateur du tungstène n'est observé qu'à basse température de calcination.

2. Nous avons également montré, par DRX, que le trioxyde de tungstène, WO_3 , n'est détecté que dans le cas des catalyseurs correspondant à des densités en tungstène supérieures à 10 atomes-W/nm².
3. Le tungstène retarde aussi les transformations allotropiques et stabilise ainsi les phases thermiquement peu stables : la phase anatase et la zirconite tétragonale. Une teneur de 5 % en tungstène supprime la transformation anatase—rutile à 700°C alors qu'une teneur de 10% est requise pour supprimer la transformation zirconite tétragonale—zirconite monoclinique à 450 ou 700°C.
4. Les analyses TPR ont mis en évidence une meilleure réductibilité des catalyseurs W-ZrOH et W-Ti comparés aux catalyseurs W-AlOH. qui n'a montré aucune réduction.

Références bibliographiques

1. K.M. Parida ., P.K. Pattnayak, P. Mohapatra Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 260 (2006) 35.
2. M. Scheithauer, R.K. Grasselli, H. Knozinger, Langmuir 14 (1998) 3019.
3. S. Sarish, B.M. Devassy, W. Böhninger, J. Fletcher, S.B. Halligudi, J.Mol. Catal. A: Chem. 240 (2005) 123.
4. J. R. Sohn and J. H. Bae, Korean J.Chem Eng.17 (1) (2000) 86
5. S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, L. Wang and W. K. Hall, J. Phy. Chem. 88(1984) 5831.
6. S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll, W. Weisweiler J. Mol. Catal. A 208 (2004) 257
7. R. B. Quincy, M. Houalla, A. Proctor, and D. M. Hercules, J. Phys. Chem. 94 (1990) 1520.
8. D.S.Kim, M.Ostromecki, I. E. Wachs Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 106 (1996) 93-102.
9. I. E. Wachs , T. Kim, E. I. Ross Catalysis Today 116 (2006) 162
10. F. Di Gregorio and V. Keller J. Catal. 225 (2004) 45.
11. C.Martin, G. Solana. P. Malet, V. Rives, Catal. Tod. 78(2003) 365
12. H. Hu, I. E. Wachs and S. R. Bare, J. Phys. Chem. 9 (1995) 10897
13. J. Regalbuto, Catal. Lett. 29 (1994) 189
14. D. C. Vermaire, et P. C. Van Berge, J. Catal. 116 (1989) 309.
15. D. G. Barton, S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes and E. Iglesia, J. Catal. 181 (1999) 57.
16. J. Engweiler, J. Harf and A. Baiker, J. Catal. 159 (1996) 259
17. S.R. Vaudagna, S.A. Canavese, R.A. Comelli, N.S. Figoli Applied Catalysis A 168 (1998) 93.

Chapitre IV

Réactivité catalytique

Introduction

Nous avons utilisé la réaction de la décomposition de l'isopropanol pour mesurer l'acidité de surface des oxydes de tungstène supportés.

Rappelons que l'isopropanol se décompose sur des catalyseurs de type oxyde pour donner du propène (produit de déshydratation), de l'acétone (produit de déshydrogénation) et de l'éther diisopropylique (produit de condensation). La distribution des produits (propène et/ou acétone principalement) dépend de la nature et de la force des sites acido-basiques de surface.

Les conditions opératoires adoptées pour l'étude de la réaction de décomposition de l'isopropanol sont comme suit :

- Température de la réaction : **120°C -140°C-160°C**
- Flux de H₂ :**40ml/mn**
- Pression partielle de l'isopropanol : **9 mmHg.**

I- Réactivité de l'isopropanol sur l'oxyde WO₃

Le tableau IV.1 regroupe les performances catalytiques du trioxyde de tungstène représentées par la conversion de l'isopropanol et la sélectivité en propène **S_{propène} (%)** à trois températures de réaction.

Tableau IV.1: Les performances catalytiques de WO₃ en fonction de la température de la réaction.

<i>T réaction (°C)</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>S_{propène} (%)</i>
120	<i>0</i>	-
140	<i>1.11</i>	<i>100</i>
160	<i>1.50</i>	<i>100</i>

Le trioxyde de tungstène (WO₃) ne montre aucune activité catalytique vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol à 120°, son activité s'améliore légèrement en augmentant la température de la réaction à 140 et 160°C. Ce résultat va dans le sens des résultats obtenus par Gervasini et Auroux [1] qui ne détectent la formation du propène sur les oxydes de tungstène qu'à partir de 150°C.

II. La réactivité de l'isopropanol sur les solides supportés WZrOH- WTiOH – WAlOH

II.1. Effet de la teneur en tungstène et de la température de calcination

✓ Les catalyseurs WAlOH

Les performances des catalyseurs **WAlOH** dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C sont données dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Les performances des catalyseurs **WAlOH** dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.

<i>Solide</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>S_{propène} (%)</i>	<i>S_{éther} (%)</i>	<i>S_{acétone} (%)</i>
<i>10-W-AlOH 450°C</i>	<i>1,7</i>	<i>72,2</i>	<i>27,9</i>	<i>0</i>
<i>10-W-AlOH 700°C</i>	<i>3,5</i>	<i>77,9</i>	<i>22,1</i>	<i>0</i>
<i>15-W-AlOH 450°C</i>	<i>10.4</i>	<i>87.5</i>	<i>12.5</i>	<i>0</i>
<i>15-W-AlOH 700°C</i>	<i>34.6</i>	<i>94.6</i>	<i>5.4</i>	<i>0</i>

- Le support Al₂O₃ calciné à 450 ou 700°C ne montre aucune activité dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.
- Tous les solides W-AlOH ayant une teneur inférieure à 10% sont inactifs vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol et ce quelle que soit la température de calcination.
- A l'inverse, les catalyseurs W-AlOH, ayant une teneur en tungstène de 10 ou 15%, calcinés à 450°C, sont actifs dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol, la conversion de l'isopropanol augmente régulièrement avec la teneur en tungstène. La distribution des produits montre que le propène se forme préférentiellement, néanmoins l'éther se forme en proportion non négligeable (20%).
- La calcination à 700°C conduit à une amélioration de la l'activité catalytique des solides actifs.
- L'acétone n'est jamais observée parmi les produits de la réaction.

✓ Les catalyseurs WTiOH

Le tableau IV.3 regroupe les performances catalytiques des solides WTiOH calcinés à différentes températures.

Tableau IV.3 : Les performances des catalyseurs WTiOH dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.

<i>Solide</i>	<i>Conversion(%)</i>	<i>S_{propène} (%)</i>	<i>S_{éther} (%)</i>	<i>S_{acétone} (%)</i>
<i>1-WTiOH-450</i>	3,9	81,7	18,3	0
<i>5-WTiOH-450</i>	6,4	80,2	19,8	0
<i>10W-TiOH-450</i>	15,4	75,9	24,1	0
<i>15-W-TiOH-450</i>	49.2	98.5	1.5	0
<i>1-WTiOH-700</i>	<i>Inactif</i>			
<i>5-WTiOH-700</i>	<i>inactif</i>			
<i>10-WTiOH-700</i>	<i>Inactif</i>			
<i>15-WTiOH-700</i>	<i>Inactif</i>			

- Le support TiO₂ calciné à 450 ou 700°C ne montre aucune activité dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.
- Tous les solides WTiOH, calcinés à 450°C, sont actifs dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol, la conversion de l'isopropanol augmente régulièrement avec la teneur en tungstène. La distribution des produits montre que le propène se forme préférentiellement mais l'éther se forme tout de même en proportion non négligeable à l'exception du solide le plus chargé en tungstène.
- Quand les solides WTiOH sont calcinés à 700°C leur activité devient pratiquement nulle.
- L'acétone ne se forme pas sur les solides actifs.

✓ Les catalyseurs WZrOH

Le tableau IV.4 regroupe les performances catalytiques des solides WZrOH calcinés à différentes températures.

Tableau IV.4 : Les performances des catalyseurs **WZrOH** dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.

Solide	Conversion (%)	S _{propène} (%)	S _{éther} (%)	S _{acétone} (%)
10-WZrOH-450	2,8	76	24	0
15-WZrOH-450	2,5	100	0	0
10-WZrOH-700	16,5	91,4	8,6	0
15-WZrOH-700	87.2	100	0	0
10-WZrOH-850	inactif			

- Le support calciné à 450 ou 700°C ne montre aucune activité dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.
- Les solides WZrOH, ayant une teneur inférieure à 10%, ne montrent aucune activité catalytique dans la réaction de décomposition de l'isopropanol et ce quelle que soit la température de calcination.
- A des teneurs supérieures ou égales à 10%, les catalyseurs WZrOH montrent une activité catalytique acide, cette activité augmente quand la température de calcination passe de 450 à 700°C et s'annule quand le solide est calciné à 850°C.
- L'acétone ne se forme pas sur les solides actifs.
- Les seuls produits qui se forment sont le propène et l'éther diisopropylique issus de la réaction de déshydratation intramoléculaire et intermoléculaire respectivement.

II.2. Effet de la méthode de préparation

Dans le but d'examiner l'effet de la nature du précurseur du support sur l'acidité des solides à base de tungstène, nous avons testé les solides imprégnés sur les hydroxydes et les solides imprégnés sur les oxydes pour deux teneurs en tungstène 5 et 15%.

a- Teneur 5%

Le tableau IV.5 regroupe les conversions et sélectivités en produits pour les catalyseurs **WTiOH**, calcinés à **450°C**, et préparés par imprégnation de l'hydroxyde et de l'oxyde.

Tableau IV.5 : Comparaison des performances catalytiques des solides 5W-TiOH et 5W-TiO₂.

Catalyseur	5-WTiOH-450	5-WTiO ₂ -450
Conversion (%)	6,4	inactif
Sélectivité en propène (%)	80,2	-
Sélectivité en éther (%)	19,8	-
Sélectivité en acétone (%)	0	-

Pour les deux supports à base de zirconium et d'aluminium, les solides contenant 5% en tungstène sont inactifs et ce quel que soit le précurseur du support. A l'inverse, dans le cas du solide à base de titane, le solide imprégné sur hydroxyde est actif alors que le solide imprégné sur l'oxyde est inactif.

b- Teneur 15%

Les tableaux IV.6, IV.7 et IV.8 regroupent les conversions et les sélectivités en produits pour les catalyseurs W-Ti, W-Al et W-Zr calcinés à 450°C et préparés par imprégnation sur hydroxydes et oxydes.

Tableau IV.6: Comparaison des performances catalytiques des solides 15W-TiOH et 15W-TiO₂.

Catalyseur	15W-Ti-OH-450	15W-TiO ₂ -450
Conversion(%)	49,8	64,3
Sélectivité en propène (%)	97,9	100
Sélectivité en éther (%)	2,1	0
Sélectivité en acétone(%)	0	0

Tableau IV.7: Comparaison des performances catalytiques des solides 15W-AlOH et 15W-Al₂O₃.

Catalyseur	15W-AlOH-450	15W-Al ₂ O ₃ -450
Conversion(%)	10,4	8,1
Sélectivité en propène (%)	87,5	84,8
Sélectivité en éther (%)	12,5	15,2
Sélectivité en acétone(%)	0	0

Tableau IV.8: Comparaison des performances catalytiques des solides 15W-ZrOH et 15W-ZrO₂.

Catalyseur	15W-ZrOH-450	15W-ZrO ₂ -450
Conversion(%)	2,5	51,9
Sélectivité en propène (%)	100	99,9
Sélectivité en éther (%)	0	0,1
Sélectivité en acétone(%)	0	0

De même que pour la teneur 5%, l'effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique des solides dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, pour une teneur de tungstène de 15%, n'est pas le même pour les trois supports. Cette observation laisse penser que la nature du précurseur du support n'est pas le facteur déterminant parmi les facteurs influençant l'acidité des solides.

II.3. Effet de la température de la réaction

L'étude de l'influence de la température de réaction sur les propriétés catalytiques est réalisée afin de vérifier l'existence de sites supplémentaires qui peuvent intervenir dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à plus haute température. Pour ce faire, la température de la réaction a été variée dans le domaine [120-160°C].

L'évolution des propriétés catalytiques des solides 2WZrOH-700 et 5-WZrOH700, en fonction de la température de la réaction, a été rapportée ci-dessous à titre représentatif. Le tableau **IV.9** regroupe donc les performances des catalyseurs **WZrOH** calcinés 700°C et contenant 2 et 5 % à différentes températures de la réaction.

Tableau IV.9 : Effet de la température de la réaction sur les performances des catalyseurs **WZrOH** dans la réaction de décomposition de l'isopropanol.

2-W-ZrOH-700			
Tréaction (°C)	Conversion (%)	Spropène (%)	Séther (%)
120	0	-	-
140	6.1	47.8	52.2
160	9	100	0

5-W-ZrOH-700			
Tréaction (°C)	Conversion (%)	Spropène (%)	Séther (%)
120	0	-	-
140	4.9	100	0
160	21.9	100	0

Les résultats obtenus montrent que l'activité des catalyseurs **WZrOH** croît régulièrement avec la température de la réaction quand celle-ci passe à 140 et 160°C

(tableau IV.9). L'activité des solides reste exclusivement déshydratante, l'acétone (produit de déshydrogénation) n'est pas observée.

A 160°C, le propène est le seul produit qui se forme, ceci a déjà été signalé par Haffad et al. [2] et a été attribué à l'énergie d'activation plus importante pour ce produit par rapport aux autres produits de la réaction.

Discussion

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de l'acidité des solides à base de tungstène avec différentes formulations. Ces études ont été conduites sur des solides supportés sur différents supports et préparés par différentes méthodes, elles ont pour but de déterminer la nature des sites acides, leur densité ainsi que leur force.

Tout d'abord, il est à signaler que les supports usuels (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) utilisés dans les différentes études ne possèdent que des sites acides de Lewis associés aux ions Al^{3+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} . Ceci a été démontré notamment par l'absence sur les spectres infrarouges des bandes caractéristiques de l'ion pyridinium après adsorption de la pyridine sur la surface des oxydes d'aluminium [3], de titane [4] et de zirconium [5].

L'imprégnation du tungstène à la surface de ces supports fait d'abord augmenter la densité des sites acides de Lewis ensuite conduit à l'apparition d'une acidité de Bronsted quand la teneur en tungstène augmente [6-9].

En effet, à faible teneur en tungstène, les ions tungstène des liaisons $\text{W}=\text{O}$ constituant les groupements tungstates tétraédriques sont coordinativement insaturés, ce qui leur confère une forte acidité de Lewis [10,11]. Par ailleurs, Hilbrig et al. [12] a rapporté que les groupements tungstates se lient au support TiO_2 en chaînes WO_5 liés entre elles et se terminant par des unités WO_4 , la proportion de ces unités augmente avec la teneur en tungstène jusqu'à ce que le tungstène atteigne sa coordination hexavalente, l'acidité de Bronsted serait due à ces unités terminales liés au support et croissant en nombre avec la teneur en tungstène (Schéma 1).

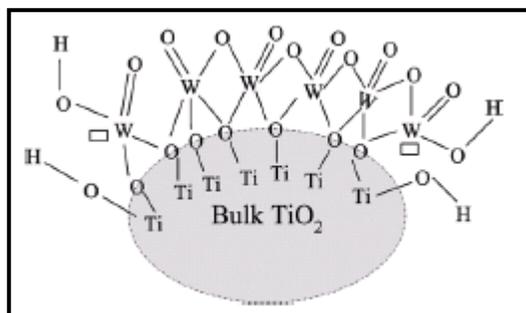


Schéma 1 : Structure des groupements tungstates à la surface de solides WO_3/TiO_2 et des sites acides de Bronsted, selon la référence [13.]

D'autre part, Akurati et al. [13] rapportent, quand à eux, que le rapport du nombre des sites acides de Bronsted à celui des sites acides de Lewis (B/L) augmente avec la teneur en tungstène jusqu'à une teneur en tungstène de 25%, la diminution du rapport B/L coïncide avec la formation de cristallites de WO_3 observés par spectroscopie Raman.

D'autre part, Martin et al. [3] ont montré que pour des teneurs variant entre 8 et 25% en tungstène des solides $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 450°C montraient les deux types d'acidité (Bronsted et Lewis) le nombre de sites acides de Bronsted augmente avec la teneur en tungstène. Cette augmentation des sites acides de Bronsted avec la teneur en tungstène a été observée par Soled et al. [14] et corrélée à l'augmentation de la proportion des espèces polytungstates. De même, Rodriguez [15] a mis en évidence par IR sur $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, que les sites de Bronsted étaient associés à la formation d'espèces polymériques où le tungstène est en coordination octaédrique, cet auteur précise que les espèces octaédriques piègeraient l'eau pour former des groupes hydroxyles stables bloquant les sites actifs W^{+6} , responsables de la métathèse des oléfines, ce qui aurait pour conséquence de générer une activité typiquement acide.

Par ailleurs, l'acidité des solides supportés sur oxyde de zirconium est de loin la plus étudiée, ils ont été d'abord signalés comme étant des solides possédant une très forte acidité par Hino et Arata [16] ces auteurs ont suggéré en se basant sur la méthode des indicateurs Hammett que des sites acides plus forts que l'acide sulfurique existent sur ces solides et ont rapporté qu'ils étaient actifs dans les réactions d'isomérisation du n-pentane et du n-hexane à basse température. D'autre part, l'étude de la réaction de dimérisation du

butène a permis de conclure que des solides $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ possédaient une activité catalytique comparable à celle des solides $\text{SO}_x\text{-ZrO}_2$ [17]. Plus récemment, Parida [18] a étudié l'évolution de l'acidité de solides $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ préparés par co-précipitation en fonction de la teneur en tungstène, ils observent que l'acidité de ces solides passe par un maximum pour une teneur de 15%. Ils corrèlent la diminution de l'acidité totale des solides à l'apparition des raies caractéristiques du trioxyde de tungstène.

D'autre part, l'effet de la température de calcination sur les propriétés acides ainsi que la nature des sites acides a été examiné pour les trois supports. Pour TiO_2 , l'élévation de la température de calcination pour un solide 7%W/ TiO_2 de 300 à 750°C, conduit à une augmentation du nombre des sites acides de Bronsted. Pour l'alumine, une augmentation de la température de calcination de 450 à 1000°C, pour un solide 15%W/ Al_2O_3 , fait supprimer l'acidité de Bronsted, ce fait a été attribué à la formation de la phase mixte $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Dans le cas des solides $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$, la calcination du solide 15%W/ ZrO_2 à 750°C conduit à un solide plus acide que celui calciné à 650°C. De plus, Cortés-Jacome [19] ont montré que lors de la calcination d'un solide 11.6% W/ ZrO_2 à 560, 700 et 800°C, le nombre de sites acides de Bronsted et celui des sites acides de Lewis passent par un maximum pour la température de calcination de 700°C. Ces auteurs attribuent les sites acides de Bronsted du solide calciné à 560°C aux hydroxyles terminaux liés aux groupements WO_x à la surface du solide et l'acidité de Lewis aux ions Zr^{4+} déficients en électrons à cause du caractère attractif des ions W^{6+} incorporés dans la matrice de ZrO_2 , la calcination à 700°C, cause l'expulsion de tous les ions W^{6+} à la surface du solide ce qui fait augmenter le nombre des sites acides de Bronsted. Après calcination à 800°C, la croissance de particules WO_3 a lieu et conduit une grande diminution du nombre des sites acides de Bronsted.

Pour notre part, les supports se sont avérés inactifs dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol à 120°C, ceci montre que les sites acides de Lewis sont inactifs dans cette réaction à cette température. L'inactivité de l'alumine dans la réaction de déshydratation des alcools, à basse température, a déjà été observée par Baertsch et al.

[20], qui n'observe qu'une faible activité à 130°C pour de l'alumine- γ dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol.

L'ajout du tungstène aux différents solides a permis de faire apparaître dans certains cas une activité déshydratante intéressante. Ceci va nous permettre de n'attribuer l'activité de nos solides qu'aux sites acides de Brønsted. Cette attribution est confortée par les résultats de Baertsch et al. [20] qui rapportent que la déshydratation du 2-butanol à 100°C sur des catalyseurs W/ZrO₂ a lieu sur des sites acides de Brønsted puisque les solides qui n'ont montré qu'une acidité de Lewis se sont avérés inactifs dans cette réaction.

✓ **Corrélation acidité-structure**

La corrélation entre les résultats de la caractérisation et de la réactivité nous a permis de faire l'attribution suivante :

- Les catalyseurs actifs présentent la formation de faibles proportions de trioxyde de tungstène ou ont des teneurs en tungstène proches de celles correspondant à la formation du trioxyde. Néanmoins, quand la proportion de trioxyde de tungstène est importante, l'activité s'annule. L'espèce active présentant une acidité est donc constituée de larges domaines de tungstène où celui-ci est dans un état de coordination octaédrique.
- Pour les solides supportés sur oxyde de titane, la calcination à 700°C semble créer une très forte interaction entre le tungstène et le support, ce qui conduirait à ce que le tungstène soit incorporé dans la matrice du support, ce fait se traduit par une inactivité des solides supportés sur TiO₂ calcinés à 700°C, quelque soit la teneur en tungstène.

✓ **Corrélation acidité – densité du tungstène en surface des solides :**

Nous avons essayé de corrélérer l'activité catalytique à la densité du tungstène à la surface du catalyseur. Sur la figure nous avons porté la conversion en isopropanol en fonction des densités du tungstène en surface déterminées pour une partie des catalyseurs étudiés.

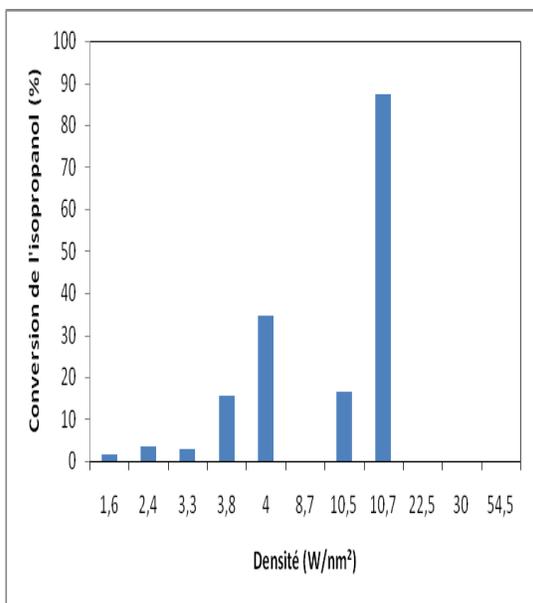


Figure IV.1 : Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction de la densité en tungstène.

<i>Solide</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Densité (W/nm²)</i>
10-W-AlOH-450	1,7	1,6
10W-AlOH-700	3,5	2,4
10-WZrOH-450	2,8	3,3
10W-TiOH-450	15,4	3,8
15-W-AlOH-700	34,6	4
1-WTiOH-700	0	8,7
10-WZrOH-700	16,2	10,5
15-WZrOH-700	87,2	10,7
5-WTiOH-700	0	22,5
10-WTiOH-700	0	30
10-WZrOH-850	0	54,5

Tableau IV.10 : Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction de la densité en tungstène.

Une bonne corrélation entre la densité en tungstène et l'activité catalytique déshydratante a été trouvée. Cette dernière passe par un maximum pour une densité en tungstène de 10,7 at-W/nm². La seule exception est observée pour le solide 10-WZrOH-700 qui pourrait être due au fait qu'une partie du tungstène est incorporée dans la matrice de la zircone et qu'elle est donc inaccessible.

L'activation des solides inactifs à 120°C à plus haute température pourrait indiquer que les sites acides de Lewis inactifs à basse température interviennent à ces températures.

III. ETUDE DE L'EFFET DE LA REDUCTION SOUS H₂

Les oxydes de tungstène supportés sont souvent utilisés sous atmosphère réductrice, nous avons donc voulu examiner l'effet d'une réduction préalable sur les propriétés catalytiques des solides. Pour cela, Une masse de 0.05g est traitée sous hydrogène à 350°C pendant 2 heures.

Le tableau IV.11 donne la comparaison des conversions et sélectivités obtenues sur des solides calcinés et traités sous azote et des solides réduits à 350°C.

III.1. Effet de la réduction de l'oxyde WO₃ sous H₂

Le tableau IV.11 regroupe les performances catalytiques du trioxyde de tungstène avant et après réduction à 160°C.

Tableau IV.11 : Les performances catalytiques de WO₃

Solide	Conversion (%)	S _{Propène} (%)	S _{éther} (%)	S _{acétone} (%)
WO ₃ non réduit	1.5	100	0	0
WO ₃ réduit	15.8	73.3	26.7	0

- L'activité du trioxyde de tungstène reste nulle à 120°C même après réduction.
- A plus haute température, la réduction améliore l'activité du solide WO₃ notamment à 160°C où la conversion de l'isopropanol atteint 16%.
- L'acétone ne se forma pas après la réduction du solide.
- Le propène est formé majoritairement et est accompagné par la formation d'éther diisopropylique contrairement au solide non réduit.

III.2. EFFET DE LA REDUCTION SUR L'ACTIVITE DES SOLIDES SUPPORTES

Les courbes IV.2, IV.3 et IV.4 représentent l'évolution de la conversion de l'isopropanol après la réduction des solides en fonction de la température de la réaction. Les tableaux IV.12 –IV.14 comparent les performances catalytiques des solides avant et après réduction pour une température de réaction de 160°C.

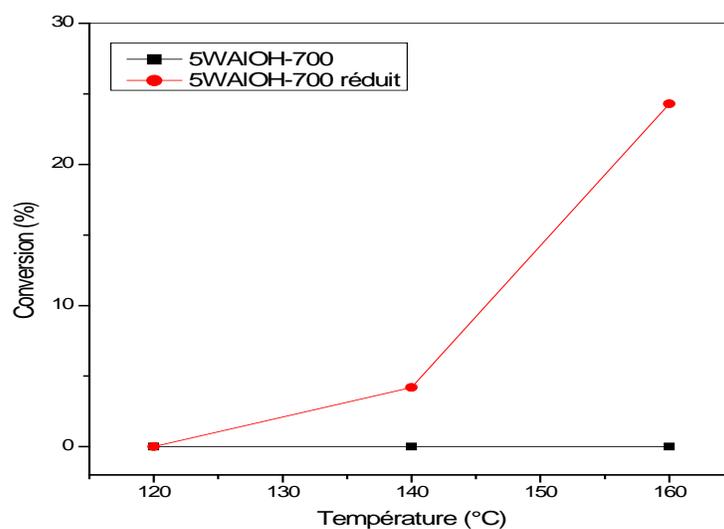


Figure IV.2 : évolution de la conversion de l’isopropanol après réduction du solide 5WAIOH-700 en fonction de la température de la réaction

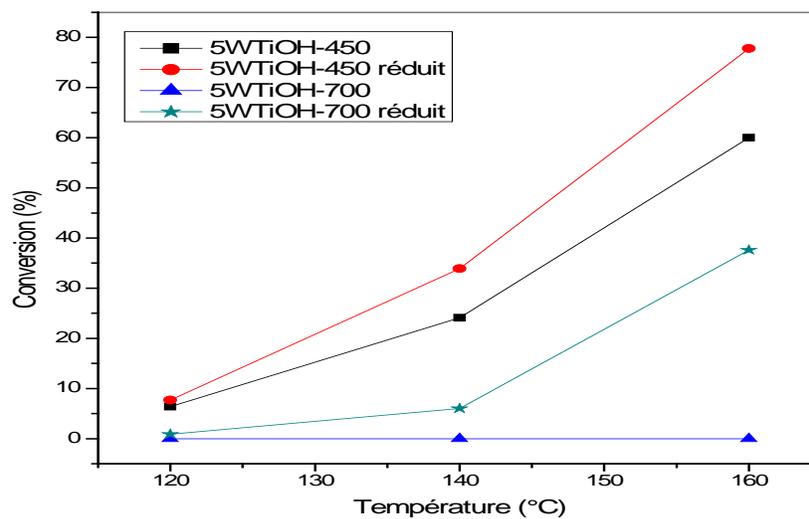


Figure IV.3 : évolution de la conversion de l’isopropanol après réduction des solides 5WTiOH en fonction de la température de la réaction

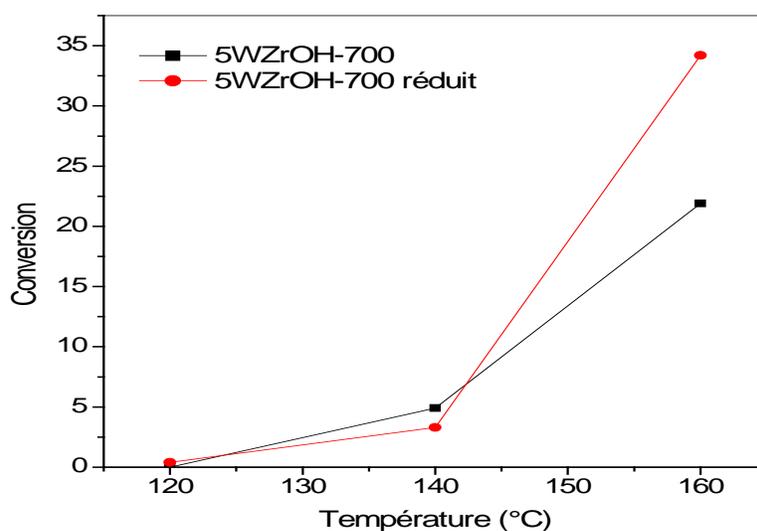


Figure IV.4 : évolution de la conversion de l'isopropanol après réduction du solide 5WZrOH-700 en fonction de la température de la réaction

Tableau IV.12 : Evolution des performances catalytiques du solide 5WAlOH-700 après réduction à la température de réaction de 160°C

Solide	Conversion (%)	S _{Propène} (%)	S _{éther} (%)	S _{acétone} (%)
5WAlOH-700	0	-	-	-
5WAlOH-700 réduit	24.3	93.9	5.1	0

Tableau IV. 13: Evolution des performances catalytiques des solides 5WTiOH après réduction à la température de réaction de 160°C

Solide	Conversion (%)	S _{Propène} (%)	S _{éther} (%)	S _{acétone} (%)
5WTiOH-450	40	100	0	0
5WTiOH-450 réduit	77.8	100	0	0
5WTiOH-700	0	-	-	-
5WTiOH-700 réduit	37.6	95	5	0

Tableau IV.14 : Evolution des performances catalytiques du solide 5WZrOH-700 après réduction à la température de réaction de 160°C

Solide	Conversion (%)	S _{Propène} (%)	S _{éther} (%)	S _{acétone} (%)
5WZrOH-700	21.9	100	0	0
5WZrOH-700 réduit	34.2	96.5	3.5	0

- Pour une température de réaction de 120°C, la réactivité des solides n'est pas modifiée par une réduction sous hydrogène à 350°C.
- De façon générale, pour des températures supérieures à 120°C, la réduction améliore la conversion de l'isopropanol, cette amélioration est d'autant plus importante que la température de la réaction est élevée.
- Le propène est toujours le produit majoritaire de la décomposition de l'isopropanol, néanmoins la réduction provoque une légère diminution de la sélectivité en propène au profit de celle du diisopropyléther.
- L'acétone ne figure pas parmi les produits de la réaction même après réduction des solides.

Discussion

La réduction des solides à base de tungstène à des températures <500°C conduit à la formation d'ions W⁵⁺ [21]. Ces ions sont coordinativement insaturés et peuvent constituer des sites acides de Lewis ou de Bronsted [8] dans le cas où ils se lient à des groupements hydroxyles.

Dans le cas du présent travail, aucune activité n'est observée à 120°C pour les solides réduits, ce qui semble indiquer que les sites acides de Bronsted ne se forment pas sur ces solides après réduction à 350°C. Cependant la conversion de l'isopropanol s'améliore nettement après réduction pour des températures supérieures à 120°C, cette amélioration est consistante avec l'apparition de sites insaturés pouvant jouer le rôle de sites acides de Lewis.

La sélectivité en propène légèrement plus faible pour les solides pourrait indiquer, comme stipulé par Lahousse et al. [22], que les sites acides sur les solides réduits sont de moindre force que les sites acides sur les solides bruts.

Conclusion

Il résulte de cette étude de la réactivité des solides préparés :

- ☞ L'activité des solides préparés dépend de différents paramètres : la nature du support, la teneur, la température de calcination, la température de la réaction ainsi que du prétraitement.
- ☞ Pour les solides W-Al et WZr, les solides ne sont actifs à 120°C que pour des teneurs $\geq 10\%$, tandis que les solides WTi sont actifs même pour une teneur de 1%.
- ☞ A teneur égale et pour un même support, l'élévation de la température de calcination se traduit différemment selon les supports. Dans le cas de l'alumine et de la zircone, la calcination à 700°C améliore l'activité des solides ; tandis que pour l'oxyde de titane, elle conduit à la suppression de l'activité catalytique à 120°C.
- ☞ Pour une température de calcination de 450°C et à teneur égale, les solides supportés sur oxyde de titane présentent les meilleures acidités de surface. Pour une température de calcination de 700°C et à teneur égale, les solides supportés sur zircone sont les acides.
- ☞ Les différents résultats ont permis de relier l'activité à la présence de larges domaines de tungstène où celui-ci est dans un état de coordination octaédrique.
- ☞ Une bonne corrélation entre la densité en tungstène et l'activité catalytique déshydratante a été trouvée. L'activité passe par un maximum pour une densité en tungstène de 10.7 atomes-W/nm².
- ☞ Après réduction, les solides développent notamment une acidité de Lewis.

Références Bibliographiques

- 1- A. Gervasini and A. Auroux, *J. Catal.* 131 (1991) 190.
- 2- Haffad D., Chambellan A., Lavalley J.C., *J. Mol. Catal. A*, 168, 153, (2001).
- 3- C.Martin , G.Solana, P.Malet, V.Rives, *Catal.Today* 78(2003)365.
- 4- C. Morterra, G.Ghiotti, E. Garrone, E. Fiscaro, *J.C.S. Faraday*, 76 (1980)2102.
- 5-
- 6- I.E. Wachs, T. Kim and E.I. Ross *Catal.Today* 116 (2006) 162.
- 7- A.M. Turek, E. DeCanio, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 96 (1992)5000
- 8- D.G.Barton, M.Shtein, R.D.Wilson, S.L.Soled, E.Iglesia, *J.Phys.Chem.B* 103 (1999) 630.
- 9- L. Lietti, J.L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, *Catal. Today*, 29 (1996)143.
- 10- A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramirez, G. Busca, *Langmuir* 14 (1998) 630–639.
- 11- A. Gutierrez-Alejandre, P. Castillo, J. Ramirez, G. Ramis, G. Busca, *Appl.Catal. A: Gen.* 216 (2001) 181–194.
- 12- F. Hilbrig, H.E. Goebel, H. Knoezinger, H. Schmelz, B. Lengeier, *J. Phys.Chem.* 95 (1991) 6973–6978.
- 13- K. K. Akurati , A. Vital, J-P Dellemann, K. Michalowa, T. Graule, D. Ferri, A. Baiker *Appl. Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 53.
- 14- S. L. Soled, G. B. McVicker, L. L. Murrell, L. G. Sherman, N. C. Dispenziere Jr., S. L. Hsu, D. Waldman *J. Catal.* 111 (1988)286.
- 15- I.Rodriguez-Ramos, A.Guerrero-Riuz, N.Homs, P.Ramirez de la piscine and J.L.G.Fierro, *J. Mol. Catal. A:Chemical* 95(1995)147
- 16- H. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1259.
- 17- S.L. Soled, N. Dispenziere and R. Saleh in “progress in catalysis” (K.J. Smith and E.C. Sanford, Eds), p77, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- 18- K.M. Parida , P.K. Pattayak, P. Mohapatra ,*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 35.
- 19- A. Cortés-Jàcome, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, J. Navarrete, P. Toribio, J.A. Toledo *Appl. Catal. A: General* 318 (2007) 178.
- 20- C. D. Baertsch, K.T. Komala, Y. Chua and E. Iglesia, *J. Catal.* 205 (2002) 44.
- 21- S. Vaudagna, R. Comelli and N. Figoli *Appl.Cat.* 164 (1997)265.

- 22- Lahousse C., Aboulayt A., Maugé F., Bachelier J. et Lavalley J.C., *J. Mol. Catal.*, 84 (1993) 283.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié trois séries de catalyseurs : (i) des catalyseurs à base de tungstène supporté sur oxyde de zirconium, (ii) des catalyseurs à base de tungstène supporté sur oxyde d'aluminium et (iii) des catalyseurs à base de tungstène supporté sur oxyde de titane, et nous les avons testés dans une réaction modèle constituant une réaction test pour l'acidité des catalyseurs qu'est la déshydratation de l'isopropanol..

Les catalyseurs élaborés ont été préparés par la méthode d'imprégnation de l'oxyde et de l'hydroxyde correspondant au support et calcinés à différentes températures : (450, 700, 850°C). Ils ont été caractérisés par différentes techniques physico- chimiques d'analyse : la diffraction des rayons X (DRX) ; la méthode BET ; la réduction en température programmée (TPR) ; leur activité catalytique a été testée dans la réaction de la déshydratation de l'isopropanol à la pression atmosphérique. Le comportement catalytique des solides a été examiné en fonction de la teneur en tungstène, de la température de calcination et de réaction et de la méthode de préparation.

- La mesure des aires BET a montré que l'introduction du tungstène sur les hydroxydes fait augmenter la surface de ces derniers, en effet, les surfaces des catalyseurs imprégnés sur les hydroxydes sont supérieures à la surface de l'hydroxyde seul. L'élévation de la température de calcination conduit à des surfaces spécifiques plus faibles et des densités en tungstène plus grandes.
- Il a été également montré, par DRX, que le trioxyde de tungstène WO_3 n'est détecté que dans le cas des catalyseurs correspondant à des densités en tungstène supérieures à 10 atomes-W/nm². A faible densité en tungstène, seules des espèces WO_x , isolées, en forte interaction avec le support sont présentes à la surface ; à densité intermédiaire, des espèces polytungstates (clusters de WO_x ,) se forment ; à très forte densité, le trioxyde de tungstène peut être détecté.

- Les analyses TPR ont mis en évidence une meilleure réductibilité des catalyseurs WZr et WTi comparés aux catalyseurs WAl qui n'a pas montré une réduction. Ceci a permis de conclure que le tungstène est présent sous la forme d'espèces monotungstates tétraédriques sur la surface de ce solide.
- Les catalyseurs testés dans la réaction de décomposition de l'isopropanol ont montré divers comportements avant et après réaction. Ceux qui se sont avérés actifs ont manifesté des propriétés acides pures. Les catalyseurs les plus acides sont le 15-WTiOH-450 et le 15-WZrOH-700.
- Les solides présentant des densités trop faibles ou trop élevés ne possèdent aucune acidité de surface, ceci nous a amené à penser que les espèces responsables de l'apparition d'une acidité de surface sont des espèces polytungstates. L'étude de la réactivité des solides à différentes températures de réaction montre que des sites différents interviennent à plus haute température, nous avons attribué l'activité aux sites acides de Bronsted à basse température et aux sites acides de Lewis à plus haute température.
- La réduction provoque une activation des solides en développant notamment des sites acides de Lewis